

# 腔室压力对快淬 $Ce_{17}Fe_{78}B_6$ 合金磁性能及微观结构的影响

李维丹, 谭晓华, 任科智, 徐 晖, 侯雪玲, 鲁 波

(上海大学 材料研究所&微结构重点实验室, 上海 200072)

**摘 要:** 采用熔体快淬法制备了  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  合金, 研究了不同腔室压力对其磁性能和微观结构的影响。结果表明: 在熔体快淬过程中, 不同的腔室压力对  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  合金的磁性能和微观结构有着很大的影响。随着腔室压力的增加, 快淬条带的矫顽力逐渐增大, 但是剩磁和最大磁能积却呈现先升高后下降的趋势。XRD 和 TEM 的研究结果表明: 当腔室压力为 0.05 MPa 时,  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  合金中硬磁相  $Ce_2Fe_{14}B$  的体积分数最高, 而且晶粒细小且分布均匀, 因而具有最佳的磁性能。

**关键词:** 腔室压力; 快淬条带; 磁性能; 微观结构

中图分类号: TM271<sup>+</sup>.3; TG132.2<sup>+</sup>7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-2002-05

钕铁硼(Nd-Fe-B)永磁材料具有高的剩磁、矫顽力和最大磁能积等特点, 已在电子、汽车和能源等领域得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。永磁材料的磁性能与微观结构密切相关, 而制备方法对于材料的微观结构有着重要的影响。制备纳米晶 NdFeB 稀土永磁材料的主要方法有<sup>[4]</sup>: 熔体快淬法、HDDR(吸氢-歧化-脱氢-再复合)和机械合金化法等, 其中熔体快淬法因工艺简单、可操作性强和便于工业化生产而成为制备具有纳米结构的稀土永磁材料最常用的方法之一。在熔体快淬法中, 人们经常通过控制快淬速度来调整合金的微观结构<sup>[5-8]</sup>。但是, 有学者发现熔体快淬法中的腔室压力和气体种类对 Nd-Fe-B 系永磁材料的微观结构和磁性能也会产生重要的影响<sup>[9-15]</sup>。例如, R. Yapp 等人<sup>[10]</sup>在研究  $Nd_{11.7}Fe_{82.0}B_{6.2}Zr_{0.2}$  合金的快淬条带时发现: 在一定的腔室压力下, 条带样品的贴辊面(与铜辊接触的条带表面)上会产生气体口袋, 在靠近气体口袋处, 晶粒粗大且分布不均匀; 而远离气体口袋的地方, 晶粒细小而且分布均匀。M. J. Kramer<sup>[12-14]</sup>等人指出: 如果增加腔室压力, 条带样品的贴辊面会形成较多的气体口袋, 这会阻碍热传导, 使得条带样品的贴辊面和自由面(远离铜辊的条带表面)的微观结构存在很大的差异。C. Wang 等人<sup>[15]</sup>在研究  $Nd_{10}Fe_{83}Zr_1B_6$  合金时发现: 减小腔室内的气体压力可以有效地阻止气体口袋的产生, 从而获得更加均匀的微观结构。然而, 过多地降低腔室内的气体压力会造成熔体与冷却辊之间的传热不均

匀, 反而引起磁性能的下降。令人感兴趣的是, 在熔体快淬过程中这种腔室压力的变化是否也对其它体系的稀土永磁材料的微观结构和磁性能产生影响, 目前还不是很清楚。

近年来, 不断增加的市场需求和稀土原材料的匮乏使得 Nd-Fe-B 永磁材料的生产成本不断增加。因此, 开发性能较好且成本低廉的新型永磁材料变得尤为重要。在稀土元素中, Ce 的含量最丰富, 而价格却不及 Nd 和 Dy 的 1/3, 由此制备的 Ce-Fe-B 永磁材料可以有效地降低生产成本<sup>[16-21]</sup>。最近, F. E. Pinkerton 等人<sup>[16]</sup>利用熔体快淬法制备了一系列不同成分的 Ce-Fe-B 快淬条带, 然后通过非晶晶化的方法得到  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  合金具有最佳的综合磁性能, 但是对其微观结构并没有进行详细的研究。

在本研究中, 利用熔体快淬法制备 Ce-Fe-B 永磁材料, 在固定快淬速度和熔体温度的情况下, 改变快淬过程中的腔室压力, 研究腔室压力对 Ce-Fe-B 合金的磁性能和微观结构的影响。这为利用熔体快淬法制备新型的低成本且具有良好磁性能的稀土永磁材料提供了新的思路。

## 1 实 验

利用 WK-II 型真空电弧熔炼炉在高纯氩气保护下熔炼名义成分为  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  (原子分数, %) 的合金锭, 原材料 Ce 和 Fe 均为高纯金属(纯度  $\geq 99.9\%$ ), B 元素

收稿日期: 2016-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51171101, 51471101)

作者简介: 李维丹, 女, 1990 年生, 硕士, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072, 电话: 021-56337032, E-mail: lwdhjj315@163.com

以 Fe-B 合金形式加入。为保证熔炼均匀，每个锭子熔炼 4 次。将熔炼均匀的合金锭破碎后装入石英管中，在 WK-1 型真空感应甩带机中感应熔化，并利用红外测温仪测得快淬过程中的熔体温度约为 1315 °C。在熔体快淬过程中，石英管底部小孔的直径约为 0.8 mm，石英管与铜辊表面的距离约为 3 mm。设定铜辊的转速为 15 m/s，固定石英管内外的压力差，在保持转速和熔体温度不变的情况下，改变甩带机中的腔室压力( $p$ )，取 3 个不同的压力值，分别为 0.02、0.05 和 0.07 MPa，用熔体快淬法制备条带样品。利用日本理学 D/max 2200 V 型全自动 X 射线衍射仪(Cu 靶,  $K\alpha$ 射线)(XRD)测定粉末样品的 X 射线衍射图谱，并利用 Jana2006 软件对其精修。利用型号为 JEM-2010F 的透射电子显微镜(TEM)观察条带样品的微观结构，其中利用型号为 TenuPol-5 的电解双喷仪制备透射电镜样品，且在双喷前，将条带的自由面和辊面进行打磨，使所得的电镜样品的薄区位于条带样品横截面的中间区域。利用美国 Lake Shore 7407 型振动样品磁强计(VSM)测量条带样品的磁性能，实验中所加的最大磁场为 1.8 T。

## 2 结果与讨论

图 1 是  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  合金在不同腔室压力下粉末样品的 XRD 图谱。从图中可以看出， $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  合金主要由  $Ce_2Fe_{14}B$  和  $CeFe_2$  两相组成，而且这两相的相对含量会随着腔室压力的不同而发生变化。利用 Jana2006 软件对其精修可以得到两相的体积分数。图 1a 显示了腔室压力为 0.02 MPa 时 XRD 的精修曲线，用同样的方法可以得到腔室压力为 0.05 和 0.07 MPa 时的两相的体积分数，如表 1 所示。从中可以看出，

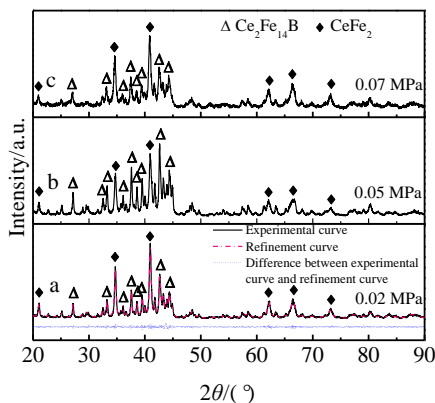


图 1  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  合金在不同腔室压力下的粉末 XRD 图谱  
Fig.1 Powder XRD patterns of the  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  alloy at various chamber pressures: (a) 0.02 MPa, (b) 0.05 MPa, and (c) 0.07 MPa

表 1 不同腔室压力下制备的  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  合金的磁性性能参数  
Table 1 Magnetic properties of the  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  alloy prepared at various chamber pressures

Chamber pressure /MPa	$H_{ci}/$ kA $m^{-1}$	$B_r/$ T	$(BH)_{max}/$ kJ $m^{-3}$	Squareness/ %	$Ce_2Fe_{14}B:CeFe_2$ Volume fraction, $\phi/$ %
0.02	389.83	0.40	22.35	58.60	69.40:30.60
0.05	471.23	0.48	37.13	63.22	79.84:20.16
0.07	486.97	0.45	32.01	62.33	72.27:27.73

当腔室压力从 0.02 MPa 增加到 0.05 MPa 时， $Ce_2Fe_{14}B$  相的体积分数有所增加，由 0.02 MPa 时的 69.40% 上升为 79.84%；而  $CeFe_2$  相的体积分数却有所下降，由 0.02 MPa 时的 30.60% 变为 20.16%。当压力增加为 0.07 MPa 时， $Ce_2Fe_{14}B$  相的体积分数由 0.05 MPa 时的 79.84% 下降为 72.27%；而  $CeFe_2$  相的体积分数由 0.05 MPa 时的 20.16% 增加到 27.73%。也就是说，随着腔室压力的增加， $Ce_2Fe_{14}B$  相的体积分数呈现先增加后减少的趋势，而  $CeFe_2$  相的体积分数却呈现出与前者相反的趋势。

$CeFe_2$  相和  $Ce_2Fe_{14}B$  相是 2 种磁性相，居里温度分别为 230<sup>[22]</sup>和 425 K<sup>[23]</sup>。由于  $CeFe_2$  相的居里温度低于室温，因此在室温下表现为顺磁性，而  $Ce_2Fe_{14}B$  相则表现为铁磁性。图 2 是  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  合金在不同腔室压力条件下制备的快淬条带的磁滞回线。从图中可以看出，3 种样品均呈现良好的硬磁性，这是因为有  $Ce_2Fe_{14}B$  相存在，具体的磁性性能参数见表 1。随着腔室压力的增加，合金的矫顽力( $H_{ci}$ )也随之增大，但是剩磁( $B_r$ )和最大磁能积( $(BH)_{max}$ )却表现出先增加后降低的趋势。当腔室压力为 0.05 MPa 时， $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  快淬条带磁滞回线的方形度最好，为 63.22%，且磁性性能达到最优值，即：矫顽力为 471.23 kA/m，剩磁为 0.48 T，最大磁性能为 37.13 kJ/m<sup>3</sup>。

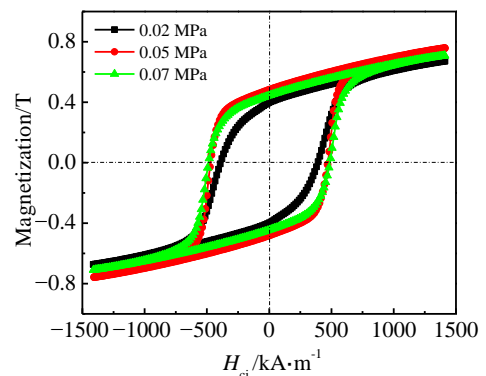


图 2  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  合金在不同腔室压力下的快淬条带的磁滞回线图  
Fig.2 Hysteresis loops for the  $Ce_{17}Fe_{78}B_6$  alloy prepared at various chamber pressures

在熔体快淬过程中,合金贴辊面气体口袋的数量会对快淬条带的磁性能产生重要影响,而气体口袋的数量与腔室压力密切相关<sup>[10,12-15]</sup>。图 3 是在不同腔室压力条件下制备的  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  快淬条带的贴辊面 OM 照片。从图中可以看出,当腔室压力为 0.02 MPa 时,条带贴辊面比较平整,只有一些较细长的气体口袋,如图 3a 中的圆圈区域所示。当腔室压力增至 0.05 和 0.07 MPa 时,条带样品贴辊面的气体口袋的数量明显增加,如图 3b 和图 3c 所示。

已有的研究表明<sup>[10,12-14]</sup>,气体口袋的数量增多会造成条带样品贴辊面的微观结构不均匀,进而降低材料的磁性能。但是在本研究中,增加腔室的压力虽然使得贴辊面的气体口袋的数量增加,然而其磁性能却优于腔室压力为 0.02 MPa 的样品。这是因为:腔室压力的变化不仅会对  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  快淬条带的贴辊面产生影响,而且还会影响条带的自由面。也就是说,一方面,当腔室压力较低时,条带样品贴辊面的气体口袋数量虽然较少,但是较低的气体压力会降低样品自由面的冷却速率,得到晶粒尺寸较为粗大的组织结构,从而降低合金的磁性能。另一方面,当腔室压力较高时,虽然贴辊面上较多的气体口袋会阻碍合金熔液和冷却辊之间的直接接触,导致局部区域的微观结构的不均匀。但是,腔室内气体压力的增加会提高条带样品自由面的冷却速率,增加微观结构的均匀性,进而提高合金的磁性能。这两方面的共同作用通常会在熔体快淬过程中存在一个最优的腔室压力,使得合金整体微观结构的均匀性达到最好。

图 4a 是  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  合金在腔室压力为 0.02 MPa 条件下制备的条带样品的 TEM 明场像。从图中可以看出,合金中晶粒分布不均匀,尺寸大小不一,平均晶粒尺寸为 70 nm。在图 4a 中选取一个晶粒(如图中

圆圈所示)做选区电子衍射,如图 4b 所示。从标定的结果可知,该晶粒是硬磁相  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。当腔室压力为 0.05 MPa 时,晶粒变得细小,平均晶粒尺寸为 40 nm,分布也比较均匀。通过多晶环(见图 4c 中的插图)可知这些晶粒是  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相。当腔室压力继续增加为 0.07 MPa 时  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的平均晶粒尺寸与腔室压力为 0.05 MPa 的相近,为 50 nm,见图 4d。

结合磁性能和 TEM 结果可知: $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  合金的磁性能不仅与硬磁相  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的体积分数有关,而且还与其晶粒的尺寸和分布有关。例如,在腔室压力为 0.02 和 0.07 MPa 时,虽然这 2 种情况下合金中所含的硬磁相  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的体积分数相差不大,分别为 69.4% 和 72.27%,但是磁性能却相差较大。这主要是因为:在腔室压力为 0.02 MPa 条件下, $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  快淬条带中的  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的晶粒尺寸较大且分布不均匀,从而降低了  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  快淬条带的综合磁性能。在腔室压力为 0.07 MPa 条件下, $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  快淬条带可以获得晶粒细小且分布均匀的微观组织结构,从而提高了磁性能。当腔室压力为 0.05 MPa 时,合金中硬磁相  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的体积分数最高,而且晶粒尺寸也更加细小且分布均匀。因此,在该腔室压力条件下制备的条带样品具有最优的磁性能。

值得说明的是:F. E. Pinkerton 等人<sup>[16]</sup>利用熔体快淬和非晶晶化的方法制备的  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  合金的最大磁能积为  $32.64 \text{ kJ/m}^3$ ;而在本研究中,通过改变腔室压力,利用熔体快淬法直接制备出了  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  合金,得到的最大磁能积为  $37.13 \text{ kJ/m}^3$ ,这个结果优于 F. E. Pinkerton 等人的工作。这说明,通过调整快淬过程中的工艺参数,不需要后续的热处理工艺就可以直接制备出性能比较优异的 Ce-Fe-B 永磁材料,这为将来制备高性能且价格低廉的稀土永磁材料提供了新的思路。

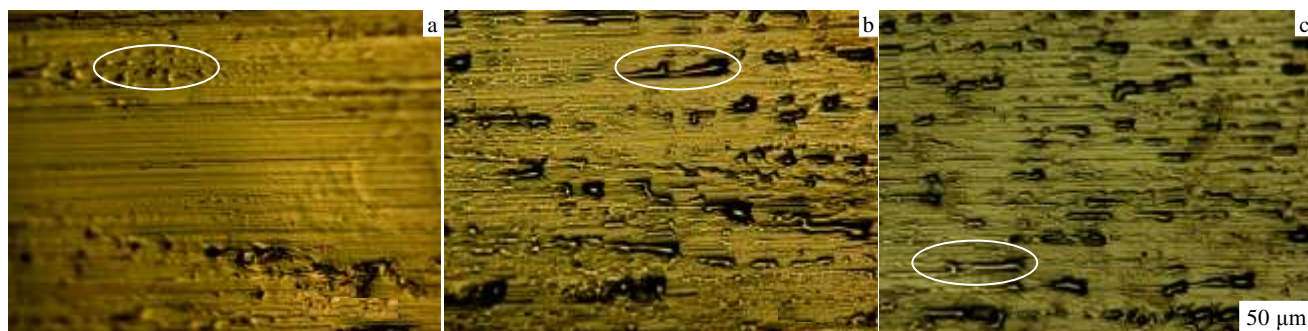


图 3  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  合金在不同腔室压力条件下制备的快淬条带的贴辊面的 OM 照片

Fig.3 OM images of the wheel surface of  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  ribbons prepared at different chamber pressures: (a)  $p=0.02 \text{ MPa}$ , (b)  $p=0.05 \text{ MPa}$ , and (c)  $p=0.07 \text{ MPa}$  (the gas pockets are marked by a circle with a solid line)

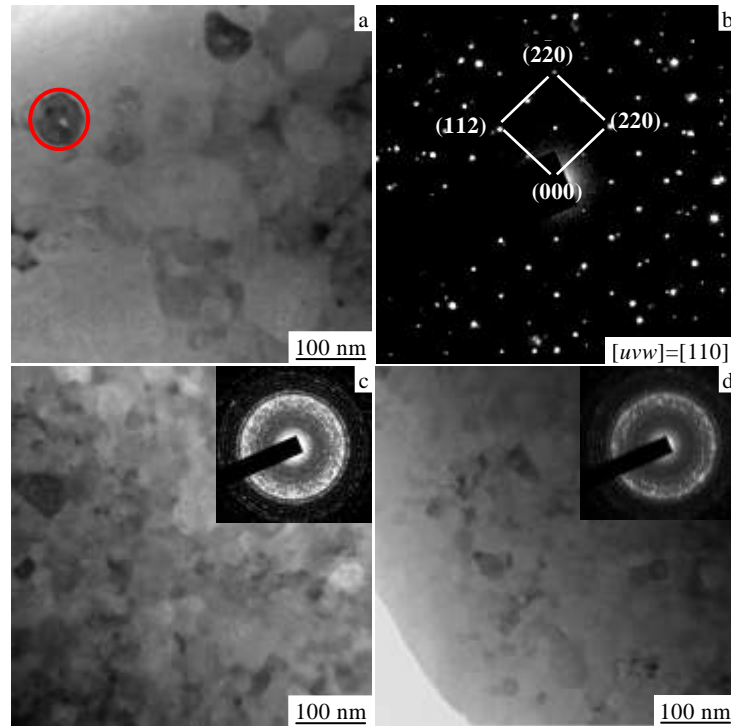


图 4  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  合金在不同腔室压力下制备的条带样品的 TEM 明场像和选区电子衍射花样

Fig.4 Bright-field TEM images and corresponding selected area electron diffraction patterns of the  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  ribbons prepared at various chamber pressures: (a, b)  $p=0.02$  MPa; (c)  $p=0.05$  MPa; (d)  $p=0.07$  MPa

### 3 结 论

1) 在熔体快淬过程中，腔室压力的变化对  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  合金的微观结构和磁性能有着很大的影响。随着腔室压力的增加， $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  合金的矫顽力逐渐增大，但是剩磁和最大磁能积却呈现先升高后下降的趋势。

2) 当腔室压力为 0.02 MPa 时，合金中硬磁相  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的晶粒较大且分布不均匀；当增加腔室压力至 0.05 和 0.07 MPa 时， $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的晶粒变得细小且分布均匀；当腔室压力为 0.05 MPa 时， $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  合金中硬磁相  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的体积分数最高，而且具有晶粒细小且分布均匀的微观结构。这时该合金具有最佳的磁性能： $H_{ci}=471.23$  kA/m， $B_r=0.48$  T， $(BH)_{\max}=37.13$  kJ/m<sup>3</sup>。

#### 参考文献 References

- [1] Croat J J, Herbst J F, Lee R W *et al.* *J Appl Phys*[J], 1984, 55(6): 2078
- [2] Sagawa M, Fujimura S, Togawa N *et al.* *J Appl Phys*[J], 1984, 55(6): 2083

- [3] Gutfleisch O, Willard M. A, Bruck E *et al.* *Adv Mater*[J], 2011, 23: 821
- [4] Brown D, Ma B M, Chen Z M. *J Magn Magn Mater*[J], 2002, 248: 432
- [5] Chen Z M, Zhang Y, George C *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 1999, 206: 8
- [6] Yang S, Li S D, Liu X S *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2002, 343: 217
- [7] Xu Xingguo(徐兴国), Xu Hui(徐 晖), Tan Xiaohua(谭晓华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1450
- [8] Ma Le(马 乐), Xu Hui(徐 晖), Bai Qin(白 琴) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(4): 1003
- [9] Todd I, Davies H A, Gibbs M R J *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 1999, 196-197: 196
- [10] Yapp R, Davies H A, Leccabue F *et al.* *Maters Letters*[J], 1999, 38: 33
- [11] Lewis L H, Collins S M, Kramer M J *et al.* *IEEE Trans Magn*[J], 2001, 37(4): 2486
- [12] Kramer M J, Lewis L H, Tang Y *et al.* *Scripta Materialia*[J],

- 2002, 47: 557  
17C716
- [13] Kramer M J, Lewis L H, Fabietti L M *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2002, 241: 144  
[19] Xing M Y, Han J Z, Lin Z *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2013, 331: 140
- [14] Kramer K J, Mecco H, Dennis K W *et al.* *J Non-crystal Solid* [J], 2007, 353: 3633  
[20] Zhou Xiaoqing(周晓庆), Liu Shengye(刘盛业), Lv Xiangke (吕向科) *et al.* *Electronic Components and Materials* (电子元件与材料) [J], 2013, 32(12): 25
- [15] Wang C, Yan M. *Mater Sci Eng B*[J], 2006, 128: 216  
[21] Yan C J, Guo S, Chen R J *et al.* *Chin Phy B*[J], 2014, 23(10): 107 501
- [16] Herbst J F, Meyer M S, Pinkerton F E. *J Appl Phys*[J], 2012, 111: 07A718  
[22] Paolasini L, Dervenagas P, Vulliet P *et al.* *Phys Rev B*[J], 1998, 58: 12 117
- [17] Skoug E J, Meyer M S, Pinkerton F E *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2013, 574: 552  
[23] Herbst. *Rev Mod Phys*[J], 1991, 63(4): 819
- [18] Zhou C, Pinkerton F E, Herbst J F. *J Appl Phys*[J], 2014, 115:

## Effect of Chamber Pressure on the Magnetic Property and Microstructure of the Melt-spun $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$ Alloy

Li Weidan, Tan Xiaohua, Ren Kezhi, Xu Hui, Hou Xueling, Lu Bo

(Institute of Materials Science & Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** The  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  ribbons were prepared by melt-spinning at various chamber pressures. The effect of chamber pressure on the magnetic property and microstructure of  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  alloy was investigated. Results show that the magnetic property and microstructure of the  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  alloy are sensitive to the chamber pressure. With the chamber pressure increasing, the coercivity increases while the remanence and maximum magnetic energy product reach their maximum values at 0.05 MPa. The results of X-ray diffraction and transmission electron microscope indicate that the  $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$  alloy has the highest volume fraction of hard magnetic  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase and uniform microstructure at a chamber pressure of 0.05 MPa, resulting in optimal magnetic properties.

**Key words:** chamber pressure; melt-spun ribbons; magnetic property; microstructure

---

Corresponding author: Tan Xiaohua, Ph. D., Associate Professor, Institute of Materials Science & Laboratory for Microstructures, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337032, E-mail: tanxiaohua123@shu.edu.cn