

# The Effects of La-Doping on Structure and Magnetic Properties of PrFeB Ribbons

Xiaoyu Yao, Pengcheng Yang, Qingrong Yao\*

School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi  
Email: \*qingry96@guet.edu.cn

Received: Nov. 21<sup>st</sup>, 2017; accepted: Dec. 3<sup>rd</sup>, 2017; published: Dec. 11<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

(Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (x = 0.0 - 0.25) alloy ribbons were prepared by melt quenching and heat treatment, and its crystal structure was tetragonal structure with P42/mnm space group. And the lattice parameters increase with an increase of La concentration. The magnetic properties and microstructure of the ribbons with annealed different time and temperature were studied by methods of VSM and SEM. The results show that the undoped La thin strip has the highest remanence, which is 1.05 T. Moreover, the (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloy at the rapid quenching speed of 25m/s and the temperature at 873 K for 5 min has a best comprehensive performance. Excessive crystallization temperature and prolonged crystallization time will affect the magnetic properties of the ribbons.

## Keywords

Melt-Spun Ribbon, Magnetic Property, Microstructure

---

# 添加La对PrFeB薄带的结构与磁性能影响

姚小玉, 杨鹏程, 姚青荣\*

桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林  
Email: \*qingry96@guet.edu.cn

收稿日期: 2017年11月21日; 录用日期: 2017年12月3日; 发布日期: 2017年12月11日

---

## 摘要

采用熔体快淬和热处理工艺制备了(Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (x = 0.0~0.25)合金薄带, 其晶体结构为四方结构  
\*通讯作者。

(P42/mnm空间群), 晶胞参数随着La添加量的增加而增大。在不同退火温度、不同退火时间, 通过VSM、SEM对薄带的磁性能和微观组织进行研究。结果发现, 未掺杂La的薄带剩磁最高, 为1.05 T。其中,  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金在25 m/s快淬速度且在温度873 K下保温时间5 min时, 测得的合金薄带综合性能最好。过高的晶化温度和过久的晶化时间均会影响薄带的磁性能。

## 关键词

快淬薄带, 磁性能, 微观组织

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

NdFeB 材料作为稀土永磁的代表, 其高的能量密度被广泛应用于电子计算机、音响器件、通讯设备、航空航天、医疗器械等高新技术领域的核心器件中, 目前已成为支撑现代制造业的重要基础材料之一[1] [2] [3] [4] [5]。然而生产 NdFeB 永磁体消耗了大量的含量低且价格昂贵的 Pr、Nd、Sm、Dy 等稀土金属, 自然界高丰度的 La、Ce 等却未得到有效利用被大量搁置。近年来, 随着钕铁硼磁体在风力发电、混合动力汽车/纯电动汽车和节能家电等低碳经济领域中的应用, 双高磁性能磁体(高磁能积(BH) max 和高内禀矫顽力 H<sub>cj</sub>)及降低生产成本是各国的主要研究目标, 以适应钕铁硼在新领域的应用要求和原材料价格上涨的新形势, 同时也是为了促进稀土资源的高效应用。新技术主要包括以强化晶粒边界为目的的晶界扩散方法和双合金方法的深入应用, 以及为获得趋于单畴颗粒从而提高矫顽力为目的的晶粒细化方法。理论上, 高丰度稀土元素 La 或 Ce 的  $\text{Re}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物内禀永磁性能较好, 具有发展成高性能永磁材料的潜力, 阿莫斯实验室通过快淬技术获得稳定 Nd-Ce-Fe-B 合金相结构, 采用热变形获得具有超细晶结构的各向异性 Nd-Ce-Fe-B 磁体, 同时添加高熔点 ZrC 优化组织结构, 实现了矫顽力的增加[6] [7] [8]。本文采用真空甩带制备出 $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 快淬薄带, 研究了 La 的添加对快淬 PrFeB 薄带磁性能的影响。

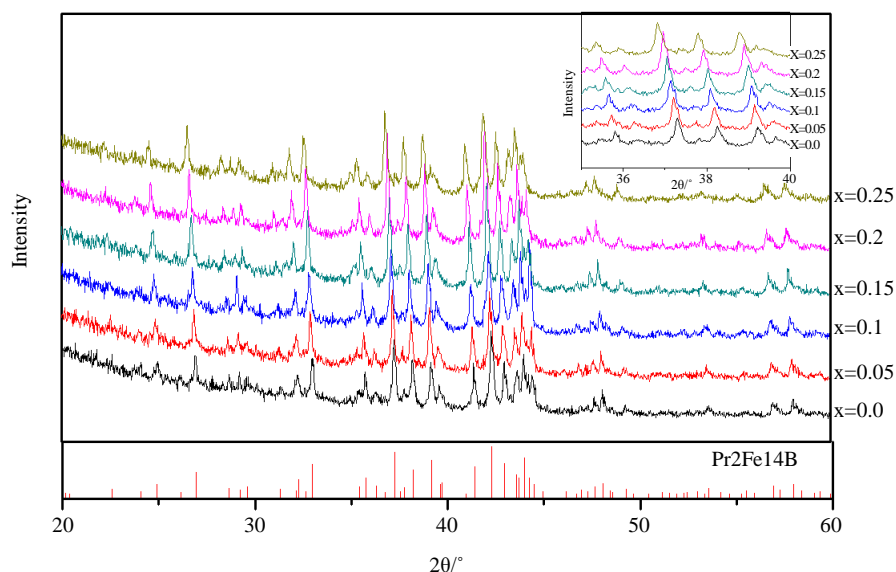
## 2. 实验的材料与方法

选用块状 Nd (99.99 wt%)、La (99.99 wt%)、Fe (99.99 wt%)和 B (99.99 wt%)为原料, 按照  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ )各原子比进行配比, 每个样品的质量为 3 g。首先将原料放在真空非自耗电弧炉中, 对并对炉中抽真空三次至  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa, 熔炼时充入高纯氢气至 0.05 MPa 进行保护, 然后在高温电弧加热下熔炼 3 次, 获得成分均匀的合金样品, 且合金样品烧损率小于 0.1 wt%。熔炼好的合金锭先用砂纸打磨表面, 去掉氧化层, 取 1.5 g 样品放入石英坩埚中, 在真空甩带机中充入高纯氢气进行保护, 以 25 m/s 的速度进行快淬。将部分非晶态或完全非晶态薄带放在石英坩埚中, 为防止氧化通入高纯氩气进行保护并放入退火炉内, 在保温一定时间后水冷却至室温。合金薄带利用综合性物性测量系统(PPMS)的振动样品磁强计(VSM)套件对起进行磁性能测试, 微观组织通过 SEM 进行观察。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. La 的添加对 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体结构的影响

图 1 是以 25 m/s 速度采用熔体快淬法制备的 $(\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x = 0.0\sim 0.25$ )薄带的 XRD 图谱。可以



**Figure 1.** XRD patterns of the  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x = 0.0 - 0.25$ ) melt-spun ribbons

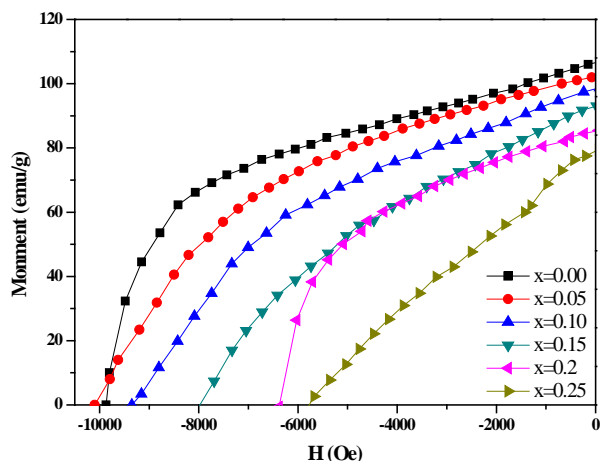
**图 1.**  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x = 0.0\sim 0.25$ )快淬薄带的 X 射线衍射图谱

看出,不同 La 含量添加后,薄带的射线衍射谱上均出现部分晶体衍射峰以及非晶衍射包,同时不同薄带衍射峰的强度不一,说明该快淬速度下制备的薄带磁体中既有晶相又有非晶相。通过与标准的衍射卡片对比可知,  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}$  薄带主要有具有四方结构( $P42/mnm$  空间群)的  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相及部分非晶相组成,没有发现其它杂相的衍射峰,说明 La 原子很好地进入了  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶格并替代了 Pr 原子位置。从放大的 XRD 图中可以看出,衍射峰位随着 La 添加量的增大逐渐往  $2\theta$  角减小的方向偏移,表明 La 掺杂后晶胞参数在变大,这是由于 La 原子半径( $1.87 \text{ \AA}$ )大于 Pr 的原子半径( $1.83 \text{ \AA}$ ),La 替代 Pr 原子后引起了晶胞参数变大。

### 3.2. La 的添加对 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁性能的影响

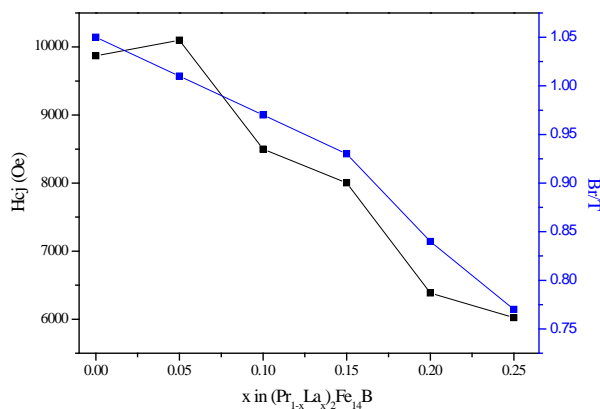
图 2 是以  $25 \text{ m/s}$  速度快淬  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 薄带的退磁曲线,通过对比可知,  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x = 0.0$ ) 快淬薄带具有较好的方形度,内禀矫顽力  $H_{cj}$  和剩磁  $B_r$  分别达为  $9870 \text{ Oe}$  和  $1.05 \text{ T}$ 。随 La 的添加量逐渐增大时,内禀矫顽力呈现出先增大后减小的趋势,当 La 添加量到  $x = 0.05$  时达到了最大,这表明适量的 La 元素的添加是有助于提高  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  薄带的矫顽力,由于  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金中适量地添加 La 元素后,合金颗粒尺寸均匀细小且主相晶粒边界光滑,有助于磁体矫顽力的提高,这一结果与周晓庆[9]等人报道的一致。但伴随 La 含量进一步增大,  $H_{cj}$  的值迅速下降,到  $x = 0.25$  时仅为  $6022 \text{ Oe}$ ,与  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相比下降了近 40%。合金薄带的  $B_r$  随着 La 含量增加而线性降低,到  $x = 0.25$  时仅为  $0.77 \text{ T}$ ,图 3 为  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ ) 合金薄带的退内禀矫顽力  $H_{cj}$ 、剩磁  $B_r$  随 La 含量的变化关系。由于  $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的磁极化强度和各项异性场远低于  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,非磁性的 La 原子部分取代 Pr 原子后,从而导致  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相合金薄带磁性能降低。

为进一步了解温度对合金薄带磁性能的影响,本实验探讨了  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  薄带在不同退火温度、不同退火时间的磁性能。图 4 是在  $25 \text{ m/s}$  快淬速度且时间为  $3 \text{ min}$  晶化退火后的磁滞回线(M-H)。热处理温度为  $823 \text{ K}$  时,合金的内禀矫顽力和剩磁分别为  $4163 \text{ Oe}$ 、 $0.73 \text{ T}$ ,随热处理温度的升高,剩磁、内禀矫顽力均有所提高。当温度升高至  $973 \text{ K}$  时,剩磁迅速降低,这可能是由于热处理温度过高时,晶粒过分粗大,减弱了晶粒间的交换耦合作用。表 1 为合金薄带在不同热处理温度下的  $B_r$  和  $H_{cj}$ 。



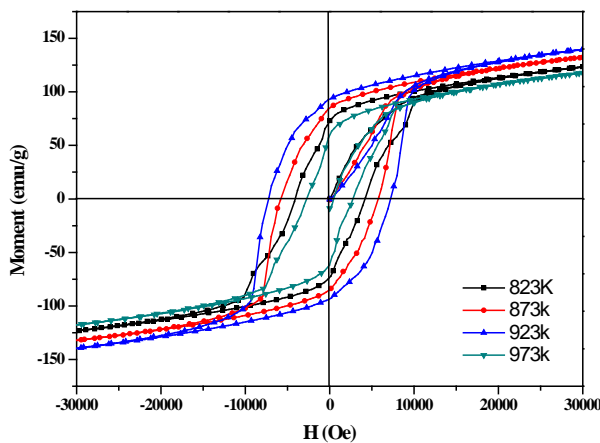
**Figure 2.** The demagnetization curves of the  $(Pr_{1-x}La_x)_2Fe_{14}B$  ( $x = 0.0 - 0.25$ ) melt-spun ribbons

**图 2.**  $(Pr_{1-x}La_x)_2Fe_{14}B$  ( $x = 0.0 \sim 0.25$ ) 快淬薄带的退磁曲线



**Figure 3.**  $H_c$  and  $M_r$  for  $(Pr_{1-x}La_x)_2Fe_{14}B$  ( $x = 0.0 \sim 0.25$ ) melt-spun ribbons as a function of La content

**图 3.**  $(Pr_{1-x}La_x)_2Fe_{14}B$  ( $x = 0.0 \sim 0.25$ ) 快淬薄带的矫顽力和剩磁与 La 取代量  $x$  的变化关系



**Figure 4.** Magnetic hysteresis loops of  $(Pr_{0.9}La_{0.1})_2Fe_{14}B$  melt-spun ribbons after 3 min crystallization annealing

**图 4.**  $(Pr_{0.9}La_{0.1})_2Fe_{14}B$  快淬薄带经 3 min 晶化退火后的磁滞回线

图5是 $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 快淬薄带在873 K退火0 min, 2 min, 5 min, 8 min后的M-H曲线。研究表明, 随着热处理时间的延长, 剩磁、内禀矫顽力都有所增加, 当热处理时间达到5 min时磁性能最优异。晶化热处理时间进一步延长后, 磁性能反而下降, 退火5 min时的Br和Hcj均低于晶化热处理前。工艺参数对材料矫顽力、剩磁影响如表2所示。图6是873 K晶化热处理后薄带的SEM图, 图中可以明显看出薄带晶粒尺寸随着晶化时间的延长逐渐粗化。

#### 4. 结论

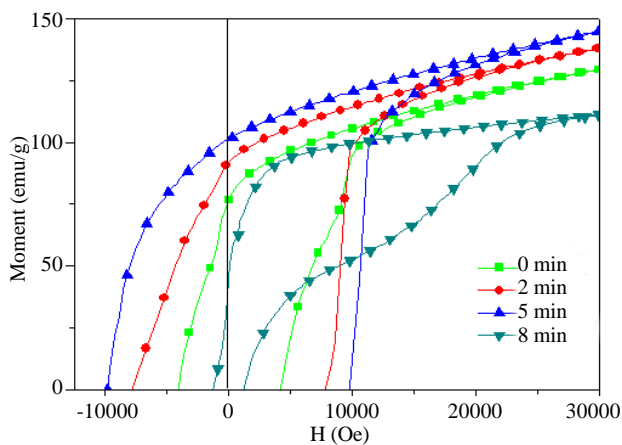
1)  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}$ 薄带主要有具有四方结构(P42/mnm空间群)的 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相及部分非晶相组成, 且La添加量的增大晶胞参数逐渐在变大。

**Table 1.** Magnetic properties of  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  melt-spun ribbons after annealing at different temperature for 3 min  
**表 1.**  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 快淬薄带在不同温度下退火3 min后的磁性能

| 快淬速度 | 退火时间 | 退火温度 | 内禀矫顽力 Hcj | 剩磁 Br |
|------|------|------|-----------|-------|
| m/s  | min  | K    | Oe        | T     |
| 25   | 3    | 823  | 4163      | 0.73  |
|      |      | 873  | 6051      | 0.81  |
|      |      | 923  | 8218      | 0.92  |
|      |      | 973  | 2987      | 0.53  |

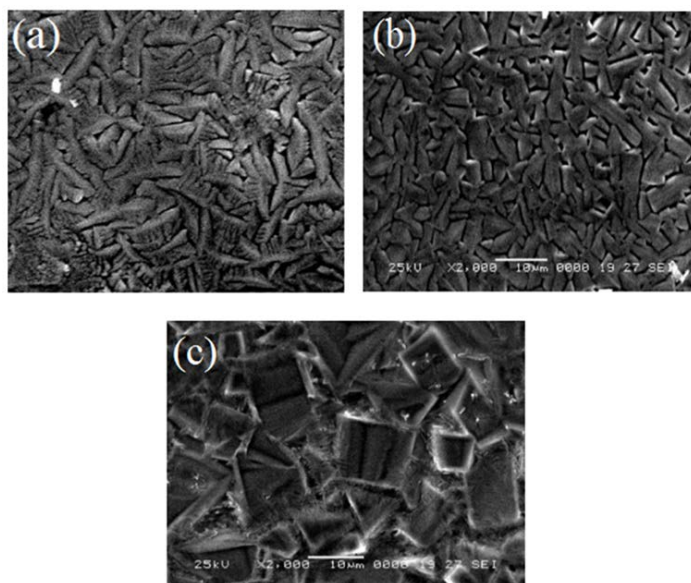
**Table 2.** Magnetic properties of  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  melt-spun ribbons after 873 K annealing at different times  
**表 2.**  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 快淬薄带在873 K退火不同时间后的磁性能

| 快淬速度 | 退火温度 | 退火时间 | 内禀矫顽力 Hcj | 剩磁 Br |
|------|------|------|-----------|-------|
| m/s  | K    | min  | Oe        | T     |
| 25   | 873K | 0    | 4163      | 0.76  |
|      |      | 2    | 8016      | 0.89  |
|      |      | 5    | 9802      | 1.02  |
|      |      | 8    | 1496      | 0.36  |



**Figure 5.** The demagnetization curves of  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  melt-spun ribbons after crystallization annealing of 873 K

**图 5.**  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 快淬薄带经873 K晶化退火后的退磁曲线



**Figure 6.** The SEM of  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  melt-spun ribbons after crystallization annealing of 873 K: (a) 2 min, (b) 5 min, (c) 8 min

**图 6.**  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  快淬薄带 873 K 晶化热处理后的 SEM 图: (a) 2 min, (b) 5 min, (c) 8 min

2) 对于  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.2$ ) 快淬薄带在 25 m/s 快淬速度下, 剩磁随 La 的添加先增大再减小, 当 La 添加量为 0.05 时, 矫顽力达到最大, 为 1.05 T。

3)  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  快淬薄带在 873 K 退火 5 min, 其综合磁性能最优异, 剩磁和矫顽力分别达到 1.02 T 和 9802 Oe。

## 基金项目

国家自然科学基金(51361007, 51371061), 广西自然科学基金(2016GXNSFGA380001), 广西高校大学生创新创业。

## 参考文献 (References)

- [1] 李亚峰. NdFeB 永磁材料的应用领域与发展前景[J]. 矿冶, 2005, 14(2): 67-69.
- [2] Ying, L., Kim, Y.B. and Yoon, T.S. (2002) The Temperature Dependence of the Anisotropic NdFeB Fabricated by Single Stage Hot Deformation. *Magnetics Conference*, **263**, 1-2. <https://doi.org/10.1109/INTMAG.2002.1000682>
- [3] Yu, L.Q., Wen, Y.H. and Yan, M. (2004) Effects of Dy and Nb on the Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Sintered NdFeB. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **283**, 353-356. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.06.006>
- [4] Bai, G., Gao, R.W. and Sun, Y. (2007) Study of High-Coercivity Sintered NdFeB Magnets. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **308**, 20-23. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.04.029>
- [5] 周寿增, 董清飞, 高学绪. 烧结钕铁硼稀土永磁材料与技术[M]. 冶金工业出版社, 2011.
- [6] Pathak, A.K., Gschneidner, K.A. and Mccullum, R.W. (2015) Cerium: An Unlikely Replacement of Dysprosium in High Performance Nd-Fe-B Magnets, *Advanced Materials*, **27**, 2663-2667. <https://doi.org/10.1002/adma.201404892>
- [7] Lee, D., Bauser, S. and Higgins, A. (2006) Bulk Anisotropic Composite Rare Earth Magnets. *Journal of Applied Physics*, **99**, 2094. <https://doi.org/10.1063/1.2171959>
- [8] Neu, V., Crespo, P. and Schäfer, R. (1996) High Remanence Nd-Fe-B-X ( $X = \text{Cu}, \text{Si}, \text{Nb}_3\text{Cu}, \text{Zr}$ ) Powders by Mechanical Alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **157**, 61-62.

---

[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)01151-X](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)01151-X)

- [9] 周晓庆, 刘盛业, 吕向科, 等. La 取代对烧结 NdFeB 磁体微观结构和性能的影响[J]. 磁性材料及器件, 2013, 32(6): 17-20.

---

**Hans** 汉斯

**知网检索的两种方式:**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)