

# 利用共伴生混合稀土制备 RE-Fe-B 永磁材料

张雪峰<sup>1,2</sup>, 施尧<sup>2</sup>, 马强<sup>2</sup>, 刘艳丽<sup>2</sup>, 史孟飞<sup>2</sup>, 李永峰<sup>2</sup>, 王高峰<sup>1</sup>, 赵增茹<sup>2</sup>

(1. 内蒙古科技大学 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用国家重点实验室培育基地, 内蒙古 包头 014010)

(2. 内蒙古科技大学 数理与生物工程学院, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:** 利用白云鄂博共伴生混合稀土(MM)制备了成分为 $(\text{PrNd})_{14-x}\text{MM}_x\text{Fe}_{80.4}\text{B}_{5.6}$ 的稀土永磁材料, MM 替代 30%PrNd 合金, 磁体磁能积为  $238.08 \text{ kJ/m}^3$ , 剩磁为 1.18 T, 矫顽力  $726.75 \text{ kA/m}$ , 发现 La、Ce 元素以氧化物的形式分布在富稀土相中, 主相中存在  $(\text{NdCe})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  固溶体, 相比单独添加 La、Ce 的磁体, 获得相同的磁性能时,  $(\text{PrNd})_{14-x}\text{MM}_x\text{Fe}_{80.4}\text{B}_{5.6}$  磁体的 La 含量较高, 磁体中混合稀土 La、Ce、Pr、Nd 的协同作用促进了 MM 的高效利用。利用高场动态磁畴显微镜观察了磁体的畴结构动态变化, 磁体内部出现大量的穿晶畴, 穿晶畴的畴壁可穿过晶界, 磁化过程中磁畴扩展容易。

**关键词:** 白云鄂博矿; 共伴生混合稀土; 克尔显微镜; 穿晶畴; 矫顽力

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0748-05

21 世纪科技发展的主要方向之一就是新材料的研制和应用, 其中稀土永磁材料就占据 39% 的份额。而 NdFeB 稀土永磁材料因具有高剩磁, 高磁能积, 其性价比为 SmCo 的 149%, 被称之为“磁王”<sup>[1-5]</sup>。我国的 NdFeB 磁性材料生产占全世界的 80%, 制备 NdFeB 主要原材料镨钕合金主要来自于白云鄂博矿, 该稀土矿的轻稀土元素具有丰度高、共伴生等特点, 镨钕合金是从原生矿混合稀土中提炼出来的, 其中 La、Ce 的丰度值最高, 占据稀土总量的 80% 左右, 在 Pr、Nd 金属提炼的同时, 这些金属也同时被提炼, 产量很高, 然而其价格却远低于 Pr、Nd 等金属, 镨钕合金的大量应用导致镧、铈等金属的大量积压, 污染环境<sup>[6, 7]</sup>。混合稀土中的 La、Ce 元素所形成的化合物  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  一样具有高的饱和磁化强度和各向异性场, 有可能制备出低成本的 REFeB 永磁材料<sup>[8]</sup>。磁光克尔效应磁畴显微镜一直是磁性材料磁畴表征的主要手段, 目前该技术在高磁场测试方面有了很大突破, 最高磁场可达 2 T, 可直观确定高矫顽力稀土永磁材料的矫顽力机制。

本研究利用低价位的共伴生混合稀土金属(MM)替代部分镨钕合金制备了 REFeB 磁体, 探索了磁体的工艺条件, 研究了磁体中混合稀土元素的协同作用, 为共伴生混合稀土的利用寻找了新的出路, 混合稀土的利用简化了稀土分离萃取工艺, 可大大降低材料成本同时减轻了环境污染。

## 1 实验

分别利用 La、Ce、MM (La-25.87%, Ce-53.56%, Pr-6.59%, Nd-13.98%) 替代烧结钕铁硼磁体中的 PrNd, 用悬浮熔炼炉熔炼成铸锭, 经破碎、球磨至  $3\sim 5 \mu\text{m}$ , 经  $1040\sim 1080 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结, 保温 120 min, 分别在  $900\text{、}650 \text{ }^\circ\text{C}$  的温度下回火, 保温 110 min。利用磁滞回线测量仪 (NIM200C) 测量磁性能, 分析了磁体性能随混合稀土添加量的变化规律。利用扫描电镜 SEM (QUANTA-400)、透射电镜 TEM (JEM-2100)、能谱 EDS (NORAN QUEST L2) 仪分析了 La、Ce 元素的微观分布, 利用 XRD (D8-ADVANCE) 确定了相组成, 利用高场强 (2 T) 克尔效应磁畴显微镜 (BH-786IP-PK) 观察了磁体的磁畴结构。

## 2 结果与讨论

成分为  $(\text{PrNd})_{14}\text{Fe}_{80.4}\text{B}_{5.6}$  磁体中添加 La、Ce、混合稀土, 表 1 是单独添加 La、Ce 元素的磁体的磁性能。可见, 磁体随镧含量替代镨钕合金的质量比的增加, 磁性能逐渐降低, 镧含量对磁体的矫顽力影响较大, 镧替代镨钕 1.1% 的磁体矫顽力下降至  $399.59 \text{ kA/m}$ , 图 1 是含镧磁体的透射电镜照片。发现镧在主相内部含量较少, 主要分布在晶粒边界处, 且氧含量比晶粒内部高, 镧更容易与氧结合, 镧进入晶界破坏了富钕相的分布。

收稿日期: 2014-03-18

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (2012MS0802)

作者简介: 张雪峰, 女, 1964 年生, 博士, 教授, 内蒙古科技大学 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用国家重点实验室培育基地, 内蒙古 包头 014010, E-mail: xuefeng367@163.com

表 1 单独添加 La、Ce 磁体的磁性性能

Table 1 Magnetic performance of magnets with La or Ce

La/RE (%)	$B_r/T$	$H_{c_j}/kA \cdot m^{-1}$	$(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$	Ce/RE (%)	$B_r/T$	$H_{c_j}/kA \cdot m^{-1}$	$(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$
0	1.31	1094.5	323.2	0	1.31	1094.5	323.2
0.1	1.25	819.88	267.04	5	1.29	1035.6	310.56
0.3	1.22	849.33	260	10	1.23	1014.1	280.16
0.5	1.24	769.73	264.96	15	1.21	803.16	261.2
0.7	1.20	699.84	250	20	1.22	783.26	258.56
0.9	1.11	709.24	200	25	1.19	690.93	240.08
1.1	1.12	399.59	160	30	1.14	574.71	223.84

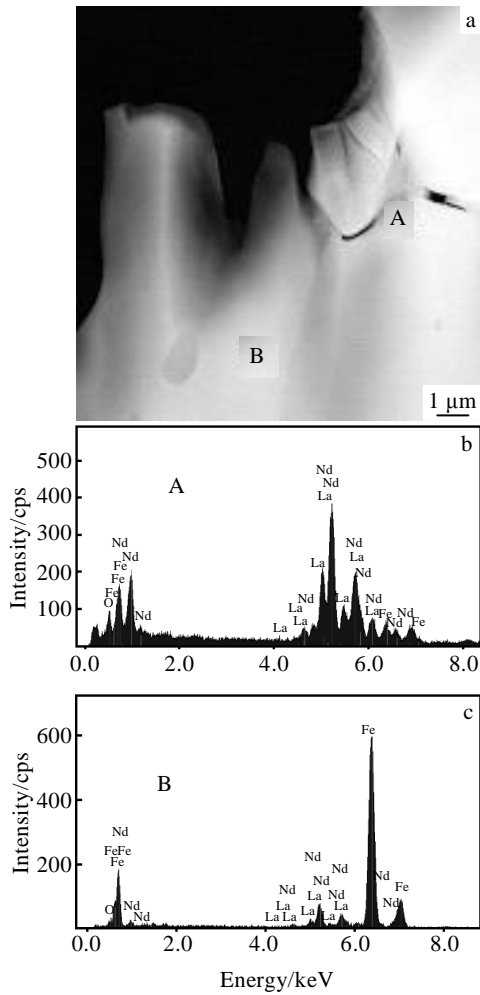


图 1 含镧 1.1% 磁体 TEM 照片与 EDS 能谱

Fig.1 TEM image (a) and EDS spectra (b, c) of magnets with 1.1% La

如表 1 所示，磁体随钕含量替代镨钕合金的质量比的增加，磁性能有所降低，30%Ce 替代磁体中的镨钕，矫顽力为 574 kA/m，剩磁下降缓慢。图 2 为添加 Ce 元素磁体的 XRD 图谱。可以发现主相的部分峰位有偏移，这是由于钕元素进入了磁体的主相，占据了 Nd 的晶位，形成了 NdCeFeB 固溶体，成多主相结构。与镧相比，钕可以较大比例替代镨钕。

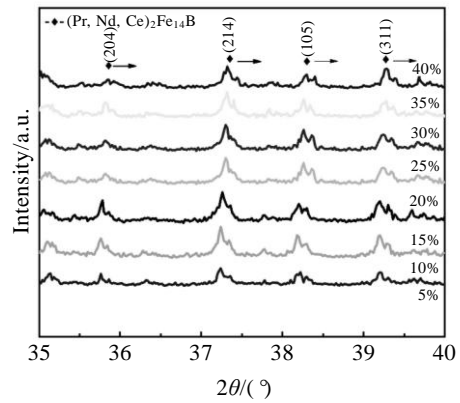


图 2 不同 Ce 添加量  $(PrNd)_{14-x}Ce_xFe_{80.4}B_{5.6}$  磁体 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of  $(PrNd)_{14-x}Ce_xFe_{80.4}B_{5.6}$  alloy with different Ce contents

图 3 是利用 MM 制备的成分为  $(PrNd)_{14-x}MM_xFe_{80.4}B_{5.6}$  的磁体性能，磁能积在  $160 \sim 320 kJ/m^3$  之间，矫顽力在  $1034.8 \sim 445.76 kA/m$ ，MM 替代 30%PrNd 合金，磁能积为  $283.08 kJ/m^3$ ，剩磁为 1.18 T，矫顽力  $726.75 kA/m$ ，随 MM 替代镨钕合金的质量分数增加，磁性能呈下降趋势。

表 2 中对比添加了 La、Ce、MM 磁体达到相同磁性性能时的镧、钕含量（质量比），发现在 3 种类型的磁

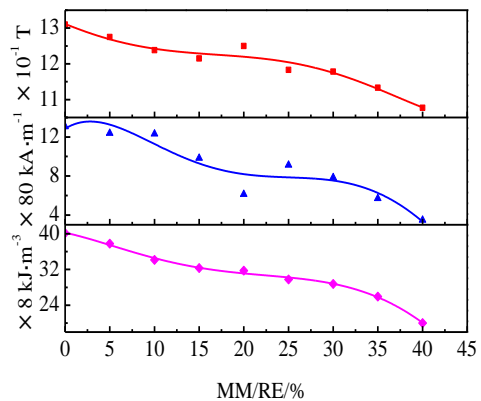


图 3  $(PrNd)_{14-x}MM_xFe_{80.4}B_{5.6}$  磁体磁性性能

Fig.3 Magnetic performance of  $(PrNd)_{14-x}MM_xFe_{80.4}B_{5.6}$  alloy

表 2 不同类型磁体 La、Ce 含量对比  
Table 2 La and Ce content of different magnets

Magnet	Ce/RE (%)	La/RE (%)	$B_r/T$	$H_{c_j}/kA\ m^{-1}$	$(BH)_{max}/kJ\ m^{-3}$
Containing La magnet		0.9	1.11	708.44	200
Containing Ce magnet	35		1.14	515.09	207.52
MM magnet	18.75	9.06	1.13	452.92	207.36

体获得基本一致的磁性能时，单独添加 La 的磁体中 La 元素占稀土总量的 0.9%，含 Ce 磁体中 Ce 元素占稀土总量 35%，混合稀土磁体中 La 元素占稀土总量 9.06%、Ce 元素占稀土总量 18.75% (PrNd)，La 元素对矫顽力影响较大，而混合稀土中 La 含量高达 25%，如何增加镧元素的含量，成为高效利用混合稀土的关键，相对于含镧磁体，混合稀土磁体中镧元素在稀土总量的比例提高了 10 倍，原因可能是混合稀土中 La、Ce、Pr、Nd 的共生特点使 La 更多的进入主相，促进了 LaFeB 的成相。由图 4 中 LaO、CeO 峰的出现可以推断出部分镧、铈元素以氧化物的形式存在与富钕相中，部分镧、铈进入主相， $(PrNd)_{14-x}MM_xFe_{80.4}B_{5.6}$  磁体的氧含量较高，可能是镧、铈元素优先与氧结合，图 5 中能谱的点扫描结果证明 La、Ce 元素除部分分布在富稀土相中，主相中也有大部分 La、Ce 存在，由图 4、图 5 分析可以推断主相可能成 PrFeB、NdFeB、CeFeB、LaFeB 多主相结构，LaFeB 的饱和磁化强度为 1.38 T，CeFeB 的饱和磁化强度为 1.17 T，可保持磁体的磁性能。混合稀土中 La、Ce、Pr、Nd 的协同作用，促进了 Pr、Nd 的高质化利用，提高了 MM 的利用率。

利用动态磁畴显微镜观察了在外加磁场下  $(PrNd)_{14-x}La_xFe_{80.4}B_{5.6}$ 、 $(PrNd)_{14-x}MM_xFe_{80.4}B_{5.6}$  的磁畴结构变化，发现有大量的连续型穿晶畴，富钕相的积

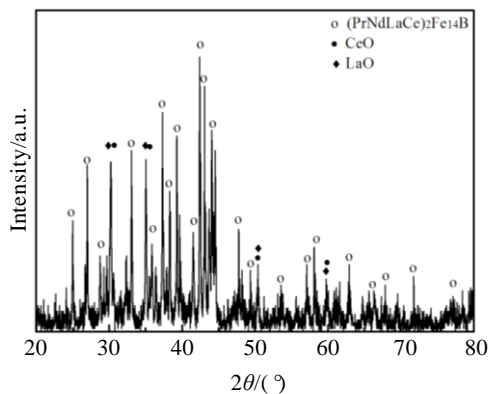


图 4  $(PrNd)_{14-x}MM_xFe_{80.4}B_{5.6}$  ( $x=4.2$ ) 磁体的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of  $(PrNd)_{14-x}MM_xFe_{80.4}B_{5.6}$  ( $x=4.2$ ) magnet

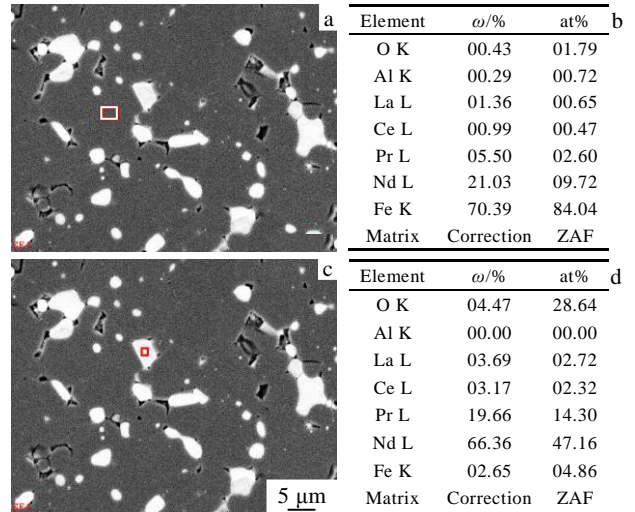


图 5  $(PrNd)_{14-x}MM_xFe_{80.4}B_{5.6}$  磁体微观形貌和 EDS 成分分析  
Fig.5 SEM images (a, c) and EDS spectrum analysis results (b, d) of  $(PrNd)_{14-x}MM_xFe_{80.4}B_{5.6}$  magnet

聚引起部分晶界处主相晶粒接触，晶粒边缘磁畴的能量升高，满足能量最小原理，穿晶畴表现出连续性特点，畴壁可以穿过晶界，磁畴跨越 2 个或多个晶粒，在外加磁场的的作用下，磁畴的形核扩展变得极为容易，这与镧或铈进入富稀土相，改变其分布有关。图 6 为  $(PrNd)_{14-x}La_xFe_{80.4}B_{5.6}$  磁体中穿晶畴在磁化过程中的变化。图 7 为  $(PrNd)_{14-x}MM_xFe_{80.4}B_{5.6}$  磁体磁化过程中 3 个晶粒的穿晶畴连续转动。

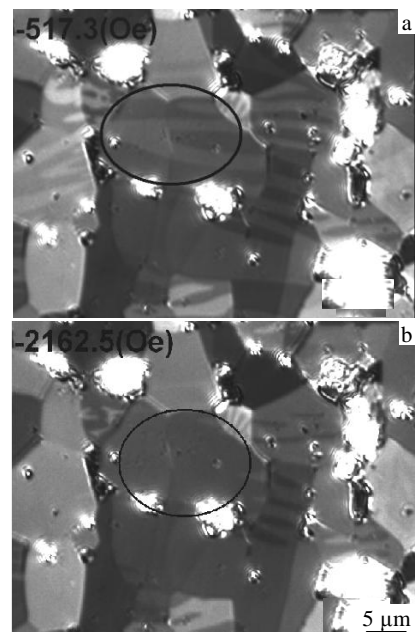


图 6  $(PrNd)_{14-x}La_xFe_{80.4}B_{5.6}$  ( $x=0.126$ ) 磁体的磁畴照片

Fig.6 Magnet domain images of  $(PrNd)_{14-x}La_xFe_{80.4}B_{5.6}$  ( $x=0.126$ ) magnet

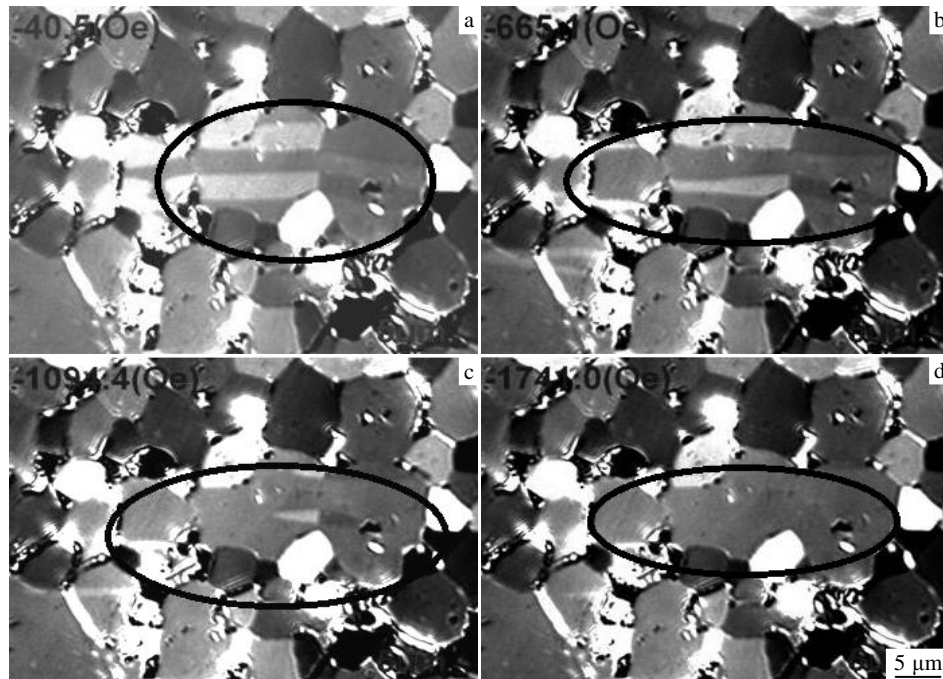


图7 (PrNd)<sub>14-x</sub>MM<sub>x</sub>Fe<sub>80.4</sub>B<sub>5.6</sub> (x=4.2) 磁体的磁畴照片

Fig.7 Magnet domain images of (PrNd)<sub>14-x</sub>MM<sub>x</sub>Fe<sub>80.4</sub>B<sub>5.6</sub> (x=4.2) magnet

### 3 结 论

1) 利用白云鄂博原矿混合稀土 (MM) 制备了成分 (PrNd)<sub>14-x</sub>MM<sub>x</sub>Fe<sub>80.4</sub>B<sub>5.6</sub> 的磁体, 磁能积 240~320 kJ/m<sup>3</sup>。降低材料成本同时减轻了环境污染, 采用大比例混合稀土制备的磁体中部分 La、Ce 元素入主相, 对磁性能有贡献。

2) 单独含 La 的磁体, 获得相同的磁性能时, (PrNd)<sub>14-x</sub>MM<sub>x</sub>Fe<sub>80.4</sub>B<sub>5.6</sub> 磁体中的 La 元素占稀土总量的比例可提高 10 倍。利用各稀土元素在磁体中的协同作用, 使得稀土元素得到了高质化利用, 有利于混合稀土的高效利用。

3) 态磁畴显微镜观察了 (PrNd)<sub>14-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>80.4</sub>B<sub>5.6</sub>、(PrNd)<sub>14-x</sub>MM<sub>x</sub>Fe<sub>80.4</sub>B<sub>5.6</sub> 磁体在磁场下的畴结构变化, 发现有大量的连续型穿晶畴, 富钕相的缺失引起晶界处穿晶畴的出现, 穿晶畴表现出连续性特点, 使磁畴的形核扩展变得极为容易, 如改变制备工艺, 使晶界相均匀分布隔断穿晶畴, 可提高矫顽力, 有望实现 MMFeB 磁体磁性能的进一步提高。

### 参考文献 References

- [1] Sagawa M, Fujimura S, Togawa. *J Appl Phys*[J], 1984, 55(6): 2803
- [2] Hu Shuangfeng(胡双峰), Huang Shangyu(黄尚宁), Zhou Ling(周玲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 417
- [3] Buschow K H J. *Rep Prog Phys*[J], 1991, 54: 1123
- [4] Hadjipanayis G C, Hazelton R C, Lawless K R. *J Appl Phys*[J], 1984, 55(6): 2073
- [5] Sellmyer D J, Ahmed A, Mueneh G *et al. J Appl Phys*[J], 1984, 55(6): 2088
- [6] Yue Ming(岳明), Wang Gongping(王公平), Zhang Jiuxing(张久兴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(10): 844
- [7] Hou Xueyan(侯雪艳), Han Xuanli(韩选利), Xu Nijun(许妮君) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 736
- [8] Herbst J, Meyer F, Pinkerton M S *et al. J Appl Phys*[J], 2012, 718(7): 7

## Magnetic Properties and Microstructure of Re-Fe-B Permanent Magnet Prepared Using Mixed Rare Earth of Bayan Obo

Zhang Xuefeng<sup>1,2</sup>, Shi Yao<sup>2</sup>, Ma Qiang<sup>2</sup>, Liu Yanli<sup>2</sup>, Shi Mengfei<sup>2</sup>, Li Yongfeng<sup>2</sup>, Wang Gaofeng<sup>1</sup>, Zhao Zengru<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, China)

(2. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract:**  $(\text{PrNd})_{14-x}\text{MM}_x\text{Fe}_{80.4}\text{B}_{5.6}$  permanent magnet materials were prepared from mixed rare earth (MM) of Bayan obo. 30% of PrNd alloy was replaced by MM. The material exhibits a remanence of 1.18 T, a maximum energy product  $238.08 \text{ kJ/m}^3$ , and an intrinsic coercivity of remanence  $726.75 \text{ kA/m}$ . Oxide of La and Ce exists in rich rare earth phase and there are  $(\text{NdCe})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $(\text{NdLa})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  in main phase. Compared with others magnets, La content in  $(\text{PrNd})_{14-x}\text{MM}_x\text{Fe}_{80.4}\text{B}_{5.6}$  magnet is higher when getting the similar magnetic performance. La, Ce, Pr and Nd in the mixed rare earth magnet act together, so MM is used efficiently. Domain structure change was observed by high field Kerr microscopy. The domain wall could be through the grain boundary, and the magnetic domain is easy to spread under magnetic field.

**Key words:** Bayan obo; MM; magnet domain; Kerr microscopy; intrinsic coercivity

---

Corresponding author: Zhang Xuefeng, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-5954358, E-mail: xuefeng367@163.com