

# Ce 掺杂 Nd-Fe-B 永磁合金的结构及磁性能研究

汪元亮<sup>1</sup>, 张国清<sup>1</sup>, 黄有林<sup>1</sup>, 侯育花<sup>1</sup>, 郭开祥<sup>1</sup>, 钟震晨<sup>2</sup>

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 江西理工大学, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 通过电弧熔炼和熔体快淬技术制备了具有不同 Ce 含量的(Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 系列合金薄带, 研究发现, 薄带主要由 Re<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相和一定量的  $\alpha$ -Fe 相组成。不同的甩带速度对样品的磁性能影响显著, 其中甩带速度为 30 m/s 所制备薄带的磁性能最佳。随着 Ce 含量的增加, 薄带的磁性能整体呈下降趋势, 矫顽力从  $x=0$  时的 800 kA/m 下降到  $x=0.5$  时的 413 kA/m。但在  $x=0.2$  时, 矫顽力可达 594 kA/m, 呈现反常增加现象, 这与物质稀释定律相反, 这可能归因于 Ce 混合价态所导致的相分离。 $x=0.25$  时, 相比未添加 Ce 的样品, 最大磁能积几乎没有下降, 这表明 Ce 在稀土永磁中应用潜力巨大。

**关键词:** 钕镨铁硼; 熔体快淬; 磁性能

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0146-05

稀土永磁材料因其具有优异的综合磁性能, 广泛应用于航空航天、医疗器械、新能源汽车和风力发电等领域。其市值已接近硬磁材料的二分之一。稀土在稀土永磁材料中的消耗占据稀土总消耗量的近一半。稀土特别是 Nd、Pr、Dy 和 Tb 等元素的过渡消耗引起了业内学者及相关部门的忧虑<sup>[1-5]</sup>。作为地壳储量居第一的高丰度轻稀土元素 Ce 长期作为 Nd、Pr 的副产品开发, 处于供过于求的市场积压状态。因此开发高含量轻稀土元素的高性能稀土永磁材料的研究显得尤为重要, 高丰度稀土元素在稀土永磁材料中的应用也逐渐成为研究热点。Pathak 等人<sup>[6]</sup>采用熔体快淬技术制备了 NdCeFeB 系列薄带合金, 研究发现, Ce 的加入可能会引起相分离, 形成双主相。在此基础上作者通过再添加其他少量的 Co 和 ZrC, 其最大矫顽力和磁能积分别可达 1504 kA/m 和 120 kJ/m<sup>3</sup>。Pei 等人<sup>[7]</sup>研究了 Ce 掺杂对[(NdPr)<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>]<sub>27</sub>Fe<sub>72</sub>B 合金的结构和性能的影响, 发现  $x=0.24$  时样品的矫顽力呈现反常增加现象, 矫顽力可达 676 kA/m, 作者把这种现象归因于细小的晶粒及更宽的富钕晶间相。钢铁研究总院<sup>[8]</sup>采用双合金方法, 其中一种为 Nd-Fe-B, 另一种为(Nd, Ce)-Fe-B, 通过混合、氢爆、气流磨、取向压制、烧结及退火制备出了名义成分为(Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>30</sub>(Fe, TM)<sub>ba1</sub>B<sub>1</sub> ( $x=0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.45$ )的磁体。其在 Ce 含量为 30 at%时, 磁体的最大磁能积高达 343 kJ/m<sup>3</sup>。

以上研究表明, Ce 在稀土永磁中的应用潜力巨大。

本实验采用电弧熔炼和熔体快淬技术制备名义成分为(Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 系列薄带合金, 研究不同的甩带速度和 Ce 含量变化对样品物相成分和磁性能的影响。试图为高丰度稀土元素在稀土永磁中的应用提供更多的制备工艺数据, 揭示 Ce 含量对磁性交换作用的内在机制。

## 1 实验

首先采用电弧熔炼方法制备得到名义成分为(Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$ )的铸锭。铸锭经过机械破碎后装进石英管, 在纯氩气保护气氛下感应融化并利用气压差使其从 2 mm 孔径的石英管管口中喷出, 快速喷出的液滴滴在高速旋转的铜辊上, 最终制备得到薄带状样品。铜辊的转速分别为 26, 28, 和 30 m/s。把制备得到的薄带样品密封在真空石英管内, 再进行退火。退火温度选在 600 °C, 时间为 5 min。利用德国耐驰 404F3 型差示扫描量热仪对未退火样品进行 DSC 检测分析。样品的物相采用德国 BRUKER/AXS 公司的 ADVANCE D8 型 X 射线衍射仪进行检测分析。采用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS Dynalool 进行磁性能的测试。

## 2 结果与讨论

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(51401103, 11304146, 51564037); 江西省自然科学基金(20151BAB216003, 20151BAB212005, 20161BAB206110); 航空基金(2014ZF56017)资助

作者简介: 汪元亮, 男, 1990 年生, 硕士, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-86453203, E-mail: yliangwong@163.com

快淬态的薄带一般都会存在一定量的非晶相<sup>[9]</sup>, 本实验中, 因所采用的甩带速度较快, 样品来不及完全晶化, 因此会残留一部分的非晶相。最终得到的样品是晶态相和非晶态相的混合相。通常非晶相对磁性的提高不利。图 1 显示了(Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 未退火薄带的 DSC 曲线, 发现未添加 Ce(x=0)和添加 Ce(x=0.3)的薄带分别在 625 和 621 °C 存在一个放热峰, 说明未退火的样品中有非晶相的存在。为了消除样品中的非晶相, 根据 DSC 测试结果, 将其退火工艺确定为 600 °C, 5 min。

2.1 不同 Ce 含量薄带的物相组成

甩带速度为 30 m/s 退火前后不同成分薄带(x=0, 0.2, 0.3)的 XRD 图谱见图 2 所示。可以发现, 不同条件下薄带物相均由 Re<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相和 α-Fe 组成。在 Nd 含量为标准化学计量比 (2:14:1) 成分条件下, α-Fe 相的形成较难被抑制。x=0 时的薄带经过 600 °C, 5 min 退火后, α-Fe 相衍射峰的相对强度下降明显, 而 x=0.2 和 x=0.3 的薄带经过退火后 α-Fe 相衍射峰的相对强度增

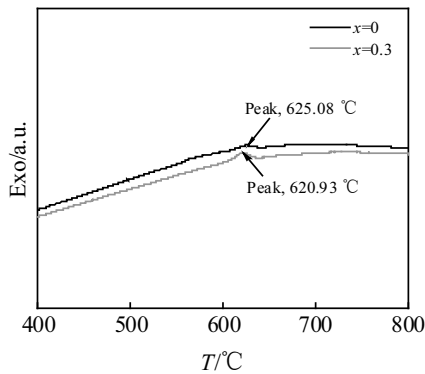


图 1 (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 未退火样品的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of unannealed (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ribbons

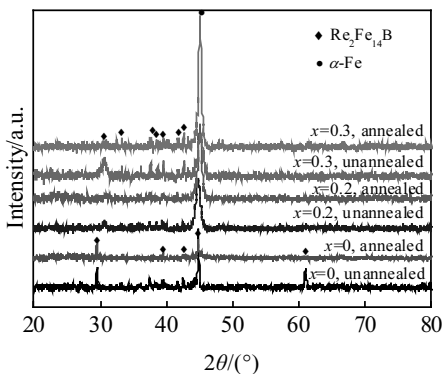


图 2 不同成分样品退火前后(x=0, 0.2, 0.3)的 XRD 图谱, 其中甩带速度为 30 m/s

Fig.2 XRD patterns of annealed and unannealed (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (x=0, 0.2, 0.3) ribbons prepared at the wheel velocity of 30 m/s

强。这表明退火过程中 Ce 可能在一定程度上对 α-Fe 相的生成有一定的促进作用。对比不同成分的 XRD 图谱, 可以知道 Ce 的加入并不会改变样品中以主相 Re<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相和部分 α-Fe 共存的状态。

2.2 不同甩带速度和不同成分薄带的磁性

图 3 为不同甩带速度所制备的不同 Ce 含量 Nd-Fe-B 薄带合金的磁滞回线, 从图中可以看出不同的甩带速度对样品的磁滞回线形状影响显著。在 x=0 即不添加 Ce 的情况下, 3 种不同甩带速度下, 样品磁滞回线的形状有明显的区别。x=0 时, 速度为 30 m/s 所制备合金薄带的磁滞回线方形度最好, 矫顽力和剩磁最高, 分别达到 800 kA/m 和 0.83 T, 28 m/s 的矫顽力为 447 kA/m, 而 26 m/s 制备的样品由于磁滞回线存在明显的“台阶”现象, 因而矫顽力最低, 仅为 337 kA/m。在其他 3 种成分 (x=0.1、x=0.2 和 x=0.3) 样品中, 与 x=0.1 成分样品一致, 30 m/s 所制备的薄带矫顽力皆为最大。本实验中采用的成分为正分的 2:14:1, 此成分条件下, 较难获得不含软磁相 α-Fe 的 Nd-Fe-B 永磁合金, 见图 2 XRD 图谱所示。因此不同工艺条件下, 软磁相 α-Fe 如果没有和硬磁相发生较强的交换耦合作用, 则会使得样品的磁滞回线呈现双相形为, 见图 3 所示。未耦合好的软磁相 α-Fe 会成为反向磁化的形核中心<sup>[10]</sup>, 这会使得材料过早的被反磁化, 因而使得矫顽力降低, 如 x=0.1 时, 甩带速度为 26 m/s 所制备的样品。不同甩带速度条件下, 30 m/s 所制备的样品的矫顽力明显优于 26 m/s 和 28 m/s 所制备的薄带, 这可能是因为 30 m/s 的条件下硬磁相和软磁相之间的交换耦合作用较强, 两相之间的交换耦合作用对反磁化畴的形成起着阻碍作用<sup>[11]</sup>。磁滞回线上表现为 30 m/s 的样品在第二象限退磁曲线上只存在一个小台阶, 而 26 和 28 m/s 制备的样品出现明显的“双腰”。

综合上述分析和讨论, 发现 4 个不同成分的样品中, 30 m/s 所制备的矫顽力都为最高, 因此选定 30 m/s 作为参考速度, 研究不同 Ce 含量对制备合金磁性的影响。退火前后不同 Ce 含量薄带的 XRD 图谱如图 2 所示。如上文讨论, 退火前和退火后的薄带主要是由主相 Re<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相和部分 α-Fe 相组成。退火过程在一定程度上可以减少 α-Fe 相含量, 但 Ce 元素可能对 α-Fe 相的形成具有一定的促进作用以及部分非晶在晶化过程中也会析出一定量的 α-Fe<sup>[12]</sup>, 最终表现为 α-Fe 出现增加的趋势。

图 4 为 30 m/s 甩带速度下不同成分薄带的磁滞回线, 图 5 为其对应的磁性能变化曲线。由图 4 可以发现, 不同成分样品第二象限退磁曲线中都存在小台阶, 根据图 2 的 XRD 分析可知, 这是由于 α-Fe 未能和硬磁相

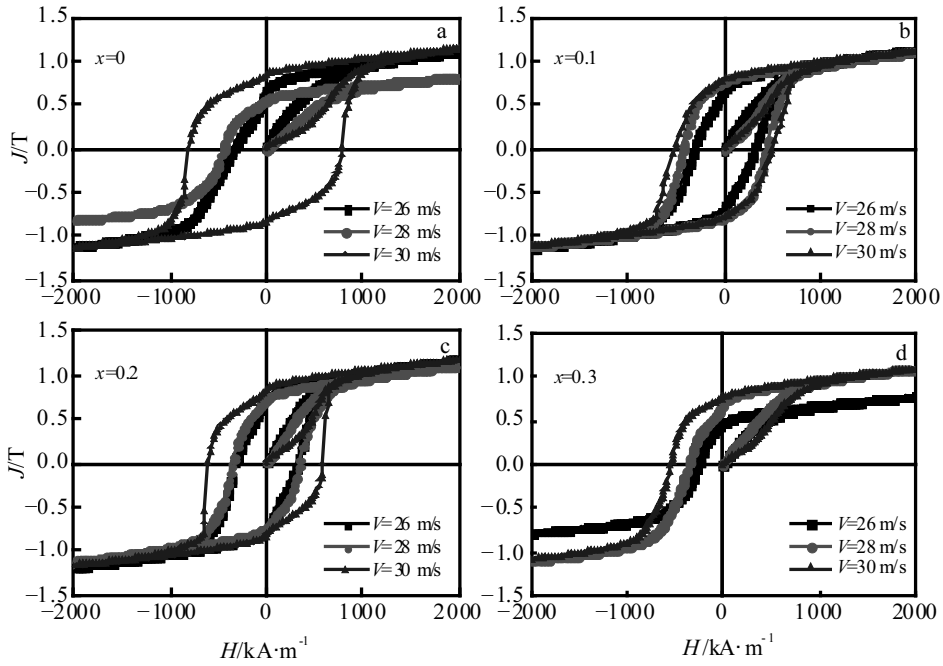


图 3 不同甩带速度下(Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 系列薄带的磁滞回线

Fig.3 Hysteresis loops of annealed (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ribbons prepared at different wheel velocities: (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.2, and (d) x=0.3

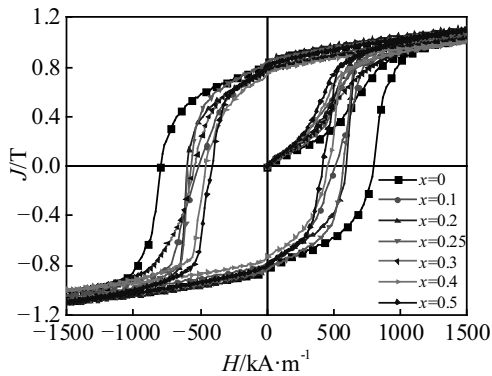


图 4 (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 经 30m/s 甩带并退火后薄带的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of annealed (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ribbons prepared at wheel velocity of 30 m/s

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 完全耦合所致。 $\alpha$ -Fe 属于软磁相，不利于矫顽力的提高。随着 Ce 含量的增加，矫顽力整体上呈现下降的趋势，矫顽力从  $x=0$  时的 800 kA/m 下降到  $x=0.5$  时的 413 kA/m，下降幅度达到 48.4%。矫顽力的下降主要是因为 Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的磁晶各向异性场要远低于 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的，仅为其一半。令人感兴趣的是， $x \geq 0.1$  时，薄带合金的矫顽力呈现先增加后减小的趋势，矫顽力从  $x=0.1$  时的 510 kA/m 增加到  $x=0.2$  时的 594 kA/m，随后单调下降，但下降趋势明显减缓。这与物相的稀释定律相反。相关文献也有类似报道<sup>[4-6,13]</sup>，目前对于这

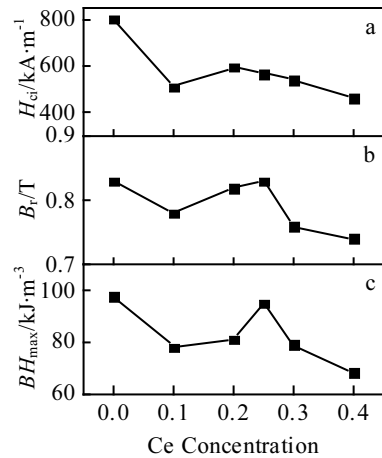


图 5 (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 系列薄带的磁性能

Fig.5 Dependence of magnetic properties on the Ce concentration for (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ribbons: (a) intrinsic coercivity, (b) remanent magnetization, and (c) maximum energy product

一现象的解释还存在一定的争议。早在 20 世纪 90 年代，Capehart 等人<sup>[14]</sup>就发现 Ce 在 Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相中呈现由+3 价和+4 价电子态组成的混合价。基于不同 Ce 含量，R 和 Ce 会占据不同的 R (4g) 和 R (4f) 位置，最终会形成固溶、部分有序或完全有序相。对于(Nd, Ce)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相，由于原子尺寸效应，Ce 更倾向于占据较大的 R(4g)

位置,导致了弱部分有序和相分离。矫顽力的反常增加现象可能与相分离所引起的磁交换作用有关。

由图 5 所示, 30 m/s 甩带速度、不同成分条件下, 剩磁和最大磁能积在  $x=0.2$  和  $x=0.25$  时, 呈现较高的值, 剩磁分别为 0.82 和 0.83 T, 相比原始成分前者仅下降 1.2%, 后者则保持不变; 最大磁能积分别为 81 kJ/m<sup>3</sup> 和 95 kJ/m<sup>3</sup>, 相比原始仅下降 17% 和 2.8%。这表明, 高丰度稀土元素 Ce 在稀土永磁中具有很大的潜在应用价值。

### 2.3 (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 薄带合金的交换耦合作用分析

钕铁硼永磁材料晶粒之间存在两种相互作用, 即长程静磁相互作用和晶粒间的交换耦合作用。晶粒尺寸较大时长程静磁作用使矫顽力下降明显<sup>[15]</sup>, 晶粒尺寸细小时晶粒之间交换耦合作用更加明显, 交换耦合作用也会使得矫顽力下降<sup>[16]</sup>。通过 Henkel<sup>[17,18]</sup>曲线可以判断磁体晶粒之间的相互作用和强度, 为分析样品磁性能的变化提供佐证。Henkel 曲线的公式如下:

$$\delta M(H) = M_d(H) - [1 - 2M_r(H)]$$

$\delta M$  值是两种交换作用相互竞争的结果<sup>[19]</sup>。若  $\delta M=0$ , 说明晶粒间不存在相互作用。若  $\delta M>0$ , 说明晶粒间以交换耦合作用为主。若  $\delta M<0$ , 则说明晶粒间的相互作用以长程静磁交换作用为主。

图 6 为甩带速度为 30 m/s 且经过 600 °C, 5 min 退火后所制备薄带的 Henkel 曲线。从图中可以看出, 磁场较小时  $\delta M$  为正值且在矫顽力附近达到最大值, 说明 3 个所示成分的样品都表现为有较强的交换耦合作用。其中  $x=0.2$  时,  $\delta M$  值最大, 表明其交换耦合作用强度最高, 表现出其在掺入 20 at% 稀土含量时, 剩磁并没有明显降低, 仍高达 0.82 T。而  $x=0.4$  时,  $\delta M$  的峰值最低, 说明交换耦合作用最弱, 对应着剩磁和矫顽力最低, 分别仅为 0.74 T 和 459 kA/m。  $x=0$  时, 其交换耦合作用强度介于  $x=0.1$  和  $x=0.4$  成分样品之间。但是由于 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 本身的磁晶各向异性场和饱和磁化强

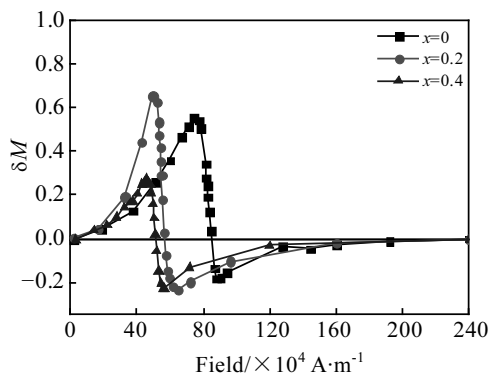


图 6 (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 系列薄带的 Henkel 曲线

Fig.6 Henkel plots of (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ribbons

度远比 Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的要高, 因此其剩磁仍然最高。本研究表明, 与物质稀释定律不同, Ce 的加入并没有引起 NdFeB 永磁合金性能的剧烈下降, 相反, 其在  $x=0.2$  时, 会出现矫顽力反常增加现象, 且随添加量的增加, 矫顽力下降趋势明显减缓。通过工艺调整, 还能使得大添加量 Ce 时的最大磁能积仅微弱下降, 这表明高丰度稀土元素在稀土永磁中大有可为。

## 3 结 论

1) 通过对 (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 系列薄带的研究发现, Ce 的加入并不会改变样品中以主相 Re<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相和部分  $\alpha$ -Fe 相共存的状态。在 3 个不同的甩带速度中, 30 m/s 制得的薄带经过 600 °C, 5 min 退火后的矫顽力、剩磁和磁能积均优于 26 和 28 m/s 薄带对应的磁性能。这归因于 30 m/s 所制得的合金中硬磁相和软磁相之间较强的交换耦合作用, 两相之间的交换耦合作用对反磁化畴的形成起着阻碍作用。

2) 最佳制备工艺条件下, 随着 Ce 含量的增加, 矫顽力整体呈现下降趋势, 矫顽力从  $x=0$  时的 800 kA/m 下降到  $x=0.5$  时的 413 kA/m, 下降幅度达到 48.4%。矫顽力的下降归因于 Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 较低的磁晶各向异性场。但在  $x=0.2$  时, 矫顽力可达 594 kA/m, 呈现反常增加现象, 这可能是由于 Ce 混合价态所导致的相分离造成的。Henkel 曲线分析表明,  $x=0.2$  时, 薄带合金的交换耦合作用最强。

## 参考文献 References

- [1] Liu Q Z, Xu F, Wang J *et al. Scripta Materialia*[J], 2013, 68(9): 687
- [2] Hirota K, Nakamura H, Minowa T *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2006, 42(10): 2909
- [3] Yan G L, McGuinness P J, Farr J P G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 491(1-2): 20
- [4] Huang Y L, Wang Y, Hou Y H *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, 399: 175
- [5] Hou Y H, Wang Y L, Huang Y L *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 115(15): 385
- [6] Pathak A K, Khan M, Gschneidner Jr K A *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27(16): 2663
- [7] Pei K, Zhang X, Lin M *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, 398: 96
- [8] Zhu M G, Li W, Wang J D *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2014, 50(1): 1 000 104
- [9] Zha Wusheng(查五生), Liu Jinyun(刘锦云), Wang Zhengyun(王正云) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金

- 属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 174
- [10] Chang W C, Chiou D Y, Wu S H *et al. Applied Physics Letters*[J], 1998, 72(1): 121
- [11] Kneller E F, Hawig R. *IEEE Trans Magn*[J], 1991, 27(4): 3588
- [12] Wang Zuochen(王佐诚), Zhang Maocai(张茂才), QiaoYi(乔祎) *et al. Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 1998, 5(2): 62
- [13] Hussain M, Zhao L Z, Zhang C *et al. Physica B: Condensed Matter*[J], 2016, 483: 69
- [14] Capehart T W, Mishra R K, Meisner G P *et al. Applied Physics Letters*[J], 1993, 63(26): 3642
- [15] Schrefl T, Schmidts H F, Fidler J *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1993, 124(3): 251
- [16] Fukunaga H, Inoue H. *Japanese Journal of Applied Physics* [J], 1993, 32: 1347
- [17] Chen Q, Ma B M, Lu B *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1999, 85(8): 5917
- [18] Liu Z W, Zeng D C, Ramanujan R V *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2009, 105(7): 736
- [19] Zhang M, Li Z B, Shen B G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 651: 144

## Effects of Ce Doping on the Structure and Magnetic Properties for Nd-Fe-B Alloy

Wang Yuanliang<sup>1</sup>, Zhang Guoqing<sup>1</sup>, Huang Youlin<sup>1</sup>, Hou Yuhua<sup>1</sup>, Guo Kaixiang<sup>1</sup>, Zhong Zhenchen<sup>2</sup>

(1. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:**  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ribbons were prepared by arc melting followed by melt spinning. It is found that the ribbons are mainly composed of the main phase  $\text{Re}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\alpha\text{-Fe}$  phase. The optimum magnetic properties can be obtained at the wheel velocity of 30 m/s. With increasing the Ce content, the coercivity declines from 800 kA/m when  $x=0$  to 413 kA/m when  $x=0.5$ . However, the coercivity is anomalously high when 20% Nd is replaced by Ce. It is attributed to the phase segregation induced by mixed valence state of Ce. Almost no reduction in the maximum energy product is demonstrated when  $x=0.25$ . It is suggested that Ce has a great potential application in the permanent magnetic materials.

**Key words:** NdCeFeB; melt-spinning; magnetic properties

---

Corresponding author: Huang Youlin, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453203, E-mail: hyl1019\_lin@163.com