

熔体快淬 $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ 合金的 结构和磁性*

唐少龙 曹庆琪 王敦辉 章建荣 张世远 都有为

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1999 年 6 月 10 日收到; 1999 年 9 月 6 日收到修改稿)

通过熔体快淬方法获得 $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ 合金条带, 经过 X 射线衍射、差示扫描量热计和磁性测量对其结构、磁性和热稳定性进行了研究. 发现当 Co 的含量 x 大于 0.2 时才可能获得 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 立方 Laves 相化合物. 对 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金, 在快淬速度为 30 m/s 时, 条带由 $\text{Pr}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$, $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 和富稀土相组成; 在速度为 40 m/s 时, 获得了几乎单相的 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 化合物, 其居里温度为 305 °C; 在速度为 45 m/s 时, 除了 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 化合物外, 还存在少量的非晶相. $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 化合物在 770 °C 以上发生分解. 用 40 m/s 快淬纳米晶粉胶粘磁体有大的磁致伸缩系数 ($\lambda_{//} - \lambda_{\perp} = 140 \times 10^{-6}$) 和高的硬磁性能 ($H_c = 398 \text{ kA/m}$).

PACC: 7580; 7560G; 7550B

1 引 言

稀土-铁 (RFe_2) 立方相材料在室温下具有高的磁致伸缩性能, 特别是 TbFe_2 化合物在室温下磁致伸缩系数高达 2400×10^{-6} . $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 合金已商品化, 其牌号为 Tefenol-D, 由于其具有高的磁致伸缩性能, 因此得到了广泛的应用. 在 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 合金中, Tb 离子对大的磁致伸缩系数起了很大的作用. 但是由于这类合金大量使用了资源贫乏、价格昂贵的重稀土元素, 因此应用受到一定限制. 按照 Stevens 计算结果^[1], Pr 离子比 Tb 离子有更大的磁晶各向异性常数和磁致伸缩系数. 近期 Zhao 等^[2]采用高压合成了 PrFe_2 化合物, 在有大量不纯相存在时, 室温下的磁致伸缩系数仍高达 1060×10^{-6} , 预计单相的 PrFe_2 化合物会有更大的磁致伸缩系数. 但是 PrFe_2 化合物在常压下不能合成, 即使在高压下也难以合成单相的 PrFe_2 化合物^[2]. 近几年来, 科研工作者研究了含 Pr 的 Laves 相化合物的磁致伸缩性能, 主要是通过用稀土 Tb, Dy 和 Ce 替代 Pr^[1,3,4], 以稳定含 Pr 的 Laves 相化合物, 但这些结果表明 Pr 的替代量超过 50% 甚至 80% 时才能获得较好的单相. 最近, Guo 等^[5]用 Co 替代部分 Fe, 研究了这种含 Pr 的 Laves 相化合物的结构和磁致伸缩性能. 发现 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6})_{1.9}$ 合金熔炼退火后主相是 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ Laves 相化合物, 同时含有约 20% 的 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_3$ 不纯相, 但这一合金在室温和 796 kA/m 的外磁场下仍表现

* 国家攀登计划(纳米材料科学)(批准号: NMS-07)和国家博士后科研基金资助的课题.

出大的磁致伸缩性能($\lambda_{//} - \lambda_{\perp} = 800 \times 10^{-6}$). 因此, 我们预计如果能获得 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6})_2$ 单相或者含 Co 量更低的 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ Laves 单相化合物, 有可能进一步提高磁致伸缩性能, 制备出价格便宜的 Pr 系巨磁致伸缩材料. 熔体快淬方法已被广泛用于合成一些亚稳相, 特别是一些金属化合物的纳米晶或非晶相. 近年来, 许多研究结果^[6,7]也表明适当控制稀土-铁 Laves 相化合物的微结构可以改善其软磁性能, 提高低磁场下的磁致伸缩系数. 本文通过熔体快淬方法研究了 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 立方 Laves 相化合物的形成条件, 并对快淬获得纳米晶的结构和磁性进行了研究.

2 实验方法

$\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ 合金样品 ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) 在磁控电弧炉高纯氩气氛中熔炼而成. 元素 Pr 和 Co 的纯度为 99.9%, Fe 为 99.8%. 为了弥补 Pr 在熔炼和快淬过程中的氧化损失, 配料时多加 4wt%. 快淬在氩气保护下高频加热单辊快淬炉内进行, 轮表面线速度在 20—45 m/s 的范围内可调. 2—3 g 左右的熔炼合金放入直径为 10 mm 的石英管中, 熔化后通过直径为 0.8mm 左右的小孔喷出, 获得快淬薄带.

用 Rigaku D/max- γC 型转靶 X 射线衍射仪分析相的组成和相结构. 采用差示扫描量热计(DSC)确定相的稳定性. 样品的磁学性能采用振动样品磁强计(VSM)进行测定, 最大磁场为 1194 kA/m. 样品的磁致伸缩系数采用静态应变计测量, 最大磁场为 637 kA/m.

3 实验结果及讨论

3.1 相结构和稳定性

图 1 是 $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ 系列合金以 45 m/s 快淬样品的 X 射线衍射(XRD)谱. XRD 谱分析表明, 当 $x \leq 0.2$ 时, 快淬条带由 $\text{Pr}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 、非晶相和高稀土(或稀土氧化物)相组成. 当 $x = 0.4$ 和 $x = 0.6$ 时, 快淬条带由 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 和少量的非晶相组成, 热磁曲线分析也证实两相共存. 从以上结果可以看出, 要获得 1:2 相化合物, Co 含量 x 需大于 0.2. 由于 PrCo_2 化合物容易成相, 所以我们更关心在较低 Co 含量($x = 0.4$)处合成 1:2 相化合物. $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金在不同快淬速度下的 XRD 谱如图 2 所示. 在快淬速度为 40 m/s 时, 快淬条带基本上为立方结构的 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 单相组织, 晶格常数 $a = 0.742$ nm. 另外从图 2 可以看出 1:2 相 XRD 峰明显宽化, 表明 1:2 相为细小的纳米晶结构. 提高快淬速度为 45 m/s, 有部分非晶相形成; 降低快淬速度到 30 m/s, 除 1:2 相外还有大量的 $\text{Pr}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 相形成. Guo 等^[5]研究发现, 在 $\text{Dy}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2$ 合金中, 当 $x > 0.4$ 以后基体为 $(\text{Dy}, \text{Pr})\text{Fe}_3$ 相, 当用 Co 替代 Fe 时, $(\text{Dy}, \text{Pr})\text{Fe}_3$ 相减少, 只有当 Co 的替代量为 60% 时, 基体才为 1:2 相. 在 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6})_{1.9}$ 合金中, 文献[5]的实验结果表明 1:2 相为基体, 但仍有约 20% 的杂相存在. 另外, 我们将电弧熔炼的 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 样品在不同温度退火, 也未能合成 1:2 相化合物. 从我们的快淬结果可以看出, 采用快淬方法能够获得铸态样品退火难以获得的含 Co 量低的 Pr 系 1:2 单相化合物.

为了确定 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 相稳定存在的温度范围, 对其进行了 DSC 分析, 结果如图 3 所示, 在 450 和 620 $^{\circ}\text{C}$ 分别有两个小的放热峰, 可能对应纳米晶的长大和极少量非晶相的晶化. 在 770 和 780 $^{\circ}\text{C}$ 左右分别有两个大的吸热峰. 可以肯定, 当温度高于 770 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 相化合物发生分解, 分解已被 XRD 和热磁分析证实. 这一温度远远高于 Zhao 等^[2]报道 PrFe_2 相的稳定温度(低于 360 $^{\circ}\text{C}$).

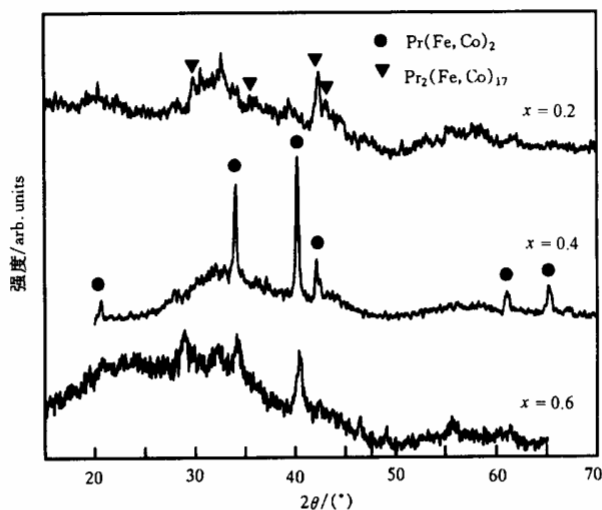


图 1 $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ 合金的 X 射线衍射谱

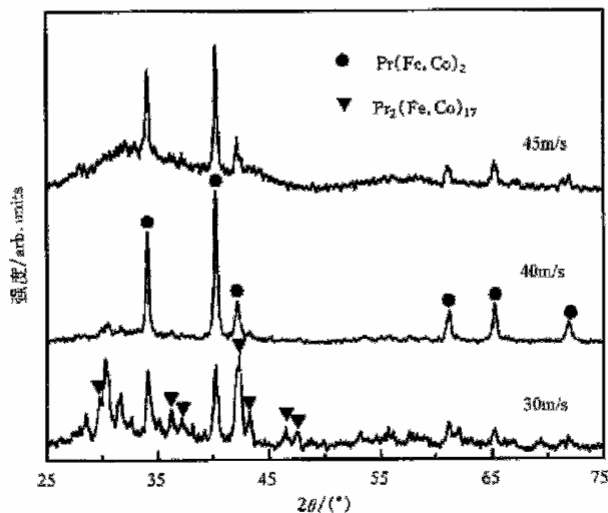


图 2 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金在不同快淬速度时的 X 射线衍射谱

3.2 磁学性能

图 4 为 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金 40 m/s 快淬条带的热磁分析曲线. 加热和冷却时的外加

磁场为 159 kA/m. 升温过程中, 样品的磁矩在低温时随温度升高而增加, 可能与 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 纳米晶大的各向异性和高的矫顽力(见图 5)有关. $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 化合物居里温度 $T_C = 305\text{ }^\circ\text{C}$, 这比高压合成的 PrFe_2 相化合物的居里温度($227\text{ }^\circ\text{C}$)^[2] 约高 $80\text{ }^\circ\text{C}$. 在稀土-铁 1:2 相化合物中, 居里温度主要取决于 Fe-Fe 亚晶格的交换作用的强弱, 而原子间的相互作用与原子间的距离密切相关, $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 化合物的晶格常数 $a = 0.742\text{ nm}$, 比 PrFe_2 的 $a = 0.732\text{ nm}$ ^[2] 大, 原子间距的差异导致居里温度的不同.

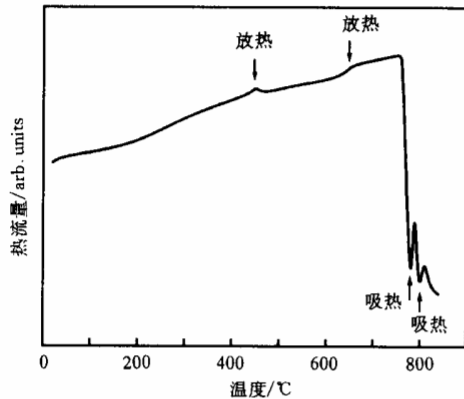


图 3 以 40 m/s 快淬的 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金的 DSC 曲线 加热速度为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

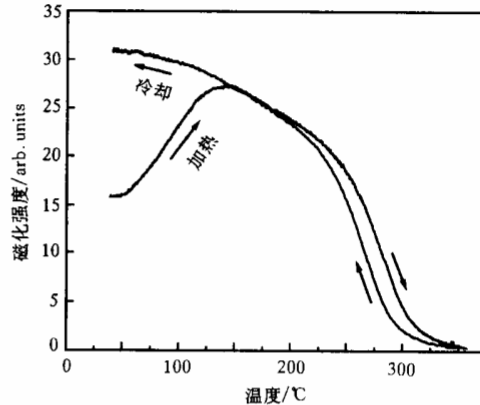


图 4 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金的热磁分析曲线 外加磁场为 159 kA/m, 加热和冷却速度均为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

图 5 是 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金在不同快淬速度下样品在室温下的起始磁化曲线和磁滞回线. 30 m/s 快淬的样品存在大量的 2:17 相和富稀土相, 矫顽力很低. 45 m/s 快淬条带由于存在少量的非晶相, 矫顽力和磁化强度都略有降低. 对 40 m/s 快淬的样品, 其矫顽力高达 398 kA/m . 由起始磁化曲线可以看出, 没有明显的跳跃, 表明样品的内禀矫顽力为反相畴形核机制而非钉扎机制. 在立方结构中, 我们尚未见报道有如此大的矫顽力. 近期, Pinkerton^[8] 在对纳米晶 SmFe_2 /金属复合材料的磁致伸缩研究中, 也发现快淬晶化纳米晶的 SmFe_2 条带的矫顽力为 191 kA/m , 如果将 50% 体积分数的纳米晶 SmFe_2 与 50% 的纯 Al 粉热压成块, 其矫顽力可达 239 kA/m . 在 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 立方 Laves 相纳米晶体中有大的矫顽力, 这可能与稀土-铁 Laves 相具有大的磁晶各向异性以及晶粒大小接近其单畴颗粒尺寸有关.

图 6 为 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金以 40 m/s 快淬时室温下磁致伸缩与磁场的关系曲线. 将合金条带研成粉末, 并使用少量的树脂胶在 50 MPa 下压制直径为 10 mm 、厚度为 3 mm 的薄片样品. 磁致伸缩测量在静态应变计上进行. 由图 6 可见, 在 637 kA/m 的磁场下, 磁致伸缩系数 $\lambda_{//} - \lambda_{\perp} = 140 \times 10^{-6}$. 这一值不是很高, 主要与制成的薄片样品低的致密度有关. 如果采用热压进一步提高致密度, 预计可大大提高磁致伸缩性能. 另外, 由于 TbFe_2 磁致伸缩系数与 PrFe_2 相同, 磁晶各向异性符号相反, 可通过少量的 Tb 替代 Pr 降低 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 化合物的各向异性. 这有望发展高 Pr 含量的磁致伸缩材料.

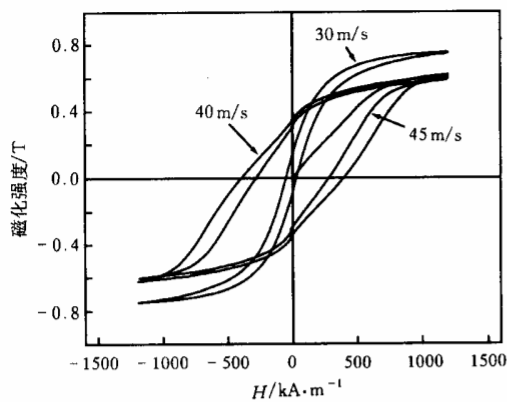


图 5 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金在不同快淬速度下的磁滞回线

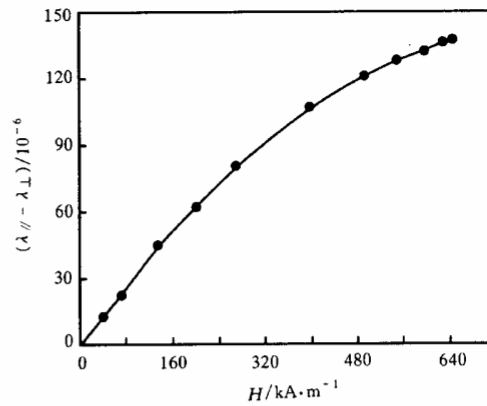


图 6 以 40 m/s 快淬的 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金的磁致伸缩与磁场的关系曲线

4 结 论

在 $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ 熔体快淬合金中, 当 Co 的含量 $x > 0.2$ 时, 才可获得 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ Laves 相化合物. 对 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 合金, 在快淬速度为 40 m/s 时, 获得了几乎单相的 $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ 化合物, 其居里温度为 305 ℃, 可在 770 ℃ 以下温度稳定存在. 用 40 m/s 快淬纳米晶粉胶粘磁体有较大的磁致伸缩系数 ($\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp} = 140 \times 10^{-6}$) 同时有高的硬磁性能 ($H_c = 398 \text{ kA/m}$). 本文的工作合成了高铁含量的 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 系单相化合物, 从而有望发展磁致伸缩系数大、价格便宜的 Pr 系或高 Pr 含量的稀土磁致伸缩材料.

- [1] A. E. Clark, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, ed. E. P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1980), p. 531.
- [2] X. G. Zhao, J. Y. Li, S. Q. Ji, K. C. Jia, *J. Alloys and Compounds*, **258**(1997), 39.
- [3] B. W. Wang, S. L. Tang, X. M. Jin, L. Z. Chang, K. Y. He, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3429.
- [4] C. C. Tang, J. Du, Y. X. Li, F. W. Wang, G. H. Wu, W. S. Zhan, J. P. Qu, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998), 691.
- [5] Z. J. Guo, B. W. Wang, Z. D. Zhang, X. G. Zhao, X. M. Jin, W. Liu, Q. F. Xiao, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(1997), 2836.
- [6] S. H. Lim, T. H. Noh, I. K. Kong, S. R. Kim, S. R. Lee, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 7021.
- [7] S. H. Lim, S. R. Kim, H. J. Kim, *IEEE Trans. Magn.*, **31**(1995), 3397.
- [8] F. E. Pinkerton, T. W. Capehart, J. F. Herbst, E. G. Brewer, C. B. Murphy, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 2601.

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF MELT-SPUN $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ ALLOYS*

TANG SHAO-LONG CAO QING-QI WANG DUN-HUI ZHANG JIAN-RONG
ZHANG SHI-YUAN DU YOU-WEI

(Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 6 September 1999)

ABSTRACT

$\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ ribbons have been prepared by melt-spinning method. Their structure, magnetic properties and thermal stability are investigated. It is found that $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ cubic Laves phase can form only when $x \geq 0.2$ at wheel speed of 45 m/s. For $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ alloy, at wheel speed of 30 m/s, the ribbon consists of a mixture of $\text{Pr}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$, $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ and rare earth-rich phase. Almost $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ nanocrystalline single phase with a Curie temperature of 305 °C is obtained at wheel speed of 40 m/s. Except $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ compound a small amount of amorphous phase is observed at wheel speed up to 45 m/s. $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ compound becomes unstable above 770 °C. The resin-bonded $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_2$ nanocrystalline compound which is obtained at wheel speed of 40 m/s combines high magnetostriction ($\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp} = 140 \times 10^{-6}$), with significant magnetic coercivity, $iH_c = 398$ kA/m.

PACC: 7580; 7560G; 7550B

* Project supported by the National "Climbing" Program for Nano-Material Science of China (Grant No. NMS-07) and the China National Science Foundation of Postdoctorate Research.