

# 纳米复合 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 永磁材料 晶化行为和磁性能的研究

Crystallization Behavior and Magnetic Properties  
of  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  Nanocomposite Magnets

庞利佳<sup>1</sup>, 孙光飞<sup>1</sup>, 陈菊芳<sup>1</sup>, 梁家欢<sup>1</sup>, 张锦标<sup>2</sup>, 黎文安<sup>2</sup>

(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 新会 529100)

PANG Li jia<sup>1</sup>, SUN Guang fei<sup>1</sup>, CHEN Ju fang<sup>1</sup>,

LIANG Jia huan<sup>1</sup>, ZHANG Jia biao<sup>2</sup>, LI Wen an<sup>2</sup>(1 School of Materials

Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing,

Beijing 100083, China; 2 Yuhong Magnetic Powders Corp, Xinhui 529100, Guangdong, China)

**摘要:** 利用熔体快淬和晶化处理方法制备了  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  纳米复合永磁材料。采用 X 射线衍射分析(XRD)、差热分析(DTA)、磁性测量(VSM)等方法对合金的晶化行为和磁性能进行研究。结果发现对于  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  熔体快淬永磁粉末,  $\alpha\text{-Fe}$  相析出温度对材料升温速率敏感, 可通过提高升温速率尽量使  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  两相的析出温度接近, 但难以找到一个温度使两相同时大量析出。( $\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7}$ )<sub>0.99}\text{Zr}\_1 淬态合金在 963K 时, 会生成亚稳相  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ , 使磁性能恶化, 延长晶化热处理时间或增高晶化热处理温度均可使亚稳相分解。合金在合适的条件下热处理后, 材料磁性能较淬态样品有明显提高。</sub>

**关键词:** 纳米复合永磁材料; 熔体快淬; 晶化行为; 磁性能

中图分类号: TM 273 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)01-0003-04

**Abstract:**  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  nanocomposite magnetic powders were prepared by melt-spinning and heat-treatment. The microstructure and crystallization behavior were studied by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), and vibrating sample magnetometer (VSM). It is found that the precipitating temperature of  $\alpha\text{-Fe}$  is sensitive to heating-up rate for melt-spun  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  powders, which can make the precipitating temperature of  $\alpha\text{-Fe}$  and  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  close by raising the heating up rate. But it is impossible to find a temperature to precipitate two phases at the same time. The metastable phase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  occurs at 963K for as-spun ( $\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7}$ )<sub>0.99}\text{Zr}\_1 alloys, which deteriorates the magnetic properties. Both extending time and raising the temperature of heat-treatment for crystallization can decompose the metastable phase. After an optimum heat treatment, the magnetic property of the materials is much better than that of as-spun  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  powders.</sub>

**Key words:** nanocomposite magnet; melt-spun; crystallization; magnetic property

自从 20 世纪 50 年代末 60 年代初对稀土金属间化合物永磁材料开始研究以来, 经过 20 多年的不懈努力, 稀土金属间化合物永磁材料从  $\text{SmCo}_5$  发展到  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , 材料磁性能得到大幅度的提高, 为达到相同磁能积所需的磁体体积缩小了近 200 倍, 并为器件的小型化提供了物质和质量保证。

目前采用粉末烧结工艺开发的 NdFeB 永磁材料最大磁能积已达到理论值的 90%, 人们开始研究如何获得更高磁性能的永磁材料。1988 年 Coehoorn 等人<sup>[1]</sup>首次报道了用熔体快淬法制备的  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

纳米复合磁体, 表现为各向同性, 但其剩磁比  $M_r/M_s > 0.5$ , 突破了早期由 Stoner-Wolfarth 提出的各向同性磁体剩磁比的上限, 这种剩磁增强效应引起了许多人的注意。纳米复合永磁材料中软、硬磁相之间的交换耦合导致了剩磁增强效应。要实现有效的交换耦合, 必须满足以下条件: (1) 硬磁相和软磁相晶粒的尺寸必须在纳米级范围内, 并且尽可能接近硬磁相畴壁厚度的 2 倍(约 10nm); (2) 硬磁相和软磁相应紧密接触, 两相之间不存在晶间相(尤其是非磁性晶间相)<sup>[2,3]</sup>。

采用快淬工艺制备双相复合磁体主要有两种方法,一种方法是在较低的快淬速度下直接得到纳米复合磁体<sup>[4,5]</sup>,另一种方法是在较高的快淬速度下先制备出非晶材料,然后在适当条件下晶化处理,得到纳米复合磁体<sup>[6,7]</sup>。由于前一种方法不容易控制,组织均匀性差,因而性能也不稳定。而后一种方法容易控制,工艺也不复杂,适合于工业化批量生产,因此研究者也多用此种方法。用快淬非晶晶化法制备纳米复合永磁材料时,晶化过程对磁体的性能起着至关重要的作用,而影响晶化过程的因素又极为复杂。本工作以  $\text{Pr}_{2}\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$  纳米晶复合材料为例,研究了晶化过程及晶化条件对磁性能的影响。总结出一些规律性的结果,这不仅有利于深入研究纳米复合永磁材料的晶化机理,而且对快淬纳米粉的大规模生产也有一定的参考价值。

## 1 实验方法

实验母合金成分(原子分数)为  $(\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_{1.1}$ 。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。利用熔体快淬法制取金属带,辊轮速度分别为 18.5, 20, 21.5, 26m/s。将所得快淬带机械破碎成快淬粉末。使用真空热处理炉在  $10^{-4}$  Pa 的高真空度下进行热处理,处理温度为 933~983K,处理时间为 20min,出炉后水冷。对样品进行差热分析(DTA),采用 Pyris Diamond TG/DTA 6300 差热分析设备,选用的参比物是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,升温速率从 5K/min 到 50K/min。X 射线衍射分析(XRD)在 APD-10 型 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线,步进扫描速度为 0.02 ( $^\circ$ )/s,  $2\theta$  的范围为 10~110 $^\circ$ 。使用 LDJ9600 振动样品磁强计(VSM)测量样品的磁性能,外加最大磁场为 2T。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 晶化过程差热分析

图 1 为  $(\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_{1.1}$  合金熔体快淬粉的 DTA 曲线,快淬辊速分别为 18.5, 26m/s,升温速率从 5K/min 到 20K/min。由图 1 可以看到,当升温速率从 5K/min 升到 20K/min 时,对应峰值逐渐升高,对应放热峰的出现温度也不断升高,且第一放热峰出现温度升高较大,将近 100K,而第二放热峰较之小得多。因此,是否可以继续增加升温速率,尽量让两相在同一温度下析出。图 2 为  $(\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_{1.1}$  合金淬速

为 21.5m/s 的熔体快淬粉的 DTA 曲线,升温速率从 20K/min 到 50K/min。由图 2 可见,当升温速率由 20K/min 增加到 50K/min 时,出现了新的现象。第一对应峰出现的温度变化已很小,而第二对应峰维持在原处。可见,希望通过提高升温速率,使两相同时析出是难以实现的。而其中 50K/min 的曲线呈现单峰现象,是因为第二、三放热峰本来就很小,此时升温速率又很快,达到第一放热峰后热量不能有效地扩散,而存在大量余热,第二、三放热峰便显现不出来了。从图 1 看出,对于相同的升温速率,低淬速的放热峰比较显著,而高淬速的放热峰则较平缓,这表明它们的相转变程度不同。

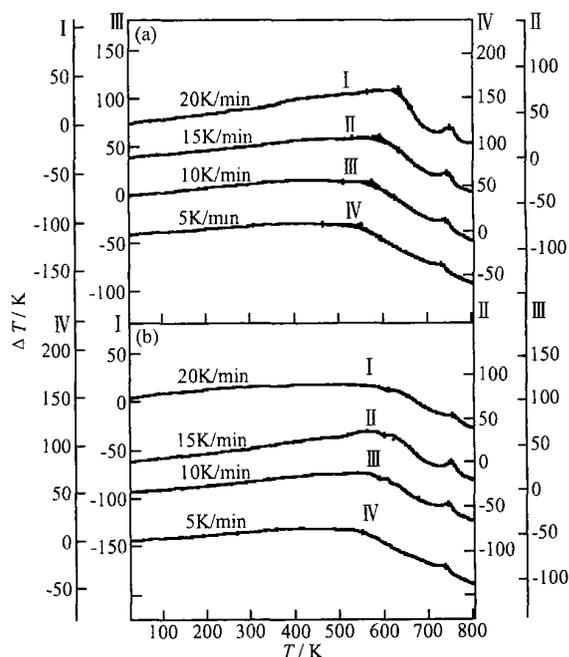


图 1 淬速为 18.5m/s(a)和 26m/s(b)的  $(\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_{1.1}$  合金熔体快淬粉 DTA 曲线(升温速率为 5~20K/min)

Fig. 1 DTA curves of  $(\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_{1.1}$  melt spun powders at wheel speeds of 18.5m/s (a) and 26m/s (b) (at the heating rate of 5K/min to 20K/min)

在图 2 中,第一个放热峰对应  $\alpha\text{Fe}$  相晶化析出;第二个放热峰对应亚稳相  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  晶化析出;第三个放热峰对应  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相晶化析出<sup>[8]</sup>,不同相的晶化热力学条件不同。在图 1 中第二个放热峰并没有出现,由此可以得知,对于较低的升温速率,亚稳相在升温过程中不易析出,而对于较高的升温速率,则会导致在升温过程中亚稳相析出,可见不同相的晶化动力学条件也不相同。快淬速度对亚稳相的析出影响不大。

### 2.2 晶化过程 X 射线衍射分析

对淬速为 18.5m/s 的  $(\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_{1.1}$  合金熔体快淬粉进行 911K, 20min 晶化处理,淬态和热处

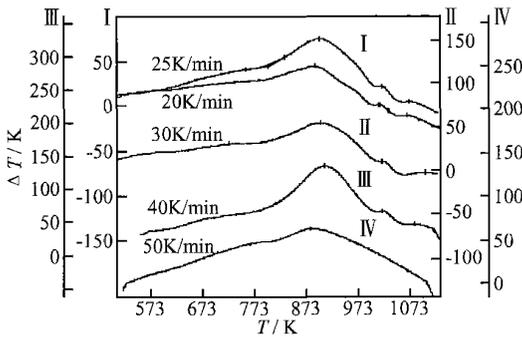


图2 淬速为 21.5m/s 的 (Pr<sub>8.2</sub>Fe<sub>86.1</sub>B<sub>5.7</sub>)<sub>0.99</sub>Zr<sub>1</sub> 合金熔体快淬粉 DTA 曲线(升温速率为 20~ 50K/min)  
Fig. 2 DTA curves of (Pr<sub>8.2</sub>Fe<sub>86.1</sub>B<sub>5.7</sub>)<sub>0.99</sub>Zr<sub>1</sub> melt spun powders at wheel speeds of 21.5m/s (at the heating rate of 20K/min to 50K/min)

理后样品 X 射线衍射分析结果如图 3 所示。由图 3a 可以看出, 18.5m/s 淬态粉的 X 射线衍射图谱中存在  $\alpha$ -Fe 相衍射峰( $2\theta= 44.02, 64.96, 82.2^\circ$ )和少部分较弱的 Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相衍射峰, 其他则为非晶漫散包。而图 3b 中, 18.5m/s 快淬粉经 911K, 20min 晶化处理后, X 射线衍射图谱中  $\alpha$ -Fe 相和 Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相衍射峰明显增强, 说明晶化过程这两相大量析出, 这与差热分析结果一致。

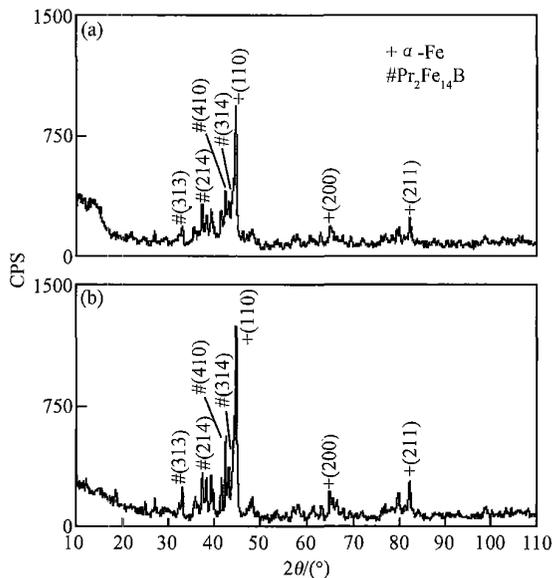


图3 淬速为 18.5m/s 的 (Pr<sub>8.2</sub>Fe<sub>86.1</sub>B<sub>5.7</sub>)<sub>0.99</sub>Zr<sub>1</sub> 合金熔体快淬粉 淬态(a)和 911K × 20min 处理后(b) X 射线衍射谱  
Fig. 3 XRD patterns of (Pr<sub>8.2</sub>Fe<sub>86.1</sub>B<sub>5.7</sub>)<sub>0.99</sub>Zr<sub>1</sub> melt spun powders at wheel speeds of 18.5m/s (a) as spun; (b) 911K × 20min

通过对实验样品的差热分析和 X 射线衍射分析, 可以得到大规模生产快淬纳米粉的晶化工艺有以下两

条路线: (1) 在第一放热峰温度范围内, 即  $\alpha$ -Fe 相晶化析出温度区间, 较长时间晶化处理, 可获得高剩磁产品。(2) 在 Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相晶化析出温度区间, 短时间晶化处理(为了防止  $\alpha$ -Fe 相的过分长大)。

### 2.3 晶化条件对磁性能的影响

晶化条件直接关系着晶相的形成、相结构、晶粒的大小及其分布等。在保证晶化完全的基础上, 要严格控制晶粒过分长大, 均匀细小的晶粒组织对提高磁性能至关重要。在晶化过程中, 使晶化完全而又抑制晶粒长大是相互矛盾的, 控制晶化温度和时间将成为关键。

用振动样品磁强计对各淬速的淬态样品进行磁性测量, 结果在表 1 中列出。由表 1 数据可以看出, 在淬速为 26m/s 时样品磁性能很差, 说明已经是完全过淬。而在其他淬速时, 性能也较低, 是不同程度的部分过淬。结合 18.5m/s 淬态粉的 X 射线衍射图谱, 可知在 18.5m/s 时, 快淬粉由少量的  $\alpha$ -Fe 相和 Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相及大部分的非晶组成, 对其进行晶化处理可得到较好的磁性能。

表 1 不同淬速 (Pr<sub>8.2</sub>Fe<sub>86.1</sub>B<sub>5.7</sub>)<sub>0.99</sub>Zr<sub>1</sub> 合金熔体快淬粉磁性能

Table 1 Magnetic properties of (Pr<sub>8.2</sub>Fe<sub>86.1</sub>B<sub>5.7</sub>)<sub>0.99</sub>Zr<sub>1</sub> melt spun powders at different wheel speeds

Wheel speed / (m · s <sup>-1</sup> )	B <sub>r</sub> / T	H <sub>ci</sub> / (kA · m <sup>-1</sup> )	(BH) <sub>max</sub> / (kJ · m <sup>-3</sup> )
18.5	0.70	259.95	27.48
20	0.64	162.26	17.27
21.5	0.68	261.54	28.39
26	0.35	49.60	3.08

Yang S 等<sup>[9]</sup> 对不同快淬速度下样品的晶化过程进行了一系列研究, 发现对于 Nd<sub>8</sub>Fe<sub>86</sub>B<sub>6</sub> 合金, 不同快淬速度得到的样品中非晶相含量不同, 为获得最佳磁性能的晶化退火工艺也有所差异, 快淬速度越低, 晶化退火温度也越低。对于某一种成分的合金, 都有一个最佳的快淬速度, 在这一淬速下, 非晶薄带中晶态相占有一定的比例, 由于这种晶态相是在很大的过冷度下形成的, 一般细小并分布均匀, 这些细小而均匀的晶胚, 有些可以作为晶化过程中的形核点, 有些可以阻止晶化过程中晶粒长大, 因此, 这些晶胚尺寸越细小, 分布越弥散, 对于控制后期的晶化过程作用越大<sup>[10]</sup>。这些因素与晶化过程密切相关。因此要获得理想的纳米复合永磁材料, 必须严格控制晶化处理时的加热速度、温度和保温时间等工艺参数。

对 18.5 m/s 快淬样品进行 933~993K 的热处理, 保温时间均为 20min。所得样品磁性能测量结果如表 2 所示, 各项磁性能随温度的变化曲线在图 4 中绘出。由图 4 可以看出, 随温度升高各磁性能逐渐增加, 在 963K 时却出现低谷, 可能原因是在该温度时, 合金中生成了亚稳相  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 。随温度继续升高磁性能再次升高, 是因为亚稳相  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  进一步分解为  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和  $\alpha\text{Fe}$  两相。温度继续升高性能快速下降, 是由于各相晶粒过分长大的缘故。合金热处理后, 高饱和和磁极化强度的软磁相  $\alpha\text{Fe}$  的大量析出使剩余磁极化强度提高, 而高磁晶各向异性的硬磁相  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的生成则使矫顽力进一步提高, 磁性能较淬态性能有明显提高。

表 2 淬速为 18.5 m/s ( $\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7}$ )<sub>0.99}\text{Zr}\_1 合金熔体快淬粉不同温度热处理 20min 后磁性能</sub>

Table 2 Magnetic properties of ( $\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7}$ )<sub>0.99}\text{Zr}\_1 melt spun powders at wheel speeds of 18.5 m/s with annealing for 20 min</sub>

Temperature/K	$B_r$ /T	$H_c$ / (kA·m <sup>-1</sup> )	$(BH)_{\max}$ / (kJ·m <sup>-3</sup> )
933	0.68	316.24	39.36
943	0.73	309.55	41.72
953	0.74	311.23	43.57
963	0.69	307.96	39.49
973	0.76	316.24	45.24
983	0.71	306.29	40.98

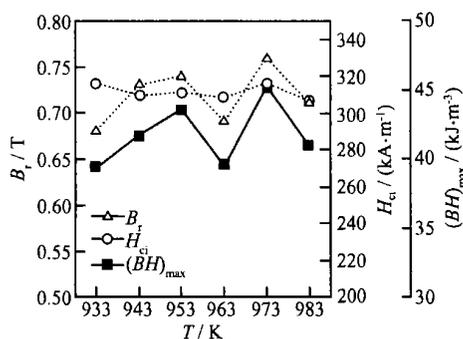


图 4 淬速为 18.5 m/s ( $\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7}$ )<sub>0.99}\text{Zr}\_1 合金熔体快淬粉磁性能随热处理温度变化曲线</sub>

Fig. 4 Magnetic properties as a function of annealing temperature for powders melt spun at 18.5 m/s

### 3 结论

(1) 对于  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$  熔体快淬永磁材料,  $\alpha\text{Fe}$

相析出温度对升温速率敏感, 可通过提高升温速率尽量使  $\alpha\text{Fe}$  和  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  两相的析出温度接近, 但难以找到一个温度使两相同时大量析出。

(2) ( $\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1}\text{B}_{5.7}$ )<sub>0.99}\text{Zr}\_1 合金在 963K 时, 会生成亚稳相  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ , 使得磁性能恶化, 延长晶化热处理时间或增高晶化热处理温度均可使亚稳相分解。合金在合适的条件下热处理后, 磁性能较淬态性能有明显提高。</sub>

### 参考文献

- [1] COELHOORN R, DE MOOIJ D B, DE WAARD C. Meltspun permanent magnet materials containing  $\text{Fe}_3\text{B}$  as the main phase [J]. J Magn Magn Mater, 1989, 80: 101-104.
- [2] KNELLER E F, HAWIG R. The exchange spring magnet: a new material principle for permanent magnets [J]. IEEE Trans Magn, 1991, 27: 3588-3600.
- [3] 庞利佳, 乔祎, 陈菊芳, 等. 纳米复合永磁材料晶粒择优取向的研究 [J]. 中国稀土学报, 2004, 22(6): 773-777.
- [4] HIROSAWA S, SHIGEMOTO Y, MIYOSHI T, et al. Direct formation of  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  nanocomposite permanent magnets in rapid solidification [J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 839-844.
- [5] 庞利佳, 孙光飞, 陈菊芳, 等. 纳米复合永磁材料各向异性的研究进展 [J]. 金属功能材料, 2005, 12(4): 20-24.
- [6] WU Y Q, PING D H, MURTY B S, et al. Influence of heating rate on the microstructure and magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  nanocomposite magnets [J]. Scripta Materialia, 2001, 45: 355-362.
- [7] WANG Z C, DAVIES H A. Effect of additions on the crystallization process, structure, and magnetic properties of (NdPr)-Fe-B amorphous ribbons [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(10): 8149-8151.
- [8] 王佐诚, 乔祎, 张茂才, 等. 纳米复合  $\text{Pr}_2(\text{FeZr})_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$  永磁合金 [J]. 金属功能材料, 1998, 5(2): 65-66.
- [9] YANG S, LI S D, LIU X S, et al. Exchange coupled  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$  nanocomposite magnets with fine  $\alpha\text{Fe}$  grains obtained by low wheel speed spinning [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 343: 217-222.
- [10] GONG W, MA B M. Comparison on the magnetic and structural properties of  $\text{Sm}(\text{C}_{0.67-x}\text{Fe}_{0.25}\text{Cu}_{0.06}\text{Zr}_{0.02}\text{C}_x)_{8.0}$ , where  $x = 0, 0.15$ , melt spun ribbons and cast alloys [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(8): 4657-4659.

基金项目: 国家 863 纳米专项(2002AA302602); 北京市自然科学基金资助项目(2032011)

收稿日期: 2005-09-23; 修订日期: 2006-07-18

作者简介: 庞利佳(1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米晶复合永磁材料的研究, 联系地址: 北京科技大学材料科学与工程学院(100083)。