

纳米晶复合 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 永磁材料磁性的研究*

庞利佳^{1)†} 孙光飞¹⁾ 陈菊芳¹⁾ 强文江¹⁾ 张锦标²⁾ 黎文安²⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) 广东省新会市宇宏科技有限责任公司, 广东 529100)

(2005 年 11 月 17 日收到, 2005 年 12 月 21 日收到修改稿)

采用熔体快淬的方法制备 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶复合永磁材料. 使用振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的室温磁性能. 实验合金成分为 $(\text{Pr}_x\text{Fe}_{94.3-x}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_1$ (其中 $x = 8.2, 8.6, 9.0, 9.4, 9.8, 10.2, 10.6, 11.0, 11.4$ (原子分数, %)). 系统地研究了辊速及合金成分对快淬带磁性能的影响, 当 Pr 原子分数由 8.2%—11.4% 变化时, 矫顽力 H_{ci} 升高, 但剩余磁极化强度 J_r 却降低了, 这是导致最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 下降的原因. 当 $x = 8.2$ (%) 时, 尽管样品的 H_{ci} 较低, 但高的 J_r 使 $(BH)_{\max}$ 的值达到很高, 在辊速为 25m/s 时得到最佳磁性能为: $J_r = 1.37\text{T}$, $H_{ci} = 501.19\text{kA/m}$ ($BH)_{\max} = 227.93\text{kJ/m}^3$. 同时发现垂直带面方向的 J_r 和 $(BH)_{\max}$ 远高于平行带面方向.

关键词: 纳米复合永磁材料, 熔体快淬, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$, 磁性

PACC: 7550B, 6146

1. 引言

在过去 20 多年的时间里, 人们已经对 Nd-Fe-B 永磁材料进行了大量的研究. 现在, 在永磁材料市场上 Nd-Fe-B 材料占有着重要的地位. 然而对于与 Nd-Fe-B 结构和性能相似的 Pr-Fe-B 永磁材料的系统研究却较少. Pr 基纳米晶复合永磁材料, 除了具有 Nd 基纳米晶复合永磁材料稀土含量低、剩磁比和理论磁能积高、稳定性好等特点之外, 由于 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的磁晶各向异性场比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 高这一本征特性^[1,2], 所以其内禀矫顽力、最大磁能积都应高于 Nd 基纳米晶复合永磁材料, 这使 Pr 基永磁材料引起了国内外的广泛关注^[3,4].

在 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 型纳米晶复合永磁材料中, 具有纳米尺寸的硬磁相 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 提供高矫顽力, 软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 提供高饱和磁化强度, 二者发生强烈的交换耦合使剩磁增强 (剩磁比 $M_r/M_s > 0.5$)^[5-8], 从而可以得到优异的磁性能. 目前报道的纳米晶复合永磁材料的最佳磁性能为 $(BH)_{\max} = 193.47\text{kJ/m}^3$ ^[9], 这与微磁学计算的各向同性纳米复合永磁合金的最大磁能积可达 800kJ/m^3 相差很多^[10].

因此, 本文系统的研究了快淬速度、合金成分对 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶复合永磁材料磁性能和显微组织的影响, 并获得了目前为止具有最佳磁性能的纳米晶复合永磁快淬带.

2. 实验方法

实验合金成分为 $(\text{Pr}_x\text{Fe}_{94.3-x}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_1$ (其中 $x = 8.2, 8.6, 9.0, 9.4, 9.8, 10.2, 10.6, 11.0, 11.4$ (原子分数, %)). 按所需成分准备 Pr, Fe, Zr 和 Fe-B 合金, 在氩气保护下于中频真空感应炉中熔炼制备母合金锭. 利用单辊熔体快淬法制取合金薄带, 铜辊表面线速度为 10—26m/s, 喷嘴口径 0.6mm, 喷嘴距铜辊距离 1.5mm, 熔融金属所受氩气压力 10^5Pa . 使用 LDJ9600 振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的室温磁性能, 外加最大磁场为 2T.

3. 结果与讨论

3.1. 快淬速度对快淬带磁性能的影响

图 1 示出 $(\text{Pr}_{11.4}\text{Fe}_{82.9}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_1$ 成分合金快淬带

* 国家高技术研究发展计划 (863) 批准号 2002AA302602 和北京市自然科学基金 (批准号 2032011) 资助的课题.

† E-mail: panglijia@sina.com.cn

磁性能随快淬速度的变化曲线. 最佳磁性能是在淬速为 21m/s 时得到的, 其剩余磁极化强度、矫顽力和最大磁能积分别为 0.88T, 1023.76kA/m 和 130.43 kJ/m³. 在其他的辊速时, 可能由于有更多的非晶存在或晶粒粗化, 使得磁性能较低.

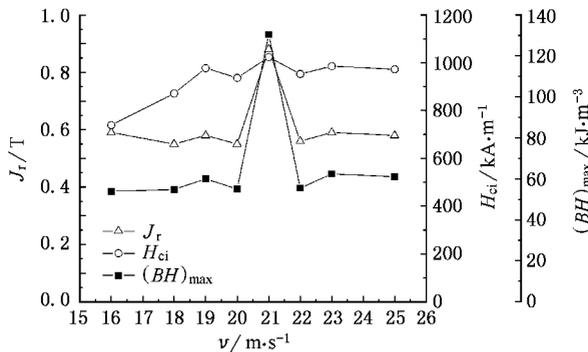


图 1 $(\text{Pr}_{11.4}\text{Fe}_{82.9}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_1$ 成分合金磁性能随快淬速度的变化关系

图 2 为 $x = 11.4$ 成分合金在淬速为 16m/s, 21m/s 和 25m/s 时所得快淬带的磁滞回线. 磁滞回线可以明显的反映出快淬条件对磁性能的影响. 可以看到, 与 21m/s 和 25m/s 样品的磁滞回线相比, 淬速为 16m/s 样品的磁滞回线方形度较差, 出现了台阶, 表现出两个铁磁性相混合体的磁滞回线特征, 这可能是由于淬速较低, 晶粒尺寸过大, 导致软、硬磁相间失耦造成的. 而 25m/s 样品的磁滞回线虽然没有塌陷, 但剩磁较低. 21m/s 样品具有较高的矫顽力, 剩磁虽然比 $(\text{Pr}_{11.4}\text{Fe}_{82.9}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_1$ 成分合金中其他淬速的样品高, 但绝对数值并不是很大, 使得最大磁能积仍然没有达到较高的水平.

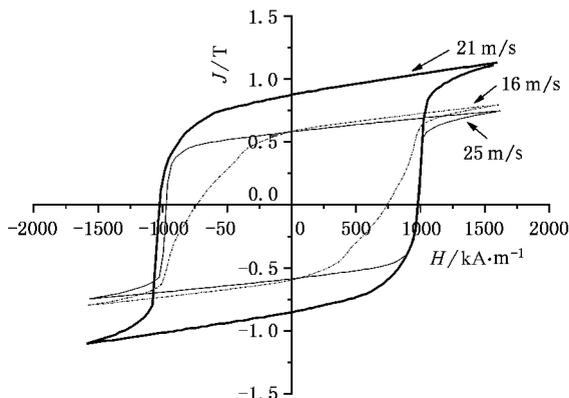


图 2 $(\text{Pr}_{11.4}\text{Fe}_{82.9}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_1$ 成分合金淬速为 16m/s, 21m/s 和 25m/s 快淬带的磁滞回线

3.2. 合金成分对快淬带磁性能的影响

表 1 列出所有实验成分合金快淬带的最佳淬速及相应的磁性能. 饱和磁极化强度 J_s 、剩余磁极化强度 J_r 、内禀矫顽力 H_{ci} 、最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 和剩磁比 J_r/J_s . 各成分快淬带的最佳性能随 Pr 原子分数的变化曲线如图 3 所示. 不同成分样品的最佳淬速均出现在 20—25m/s 之间, 淬速低于这个区间时, 可能会导致晶粒粗化, 而淬速高于这个区间时, 则会生成较多的非晶, 这两种情况都会使磁性能恶化. $(\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_1$ 成分样品的最佳磁性能出现在淬速为 25m/s 时, 剩磁、矫顽力和最大磁能积分别为 1.37T, 501.19kA/m 和 227.93kJ/m³, 文献[9]中所报道的最好磁性能为 $(BH)_{\max} = 193.47\text{kJ/m}^3$, 是在成分为 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 的快淬带中得到的, 这比我们的合金成分含有更多的稀土元素及 Co. 各淬带最佳磁性能与合金成分的规律非常明显, 即剩余磁极化强度和最大磁能积随着 Pr 原子分数的升高而降低, 矫顽力则与它们相反.

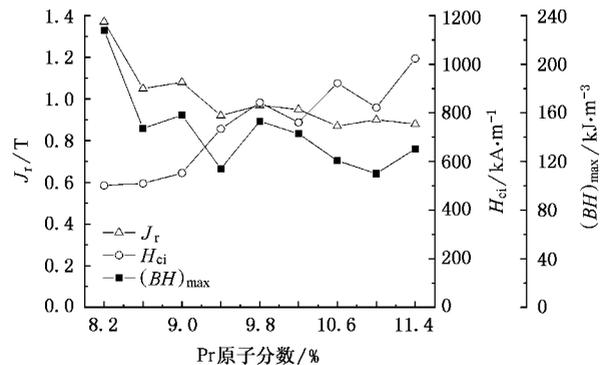


图 3 快淬带最佳淬速的磁性能随合金 Pr 原子分数的变化关系

图 4 为 $x = 8.2, 9.8$ 和 11.4 三种成分合金最佳淬速快淬带的磁滞回线. 图示的三种样品中, $x = 11.4$ 成分样品有最高矫顽力, $x = 8.2$ 成分样品有最高的剩余磁极化强度, 并且其最大磁能积远远大于其他两个成分样品. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 型纳米晶复合永磁材料是由硬磁相 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 提供高的矫顽力, 软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 提供高的饱和磁极化强度, 二者之间发生交换耦合而得到优异的永磁性能的. 随着 Pr 原子分数的升高(或 Fe 原子分数的降低), 样品中 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的体积百分含量增加, $\alpha\text{-Fe}$ 相的体积百分含量减少, 这就会导致材料矫顽力的升高和饱和磁极化强度的偏低. 在各成分最佳淬速样品的剩磁比均能达到

0.77 左右的条件下, 高的饱和磁极化强度必然导致高的剩余磁极化强度. 由最大磁能积随样品成分的变化曲线可以看出, 在 Pr 原子分数大于 9.4% 以后, 样品矫顽力虽然很高, 但最大磁能积仍然与剩余磁极化强度一起降低, 这表明当材料的矫顽力达到一定值以后, 剩余磁极化强度就成为影响最大磁能积

的主要因素. Mendoza 等人^[11]对成分为 $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ ($x = 6\%—10\%$) 的熔体快淬带的磁性能进行了研究, 发现随 Pr 原子分数的提高, 剩磁略有降低, 矫顽力升高了几百千安每米. 他们认为矫顽力的升高是得到高最大磁能积的原因, 这与我们的分析结果不同.

表 1 ($\text{Pr}_x\text{Fe}_{94.3-x}\text{B}_{5.7}$)_{0.99}\text{Zr}_1 成分合金最佳淬速快淬带的磁性能}

Pr 原子分数/%	最佳淬速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	J_s/T	J_r/T	$H_{ci}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	$(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	J_r/J_s
8.2	25	1.75	1.37	501.19	227.93	0.79
8.6	21	1.37	1.05	509.77	147.10	0.77
9.0	20	1.38	1.08	552.11	158.12	0.78
9.4	25	1.22	0.92	734.26	114.11	0.76
9.8	22	1.23	0.97	842.41	153.03	0.78
10.2	25	1.23	0.95	760.76	142.92	0.77
10.6	25	1.14	0.87	922.62	120.64	0.77
11.0	25	1.18	0.90	821.87	109.98	0.76
11.4	21	1.13	0.88	1023.76	130.43	0.78

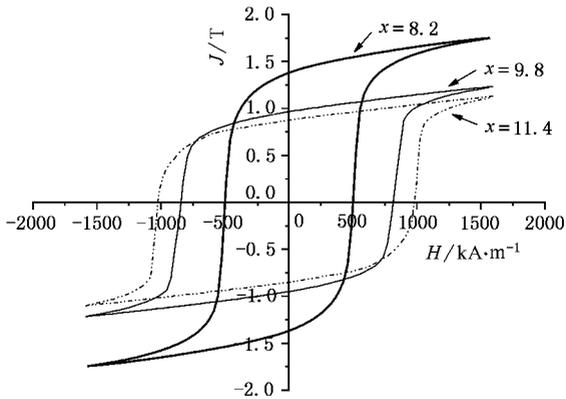


图 4 $x = 8.2, 10.6$ 和 11.4 成分合金最佳淬速快淬带的磁滞回线

总之, 在纳米晶复合永磁材料的制备过程中, 不应该一味地追求高矫顽力或高剩磁, 而应该在适当的成分和制备条件下, 使矫顽力和饱和磁极化强度这一对相互影响的因素均达到最合适值, 从而使最大磁能积达到最佳.

3.3. 磁各向异性对快淬带磁性能的影响

磁性与材料的微结构有着密切的关系, 微结构的各向异性会引起材料性能上的各向异性. 上述的磁性能均是外加磁场平行于带面方向的测量结果, 表 2 示出 $x = 9.4—10.6$ 成分合金 25m/s 快淬带外加磁场平行(//)和垂直(⊥)于带面方向的磁性能. 可

以看出, 外加磁场平行带面方向的磁性能明显好于其垂直带面方向的, 这与 Jiang^[12] 等人对 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84.5}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_6$ 纳米晶复合永磁快淬带的研究结果相似. 同外加磁场与带面平行时的测量结果相比, 外加磁场与带面垂直时的矫顽力降低较少, 或有所增加, 而剩磁均明显降低. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒沿垂直于带面方向温度梯度生长, 使得晶粒在垂直于带面方向的直径大于平行于带面方向, 这对矫顽力没有损害, 但导致了垂直于带面方向上软、硬磁相间的交换耦合不能很好的发生, 剩磁增强效应不很明显, 使剩余磁极化强度和最大磁能积较低.

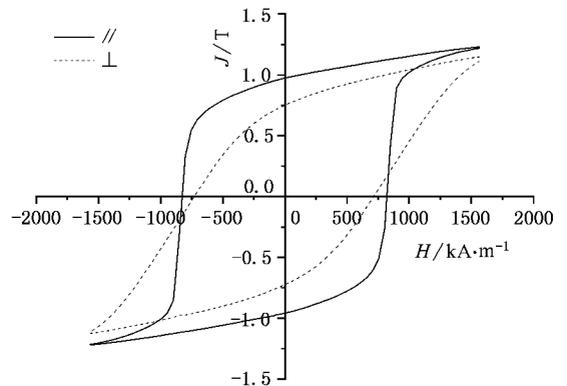


图 5 ($\text{Pr}_{10.2}\text{Fe}_{84.1}\text{B}_{5.7}$)_{0.99}\text{Zr}_1 成分合金 25m/s 快淬带平行(//)和垂直(⊥)于带面方向的磁滞回线}

表 2 $x = 9.4-10.6$ 成分合金 25m/s 快淬带平行(//)和垂直(⊥)于带面方向的磁性能

Pr 原子分数/%	测量方向	J_s/T	J_r/T	$H_{ci}/kA \cdot m^{-1}$	$(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$	J_r/J_s
9.4	//	0.85	0.53	119.76	7.28	0.62
	⊥	0.80	0.19	225.60	5.01	0.24
9.8	//	0.84	0.23	8.91	1.60	0.27
	⊥	0.95	0.04	28.89	0.11	0.05
10.2	//	1.21	0.95	823.07	147.19	0.79
	⊥	1.12	0.73	722.08	75.40	0.65
10.6	//	1.05	0.83	882.67	118.35	0.79
	⊥	0.85	0.54	778.82	56.72	0.64

图 5 为 $(Pr_{10.2}Fe_{84.1}B_{5.7})_{0.99}Zr_1$ 成分合金 25m/s 快淬带在平行(//)和垂直(⊥)于带面方向的磁滞回线. 图中在两个方向的磁场下, 回线均没有出现台阶, 说明软磁相 α -Fe 与硬磁相 $Pr_2Fe_{14}B$ 之间都发生了交换耦合, 只是外加磁场在垂直方向时交换耦合作用较弱, 使矫顽力和剩余磁极化强度降低.

4. 结 论

1) 快淬速度对于不同成分合金快淬带的磁性能有明显的影 响. 各成分快淬过程都存在一个最佳淬速. $(Pr_{8.2}Fe_{86.1}B_{5.7})_{0.99}Zr_1$ 成分合金的最佳淬速为 25m/s, 所得剩余磁极化强度 J_r 、内禀矫顽力 H_{ci} 和最大磁能积 $(BH)_{max}$ 分别为 1.37T, 501.19kA/m 和

227.93kJ/m³. 在矫顽力大小相近的条件下, 高的剩余磁极化强度对于得到优异的磁性能是非常有利的.

2) 不同成分样品的最佳淬速均出现在 20—25m/s 之间. 各成分合金最佳淬速下所得快淬带的剩余磁极化强度和最大磁能积随着 Pr 原子分数的升高而降低, 矫顽力则与它们相反, 并且剩磁比均能达到 0.77 左右. 当材料的矫顽力达到一定值以后, 剩余磁极化强度就成为影响最大磁能积的主要因素.

3) 外加磁场平行于带面方向的磁性能明显好于外加磁场垂直于带面方向的, 同外加磁场与带面平行时相比, 外加磁场与带面垂直时的矫顽力降低较少, 或有所增加, 而剩磁均明显降低.

[1] Sinnema S, Radwanski R J, Franse J J M *et al* 1984 *J. Magn. Magn. Mater.* **44** 333

[2] Satoshi H, Yutaka M, Hitoshi Y *et al* 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 873

[3] Du X B, Zhang H W, Rong C B *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 552

[4] Chen Y Z, He S L, Zhang H W *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5890 (in Chinese) [陈允忠、贺淑莉、张宏伟等 2005 物理学报 **54** 5890]

[5] Coehoorn R, De Mooij D B, De Waard C 1989 *J. Magn. Magn. Mater.* **80** 101

[6] Kneller E F, Hawig R 1991 *IEEE Trans. Magn.* **27** 3588

[7] Pang L J, Qiao Y, Chen J F *et al* 2004 *J. Chin. Rare Earth Soc.*

22 773 (in Chinese) [庞利佳、乔 、陈菊芳等 2004 中国稀土学报 **22** 773]

[8] Feng W C, Gao R W, Han G B *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3171 (in Chinese) [冯维存、高汝伟、韩广兵等 2004 物理学报 **53** 3171]

[9] Zhang X Y, Guan L, Yang L *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2426

[10] Schrefl T, Fischer R, Fidler J *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 7053

[11] Mendoza S G, Escalante G J I, López C J *et al* 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **206** 37

[12] Jiang Z L, Chen X Y, Bai F M *et al* 2004 *J. Rare Earths* **22** 227

Study of magnetic properties of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets^{*}

Pang Li-Jia¹† Sun Guang-Fei¹) Chen Ju-Fang¹) Qiang Wen-Jiang¹) Zhang Jin-Biao²) Li Wen-An²)

1) (School of Materials Science and Engineering , USTB , Beijing 100083 , China)

2) (Yuhong Magnetic Powders Corp , Guangdong 529100 , China)

(Received 17 November 2005 ; revised manuscript received 21 December 2005)

Abstract

$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets were prepared by the melt-spinning technique. The magnetic properties of the magnets were measured by means of a vibrating sample magnetometer (VSM). Alloy compositions were $(\text{Pr}_x\text{Fe}_{94.3-x}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_1$ with $x = 8.2, 8.6, 9.0, 9.4, 9.8, 10.2, 10.6, 11.0$ and 11.4 (atomic fraction, %). The effects of the wheel speed and alloy composition on the magnetic properties of melt-spun ribbons were investigated systematically. A decrease of remanence J_r with the increase of atomic fraction of Pr is observed causing an increase in coercivity H_{ci} when changing Pr fraction from 8.2% to 11.4% which is believed to be the cause of the decrease in maximum energy product $(BH)_{\max}$. Despite the low value of H_{ci} obtained for the 8.2% Pr alloy, $(BH)_{\max}$ is substantially raised by the high J_r which reflects the high volume fraction of $\alpha\text{-Fe}$ phase. The J_r , H_{ci} and $(BH)_{\max}$ of the best sample quenched at a wheel speed of 25 m/s are 1.37T, 501.19kA/m and 227.93kJ/m³, respectively. The magnetic properties in the direction perpendicular to the ribbon surface are much higher than that in the direction parallel with the ribbon surface.

Keywords : nanocomposite magnets , melt-spun , $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$, magnetic property

PACC : 7550B , 6146

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2002AA302602) and the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant No. 2032011)

† E-mail : panglijia@sina.com.cn