

NdFe₁₂ 永磁化合物中的相转变研究

王坤宇, 冯运莉, 柳 昆

(华北理工大学, 河北 唐山 063120)

摘 要: 制备了 NdFe₁₂ 铸锭并使用 EDS 能谱分析了冷却过程中铸锭中的相变过程, 同时使用熔体快淬法制备了 NdFe₁₂ 薄带, 通过 X 射线衍射分析了薄带中相的组成。研究发现在 Nd(FeTiNb)₁₂ 铸锭凝固过程中, 冷却速度大时容易形成亚稳相 1:12 相与 3:29 相, 而冷却速度低时容易形成稳定相 2:17 相与 5:17 相。较高的冷却速度是得到 1:12 亚稳相的关键。控制 NdFe₁₂ 系化合物中相组成及相变过程对之后稀土永磁材料的制备具有很重要的意义。

关键词: NdFe₁₂; 永磁材料; 相转变

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2754-06

随着稀土永磁材料在电动汽车, 风力发电, 节能家电等低碳领域的应用, 双高磁性能磁体 (高矫顽力 (H_{cj}), 高磁能积 (BH_{max})) 以及低成本磁体已成为研究者研究的重点^[1]。添加稀土元素的永磁材料在具有极高的剩磁 (B_r) 的同时具有很高的内禀矫顽力, 这意味着它可以抵抗大的退磁场, 从而适应需要在大的动态场 (强退磁环境) 下工作的各种动力机械对磁体性能的要求^[2]。因此稀土永磁材料成为众多学者研究的重点。

目前研究应用较多的稀土永磁材料按原子比划分可以分为 1:5 型 (SmCo_5), 2:17 型 ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$), 2:14 型 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), 1:12 型 (NdFe_{12}N)^[3], 其中 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 永磁材料作为第 2 代永磁材料其室温磁性能已经被 2:14 型的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 全面超越。随着全世界研究人员对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单相永磁材料研究的不断深入, 其磁性能已经很接近其理论极限^[4-6], 提升空间有限。1989 年 Coehoorn 等人^[7]合成了含稀土量很少但磁能积很高的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ 双相复合材料。1991 年 Kneller 和 Hawig^[8]解释了硬磁-软磁双相复合结构的中呈现的单一磁性相特征的磁化、反磁化机制, 并命名为“交换弹簧”磁体 (exchange spring), 这一发现掀开了双相硬磁材料研究的序幕。Skomski 等人^[9]通过理论计算得出 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 纳米复相稀土永磁材料的最大理论磁能积可达 1 MJ/m^3 , 具有广阔的研究空间。

自从 2012 年稀土危机的出现, 全世界都在关注日益严峻的稀土原料的供应稳定性的问题, 少量稀土元素的新型高性能稀土永磁体的开发吸引了全世界学者强烈的研究兴趣。1:12 型 NdFe₁₂N 稀土永磁材料具有

极低的稀土添加量, 然而从能量最低原则分析, RFe_{12} 结构有向 R_2Fe_{17} 结构转变的趋势, 所以 NdFe₁₂ 相不能稳定存在, 但添加适量第三元素 (Ti, N, V, Si 等) 可获得稳定的三元化合物结构^[10]。从结构角度分析, $\text{Nd}(\text{FeTi})_{12}$ 化合物晶胞参数中 a/c 的值很大, 这种晶格的不对称性使其在氮化后具有很高的磁晶各向异性, 使该材料有望成为兼具高矫顽力和高饱和磁感应强度等特性的磁体。NdFe₁₂N 型稀土永磁材料相较于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型稀土永磁材料具有更低的稀土用量, 同时 1:12 型结构具有更高的热稳定性和抗氧化防腐能力^[11], 所以 NdFe₁₂N 有望成为新一代低稀土永磁材料。

本实验制备了 NdFe₁₂ 铸锭以及对应的熔体快淬薄带。在制备过程中, 对材料中的相组成进行调控对材料的磁性能的强弱起着非常关键的作用。添加元素是调控稀土永磁材料最重要的方法之一。添加元素主要集中在替换稀土元素来增强磁性能和替换 Fe 元素来达到细化晶粒的作用这两个方向^[12-17]。本实验通过添加微量的 Nb 来抑制 Fe 晶粒的生长, 以达到细化 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的目的, 同时 Ti 的添加也起到了稳定 NdFe₁₂ 相的晶格的作用。通过电弧熔炼和熔体快淬法制备铸锭和快淬薄带, 并利用扫描电镜 (SEM) 以及 XRD 对铸锭及快淬薄带的相组成进行分析, 探讨冷却速度对永磁材料相组成的重要影响以及 Ti、Nb 元素的同时添加对合金中的相的组成及晶粒细化所起到的重要作用。

1 实 验

实验采用纯度大于 99.99% 的块状 Nd 金属, 以及

收稿日期: 2019-08-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51674123); 河北省自然科学基金 (E2017209237)

作者简介: 王坤宇, 男, 1994 年生, 硕士, 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063120, E-mail: wky3@sina.com

纯度为 99.9% 的块状 Fe、Nb、Ti 金属按所需原子比进行配料, 利用真空电弧熔炼法制备了名义成分为 Nd(FeTiNb)₁₂ 的金属铸锭。在高纯氩气的保护下反复熔炼 5 次, 使铸锭成分均匀。熔炼后的 NdFe₁₂ 铸锭破碎成质量大约为 15 g 的合金块, 经打磨、超声波清洗、干燥等步骤后, 放入直径为 10 mm 石英试管中, 试管底部喷嘴直径 0.6 mm。放置于真空熔体快淬甩带机中, 在高纯氩气的保护下, 进行 Nd(FeTiNb)₁₂ 快淬薄带的制备, 水冷铜辊直径 220 mm, 辊速 35 m/s, 快淬薄带宽 2 mm, 厚度 0.016 mm, 长度约 100 mm。利用电火花线切割机将电弧熔炼得到的纽扣式铸锭切开, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察铸锭的微观形貌, 同时使用扫描电镜附带的 EDS 能谱仪对铸锭试样进行面扫, 以确定其成分分布, 同时使用 X 射线衍射 (飞利浦 X-pert) 对铸锭和薄带相组成进行测定。

2 结果与讨论

2.1 铸锭晶粒形貌与分析

图 1 为真空非自耗式电弧熔炼炉熔炼过程中电弧温度场模拟图, 在熔炼过程中, 电流越大, 弧柱区 (极端高温区) 的温度越高, 同时电弧温度梯度非常大 (约 3000 K/mm)。熔炼过程中, 电弧区域可分为 2 个部分, 即 7000 K 以内的弧柱区, 以及粒子生长临界温度内的高温生长区。由于这 2 个区的存在, 使铸锭在熔炼过程中出现了 2 种不同的状态。在弧柱区合金完全融化, 熔炼过程中保持熔融状态, 而在高温生长区, 合金未完全融化, 虽然在熔炼过程中操作手动摇杆使弧柱区在铸锭上移动以使铸锭各个部位融化, 并加入电磁搅拌功能使成分均匀, 但在结束熔炼的瞬间仍使铸锭产生了分区现象, 这也是实验无法避免的。

对电弧熔炼得到的纽扣式铸锭使用电火花线切割机切开, 便于观察铸锭的内部组织。图 2 为分别经过真空电弧熔炼炉熔炼 1 次, 3 次, 5 次的 Nd(FeTiNb)₁₂

合金铸锭的光学显微镜微观形貌。通过对比可以看出经过 5 次反复熔炼后, 铸锭中的相的分布变得均匀, 未见到大范围的成分偏析。使用扫描电子显微镜对铸锭切片进行微观形貌观察, 得到如图 3 所示的微观形貌。从图 3 中可以看出, 母合金铸锭顶部与底部的组织结构存在明显差异, 铸锭顶部有大量的 α -Fe 等轴晶, 而靠近坩埚的铸锭底部有很长的 α -Fe 树枝状晶体。这是因为在熔炼过程中母合金铸锭在电弧作用下呈熔融状态, 温度较高。真空熔炼结束后, 钨极尖端产生的电弧瞬间消失, 此时母合金铸锭仍保持极高的温度, 母合金铸锭底部的温度在铜坩埚内循环冷却水的冷却作用下迅速下降, 形成了图 3b 所示的较长的树枝状晶。熔炼后的母合金铸锭底部与顶部存在较大的温度差, 导致顶部温度较高且热量扩散不及时, 使顶部形成等轴晶 (图 3c)。同时由于原料组成中 Fe 配比较多, 因此可以看到很多较大的 α -Fe 晶粒, 而基底为 Nd-Fe 化合物。由于铸锭的顶部与底部的冷却速度存在明显的差异, 形成了如图 3a 所示的明显的分界现象。冷却速度的不同必然会导致组织的不同, 这对后续的熔体快淬薄带质量的影响很大。

2.2 铸锭元素分布分析

永磁材料的基本参数剩磁 (B_r), 内禀矫顽力

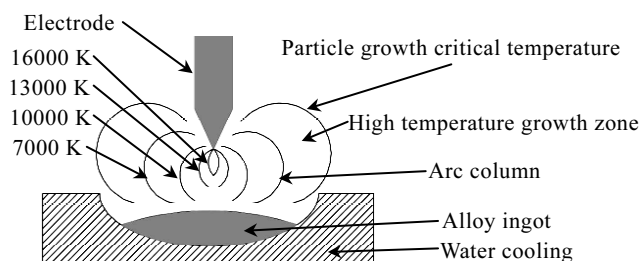


图 1 电弧熔炼中电弧温度场模拟图

Fig.1 Simulation diagram of arc temperature field in arc melting



图 2 真空电弧炉熔炼 1 次, 3 次, 5 次的 Nd(FeTiNb)₁₂ 铸锭光学显微镜微观形貌

Fig.2 OM images of the Nd(FeTiNb)₁₂ ingot melted by vacuum arc furnace for once (a), three times (b), and five times (c)

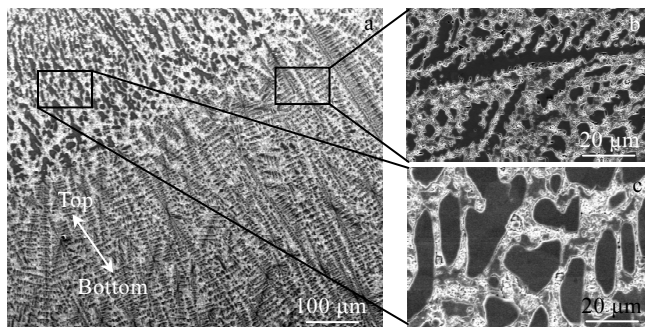


图 3 Nd(FeTiNb)₁₂ 铸锭的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of Nd(FeTiNb)₁₂ ingot: (a) the ingot, (b) the bottom near the water-cooled crucible, and (c) the top away from the water-cooled crucible

(H_{cj}), 最大磁能积 ($(BH)_{max}$) 受材料主相结构的影响极大^[18]。在材料的成分不变的情况下材料中相的微观结构决定了永磁材料磁性能的好坏。为了优化材料的显微结构, 首先要了解合金中存在哪些相, 以及各相之间相互转化关系^[19-21]。

为了确定铸锭中相的分布以及元素分布, 对铸锭顶部等轴晶及底部树枝状晶进行了 EDS 能谱元素分布分析。如图 4 为铸锭顶部 EDS 能谱面扫元素分布图, 其中图 4a 为铸锭顶部的扫描电镜形貌图, 4b~4e 分别为 Nd, Nb, Ti, Fe 元素分布图。从图中可以看出, 基底为 Nd-Fe 合金, 含有少量的 Ti 元素, 分布在基底

上的大块的晶粒为 Fe-Ti-Nb 合金。从图 4d 中可看出, Ti 元素有少量的偏聚现象, 一些小块的 Ti 分布在基底上。除此之外其他元素分布没有明显的偏聚现象。为了确定铸锭中存在的相, 对图中不同的点进行了选点元素含量分析。

图 5 为对图 3c 区域 (铸锭顶部) 进行 EDS 能谱分析选点位置, 选取了 a~g 7 个点, 表 1 为所选点的各元素含量。从图 5 可以看出, 铸锭顶部是由均匀分布在基底上的大块晶粒组成。对图 5 中 a 处大块的晶粒进行选点分析, 可以发现大块的晶粒主要由 Fe, Ti 组成, 并且含有少量 Nb, 其原子分数比 (at%) Fe:Ti:Nb 为 18:5:2。Nb 元素的添加主要是抑制 Fe 晶粒的长大。对基底选取了图 5 中 b, c, e 3 个位置, 发现其元素分布情况并不均匀, 3 个点处的 Nd:Fe-Ti 值分别为 2:17, 5:17 和 2:17, 通过 Nd-Fe 相图^[22-24]可知, 常见的稳定的 Nd-Fe 合金有 Nd₂Fe₁₇ 相, Nd₅Fe₁₇ 相。所以图 5 中 b, e 处为 Nd₅Fe₁₇ 相, c 点为 Nd₂Fe₁₇ 稳定相。所以该部分基底为 2:17 和 5:17 相。

同时在 Nd-Fe 系合金中也包括 3:29 相和 1:12 相这样的亚稳相。由于这些相的自由能较高, 这些相在随后的热处理过程中会逐步过渡到稳定的平衡相。在图 5 中 d, f, g 点处的元素分析显示, 这 3 个点为 NdFe₁₂ 相。在稀土过渡族金属通常不能形成稳定的 ThMn₁₂ 型二元 RFe₁₂ 化合物, 由于 Ti 的加入获得了稳定的富 Fe 三元化合物 Nd(FeTi)₁₂。铸锭中形成了大量的 1:12 相, 经过后续的能谱分析, 图 5 中黑色线标记出的晶

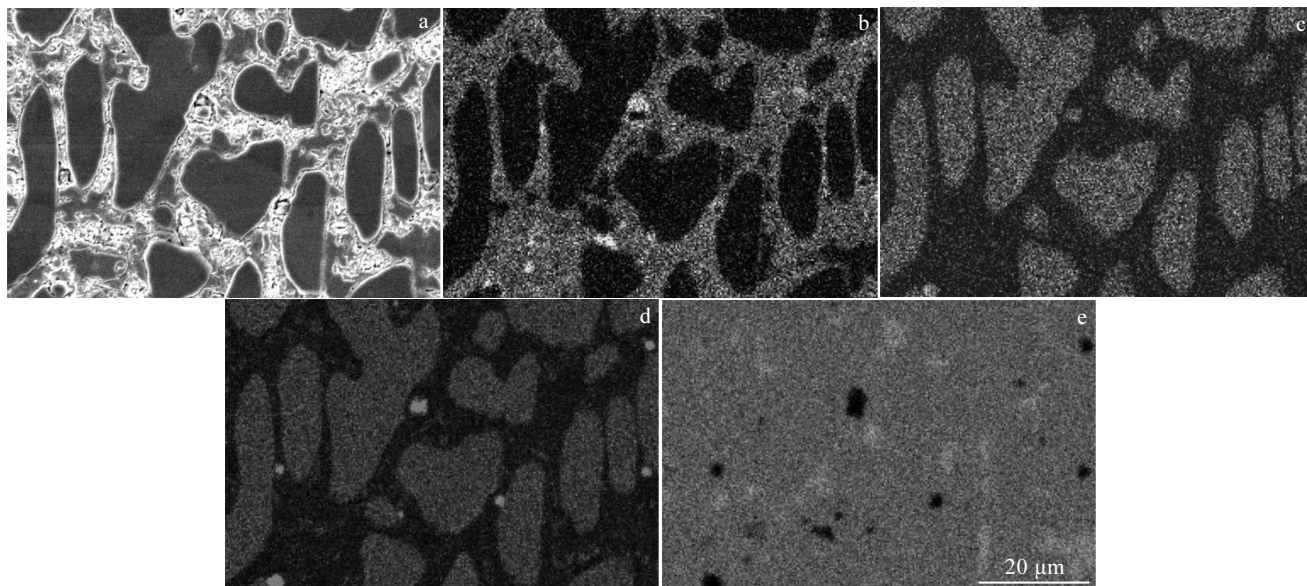


图 4 铸锭顶部的 SEM 形貌以及 Nd, Nb, Ti 和 Fe 元素的 EDS 分布图

Fig.4 SEM morphology (a) of the top of the ingot and EDS mapping of Nd (b), Nb (c), Ti (d), and Fe (e)

粒为 1:12 相, 该相与富 Fe 相均匀分布在 2:17 和 5:17 相基底上, 该结构有利于后续纳米双相结构的制备。

由于铸锭底部热量传递速度快, 形成了大量树枝状晶粒, 如图 6 所示, 在树枝状晶粒的空隙中, 选取了 4 个有代表性的点 a, b, c, d。对这 4 个点进行了 EDS 选点分析, 结果显示图 6 中 a 点与 c 点为 1:12 相, 而 b 点为 3:29 相, d 处的块体为 Fe-Ti 化合物。由于电弧熔炼坩埚底部有水冷系统, 并且坩埚为导热性能良好的紫铜材质, 其冷却效果非常好。导致铸锭靠近坩埚底部的部分有大量的树枝状晶。图 6 中较大的晶粒为 Fe-Ti-Nb 合金, 基底为 Nd-Fe-Ti 合金。并且基底中 Nd-Fe 相都为 1:12 相和 3:29 相, 在该区域以及其他各个区域都未检测出 2:17 相以及 5:17 稳定相。这说明由于冷却速度极快, Nd-Fe 化合物在凝固过程中来不及从亚稳相向稳定相转变, 使整个铸锭底部基底由亚稳相组成。

通过铸锭顶部与底部的相对比分析可知, Nd-Fe 化合物在凝固过程中, 在铸锭底部靠近水冷坩埚处有较快冷速, 在该冷速下形成 NdFe₁₂ 和 Nd₃Fe₂₉ 亚稳相, 在冷却速度较低的铸锭顶部形成 Nd₂Fe₁₇ 和 Nd₅Fe₁₇ 相同时有部分 NdFe₁₂ 相均匀分布。在铸锭顶部, 由于远离水冷坩埚, 一部分熔融物只能依靠空冷散热, 形成了一部分等轴晶粒, NdFe₁₂ 和 Nd₃Fe₂₉ 亚稳相有时间进行相变, 转为 2:17 稳定相以及 5:17 稳定相。顶部的冷却速度较底部慢很多, 一部分亚稳相发生相变, 形成稳定的 2:17 相以及 5:17 相。一部分晶粒仍为亚稳相, 形成了如图 5 所示的均匀分布的 1:12 相。综上所述, 本实验希望得到 NdFe₁₂ 相, 精确地控制冷却速度是关键。

2.3 熔体快淬薄带的 XRD 图谱分析

将上述铸锭通过熔体快淬法制备薄带后破碎成粉是生产纳米复相永磁材料的方法之一。熔体快淬法通过将熔融的铸锭使用高压氩气喷射到高速旋转并配有水冷系统的铜辊上来实现快速冷却, 使薄带中形成非

晶, 通过后续的非晶晶化以及球磨处理, 得到晶粒细小而均匀的纳米晶。对采用不同辊速制备的 Nd(FeTiNb)₁₂ 薄带进行 XRD 分析, 得到如图 7 的 XRD 图谱。

从图 7 中可以看出, 随着辊速的提高, 薄带的 XRD 谱线峰强度在逐渐降低, 这是由于薄带中非晶含量的增加。在衍射角 2θ 为 38° , $40^\circ\sim 50^\circ$, 78° 处存在非晶包。通过 Jade 软件对 3 条谱线进行拟合并计算出非晶含量分别为 15.40%, 34.89%, 45.84%, 而非晶的形成需要极高的冷速, 这说明随着辊速的增加, 冷却速度在逐步提高。随后使用 Hall 法计算了 3 个辊速下平均

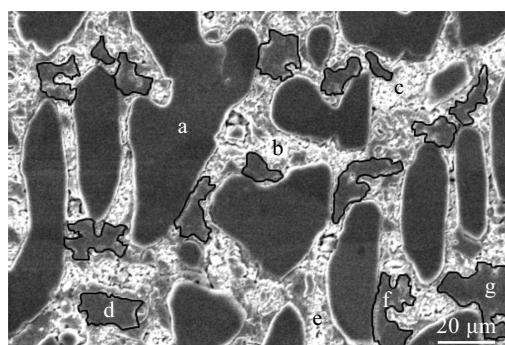


图 5 铸锭顶部的 EDS 分析选点位置

Fig.5 Position of EDS points analysis in the top of the ingot

表 1 图 5 中铸锭顶部各点的元素含量
Table 1 Element content at each point on the top of the ingot in Fig.5 (at%)

Point	Nd	Fe	Ti	Nb	Composition
a	0	72.72	19.5	7.78	Fe ₁₈ Ti ₅ Nb ₂
b	11.06	81.27	7.67	0	Nd ₂ (FeTiNb) ₁₇
c	22.24	72.97	4.79	0	Nd ₅ (FeTiNb) ₁₇
d	9.41	83.65	6.94	0	Nd(FeTiNb) ₁₂
e	10.66	82.87	6.47	0	Nd ₂ (FeTiNb) ₁₇
f	8.12	84.31	7.57	0	Nd(FeTiNb) ₁₂
g	7.87	84.28	7.75	0	Nd(FeTiNb) ₁₂

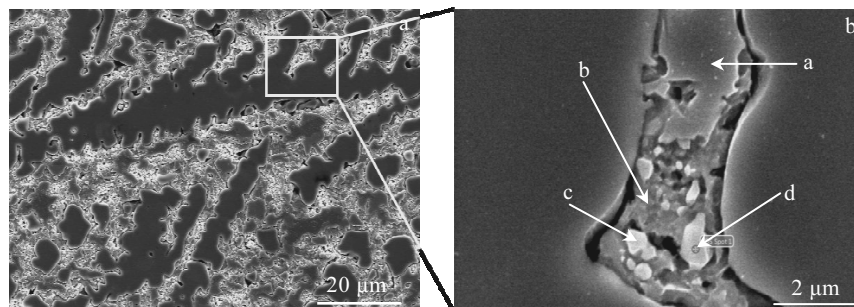
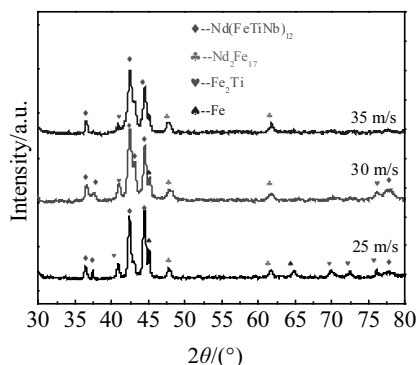


图 6 铸锭底部 SEM 形貌和 EDS 能谱分析选点位置

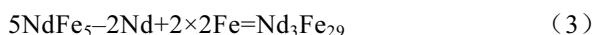
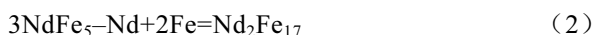
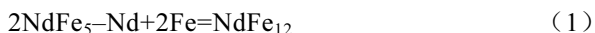
Fig.6 SEM morphology of the bottom of ingot (a) and location map of EDS spectrum selection (b)

图 7 $\text{Nd}(\text{FeTiNb})_{12}$ 熔体快淬薄带的 XRD 图谱Fig.7 XRD patterns of $\text{Nd}(\text{FeTiNb})_{12}$ melt quenched ribbon

晶粒尺寸依次为 438, 341, 247 nm, 同铸锭中晶粒尺寸相比, 薄带中的晶粒有了明显的细化。同时从图中可以看出, 不同辊速下的薄带主要由 $\text{Nd}(\text{FeTiNb})_{12}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, Fe_2Ti 和 Fe 相组成。并且 $\text{Nd}(\text{FeTiNb})_{12}$ 相占主导。由于熔体快淬法冷却速度可达 10^6 $^\circ\text{C}/\text{s}$, 在该冷速下容易形成亚稳的 1:12 相。这进一步说明了较高冷速是获得亚稳相的关键。

2.4 相变过程分析

在稀土永磁材料中, CaCu_5 型结构是最基本的晶体结构单元。大部分化合物是 CaCu_5 结构通过原子替代, 同时改变原子层的堆垛顺序而得到。同样, NdFe_{12} , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29}$ 相是由 Nd-Fe 化合物的 CaCu_5 结构相经过结构转变而来, 其反应式如下:



式 (1) 为 NdFe_{12} 的生成过程, 该式反映的相变过程为选取 1 个 NdFe_5 晶胞作为基本单元, 再将另外 1 个 NdFe_5 晶胞的 1 个 Nd 替换为 2 个 Fe 组成的哑铃状原子对, 其中哑铃的长轴平行于 c 轴。将基本单元与替代后的晶胞堆垛, 便组成了 NdFe_{12} 结构。同样, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 的生成过程 (式 (2)), 是由 2 个基本单元和 1 个替换型基本单元堆垛组成, 并且当 3 个晶胞堆垛顺序不同时, 会出现 3 种晶体结构^[2]。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 结构的形成相较于 NdFe_{12} 结构需要更多的基本单元的堆垛, 所以从晶体结构和堆垛方式的角度分析, NdFe_{12} 结构有向 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 结构转变的趋势。而 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29}$ 相与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相的堆垛方式类似 (式 (3)), 但是没有天然存在的 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29}$ 结构, 但随着 Ti 等稳定元素的添加, 可获得稳定的此类化合物。

在电弧熔炼过程中, 由于坩埚底部有循环的冷却

水, 使铸锭的底部熔融的化合物在凝固过程中有较大的过冷度。这时亚稳相 NdFe_{12} 相和 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29}$ 相为初生相, 其 Gibbs 自由能比稳定相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相更高。而亚稳相有向稳定相转变的趋势, 以达到能量最低的状态。但是, 在转变过程中必须存在一个推动力使原子达到激活状态, 原子一旦达到激活能垒, 就可以达到能量最低的终态, 此时才能完成从亚稳态到稳定态的转变。而在铸锭底部冷却速度较快的情况下, 亚稳相来不及向稳定相转变, 使铸锭底部以亚稳相 NdFe_{12} 相和 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29}$ 相为主。而铸锭顶部由于远离底部的水冷坩埚, 热量只能向空气传导, 这使其过冷度较低, 冷却速度较缓慢。在这种情况下, 熔体内存在亚稳相 NdFe_{12} 相和 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29}$ 相与稳定相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相竞争生长。稳定相从竞争生长中胜出, 成为主相。在铸锭顶部部分区域, 形成一些亚稳相, 但是由于降温速度较慢, 亚稳相 NdFe_{12} 和 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29}$ 相有充足的时间越过能垒转化为稳定相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相。结果形成了铸锭顶部大部分为稳定相同时存在少量亚稳相的情况。

3 结 论

1) 铸锭中相变与冷却速度有关, 冷却速度较低时形成的基底主要由 Nd-Fe 2:17 相和 5:17 相组成, 同时少量的 1:12 相均匀分布在基底上; 冷却速度高的铸锭底部主要由亚稳相 3:29 相和 1:12 相组成。说明亚稳相 1:12 相与 3:29 相在冷速较慢时有自发的向稳定相 2:17 相与 5:17 相转变的趋势。在铸锭凝固过程中, 冷却速度大时容易形成亚稳相 1:12 相与 3:29 相, 而冷却速度低时容易形成稳定相 2:17 相与 5:17 相。在冷却速度极大的熔体快淬薄带中主要由 1:12 相构成。这种结果验证了较高的冷却速度是得到 1:12 亚稳相的关键。

2) 不同辊速制备的薄带由部分非晶和纳米尺度的晶粒组成, 晶粒较铸锭细化明显, 有利于稀土永磁材料磁性能的提高。

参考文献 References

- [1] Hu Boping(胡伯平), Rao Xiaolei(饶晓雷), Wang Yizhong(王亦忠). *Rare Earth Permanent Magnet Material*(稀土永磁材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016: 3
- [2] Pan Shuming(潘树明). *Principle, Manufacture and Application of Strong Magnet-rare Earth Permanent Magnet Materials*(强磁体-稀土永磁材料的原理、制造与应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 10
- [3] Li Yuping(李玉平), Hu Lianxi(胡连喜), Guo Bin(郭斌). *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 138

- [4] Wang Kunyu(王坤宇), Feng Yunli(冯运莉), Liu Kun(柳 昆). *Materials Review*(材料导报)[J], 2019(S1): 116
- [5] Liang J K, Chen X L, Liu Q L *et al. Prog Natu Sci*[J], 2002, 12: 1
- [6] Zhang Huangwei(张晃韦), Zhang Wencheng(张文成). *Taiwan Magnetic Technology Association News*(台湾磁性技术协会会讯)[J], 2009, 50: 40
- [7] Coehoorn R, De Mooij B, De Ward C. *J De Phys*[J], 1988, C8: 669
- [8] Kneller E F, Hawig R. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1991, 27: 3588
- [9] Skomski R, Coey J M D. *Phys Rev B*[J], 1993, 48(21): 15 812
- [10] Yang Y C, Zhang X D, Ge S L *et al. Appl Phys*[J], 1991, 70: 6001
- [11] Yang Yingchang(杨应昌), Cheng Benpei(程本培). *Materials Review*(材料导报)[J], 2001(2): 5
- [12] Bez R, Zehani K, Batuk M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 810
- [13] Song Liwei, Yu Nengjun, Zhu Minggang *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2018, 36(1): 95
- [14] Wang Liang, Wang Jiang, Rong Maohua *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2018, 36(11): 1179
- [15] Yu Lianqing(于濂清), Huang Cuicui(黄翠翠). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(3): 465
- [16] Quan Ningtao, Luo Yang, Yan Wenlong *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2017, 437: 12
- [17] Liu Weiqiang(刘卫强), Yue Ming(岳 明), Zhang Jiuxing(张久兴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(6): 1066
- [18] Suresh K, Gopalan R, Sridhara Rao D V *et al. Intermetallics* [J], 2010, 18(11): 2244
- [19] Li H S, Coey J M D. *Handbook of Magnetic Materials Vol. 6* [G]. North Holland: Elsevier Science Publishers B, 1991: 1
- [20] Knoch K G. *Phase Relations in Rare-earth Iron Permanent Magnets*[G]. Oxford: Clarendon Press, 1996: 159
- [21] Lu Xueshan(陆学善). *Phase Diagram and Phase Change*(相图与相变)[M]. Hefei: China University of Science and Technology Press, 1990: 34
- [22] Dai Yongnian(戴永年). *Binary Alloy Phase Atlas*(二元合金相图集)[M]. Beijing: Science Press, 2009: 10
- [23] Guo Qingwei(郭青蔚). *Metal Binary Phase Diagram Manual*(金属二元系相图手册)[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2009: 1094
- [24] H B P, Li H S, Coey J M D. *J Appl Phys*[J], 1990, 67: 4838

Phase Transformation in NdFe₁₂ Permanent Magnet Materials

Wang Kunyu, Feng Yunli, Liu Kun

(North China University of Science and Technology, Tangshan 063120, China)

Abstract: NdFe₁₂ ingots were prepared and EDS spectra were used to analyze the phase transformation process in the ingot during cooling. A NdFe₁₂ ribbon was prepared by melt quenching method and the composition of the phase in the ribbon was analyzed by X-ray diffraction. The results show that during the solidification of Nd(FeTiNb)₁₂ ingots, metastable phases of 1:12 and 3:29 are likely to be formed when the cooling rate is high, and stable phases of 2:17 and 5:17 are easily formed when the cooling rate is low. A higher cooling rate is the key to obtain a 1:12 metastable phase. Controlling the phase composition and phase transformation process of NdFe₁₂ compounds is of great significance for the preparation of rare earth permanent magnet materials.

Key words: NdFe₁₂; permanent magnet material; phase transformation

Corresponding author: Feng Yunli, Ph. D., Professor, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063120, P. R. China, E-mail: tsfengyl@163.com