

# 对 $\text{PrFe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3}$ 结构的中子衍射研究

张深根 张久兴 杨红川 周美玲

(北京工业大学材料科学与工程学院材料学科部, 北京, 100022)

杜红林 薛艳杰 张百生

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

**摘要** 为研究 $\text{PrFe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3}$ 永磁合金样品中Co的加入对磁性能的影响, 采用粉末中子衍射研究方法确定了它的晶体结构与磁结构. Reitveld峰形精修法对中子衍射数据的拟合得到了Mo择优占据 $8j$ 替代晶位、Co择优进入 $8j$ 替代晶位的的结果. Co替代 $8j$ 晶位部分Fe导致磁矩和磁化强度增强, 居里温度升高.

**关键词** 中子衍射, 永磁合金, 晶体结构, 磁结构

**分类号** TM273

## 0 引言

近年来,  $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$  (R= 稀土元素, M= Ti, V, Mo, Cr, Al, 等)型稀土-富铁金属间化合物及其氮化物、碳化合物等作为很有发展潜力的永磁材料, 受到人们的广泛注意<sup>[1~4]</sup>. 这类金属间化合物为 $\text{ThMn}_{12}$ 型结构, 具有优良的磁性能, 其较小的稀土-过渡元素比节省了昂贵的稀土原料研究发现,  $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 型永磁化合物加入N、C等间隙轻元素后磁性能有很大的改变<sup>[2~5]</sup>. R=Nd和Pr的 $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ 或 $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{C}_x$ 金属间化合物是新型高性能永磁材料的最有力的竞争者<sup>[4]</sup>.

$\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ 金属间化合物已有较多研究, 而 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 及其氮化物和碳化物, 因母相的单相样品制备较难, 所以研究较少. 为探讨Co对磁性能的影响, 我们用电弧炉熔炼法制备了名义成分为 $\text{PrFe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3}$ 的样品, 用中子衍射方法对其晶体结构和磁结构进行了研究, 确定了Mo和Co在 $\text{ThMn}_{12}$ 型结构中的占位.

中子衍射与X射线衍射相似, 是探测物质微观结构的一种重要手段<sup>[6]</sup>. 但中子是和原子核发生作用, 且自身具有磁矩, 因而中子衍射具有确定晶格中的轻元素, 分辨原子序数相近的原子, 特别是能直接测定微观磁结构等主要特点.

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验所用原料为纯度为99.5%的Pr, DT-2工业纯铁、FeMo中间合金和纯度为99.8%

的 Co. 考虑到熔炼过程中 Pr 烧损, Pr 过量配比为  $\text{Pr}_{1.25}\text{Fe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3}$ . 先抽真空至  $10^{-2}\text{Pa}$ , 然后用 Ar 气清洗 3 次, 在纯 Ar 气保护下, 电弧熔炼 2~3 次, 得到母合金铸锭. 将母合金铸锭用石英管真空封结, 然后进行 1 周的  $940^\circ\text{C}$  均匀化退火处理. X 射线衍射分析表明, 样品为单一的 1:12 相合金. 样品研磨后得到的粉末用于中子衍射研究.

## 1.2 中子衍射研究

在中国原子能科学研究院重水反应堆旁的二轴粉末中子衍射仪上, 采用步进扫描法测得了  $\text{PrFe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3}$  样品室温下的中子衍射曲线. 测量范围  $2\theta = 8\sim 88^\circ$ , 步距为  $9'$ , 入射中子波长为  $\lambda=0.1159\text{ nm}$ .

中子衍射数据用 Rietveld 峰形精修方法<sup>[7]</sup>的 PULLPROF 计算机程序进行拟合. 各元素的相干散射长度  $b$  分别为:  $b_{\text{Pr}}=4.58\times 10^{-13}\text{ cm}$ ,  $b_{\text{Fe}}=9.45\times 10^{-13}\text{ cm}$ ,  $b_{\text{Mo}}=6.715\times 10^{-13}\text{ cm}$ ,  $b_{\text{Co}}=2.49\times 10^{-13}\text{ cm}$ . 拟合时, 以  $\text{ThMn}_{12}$  结构 (空间群为  $\text{I4}/\text{mmm}$ ) 为基础, 其中 Pr 占据  $2a$  晶位, Fe、Mo 和 Co 有  $8i$ ,  $8j$  和  $8f$  3 个晶位可以占据. 由于磁矩在  $X$  和  $Y$  方向是等价的, 故对易磁化方向为易面的磁结构仅拟合  $X$  方向的磁矩  $M_x$ , 并假定 Fe 和 Co 的磁矩相等. 拟合中发现中子衍射峰有些展宽, 可能是由于样品研磨得太细或者是研磨过程中产生的应力造成的.

## 2 结果与讨论

图 1 为室温条件下  $\text{PrFe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3}$  样品的中子衍射曲线, 其中的点为实验测量数据, 连线为理论计算强度, 下面为理论计算与实验测量的差值曲线. 拟合结果包括每个晶位上各原子的占位数和原子磁矩列于表 1 中, 衍射峰的计算和观测强度列于表 2 中.

从表 1 可见, Mo 择优占据  $\text{ThMn}_{12}$  结构的  $8i$  晶位, 而 Co 择优占据  $8j$  晶位. Co 的择优占位与 Co 的含量较多同时择优占据  $8j$  和  $8f$  晶位的结果<sup>[8,9]</sup>

有所不同. Co 的占位与结合能有关. Co 在  $8j$  晶位的结合能最高,  $8f$  晶

位的结合能次之,  $8i$  晶位的结合能最低. 因此, Co 占据  $8j$  晶位比其它晶位的体系能量低, 只有当 Co 含量较高时才进入其它晶位. 由表 1 计算样品的实际分子式为  $\text{PrFe}_{9.8}\text{Mo}_{1.7}\text{Co}_{0.5}$ .

从磁结构结果可以看到, 样品的易磁化方向为易面的, 说明每个结构式中用 0.3ge Co 原子替代部分 Fe 并没有引起易磁化方向的改变. Pr 原子磁矩为  $1.29\ \mu\text{B}$ , 3 个晶位 Fe 原子磁矩分别为  $1.78\ \mu\text{B}$  ( $8i$ ),  $1.72\ \mu\text{B}$  ( $8j$ ) 和  $1.71\ \mu\text{B}$  ( $8f$ ), 是依次减小的. Co 替代  $8j$  晶位的 Fe, 磁矩由  $1.71\ \mu\text{B}$  增大到  $1.72\ \mu\text{B}$ , 很好地符合 Slater-Pauling 曲线<sup>[10]</sup>. 对弱铁磁性的 Fe 来说, 其磁矩先以  $1\ \mu\text{B}/$  电子速度增加, 达到最大值后又以  $1\ \mu\text{B}/$  电子速度减小. 因此, 添加少量电子组态为  $3d^74s^2$  的 Co, 相当于增加了  $8j$  晶位 Fe 原子一个  $3d$  电子, 引起

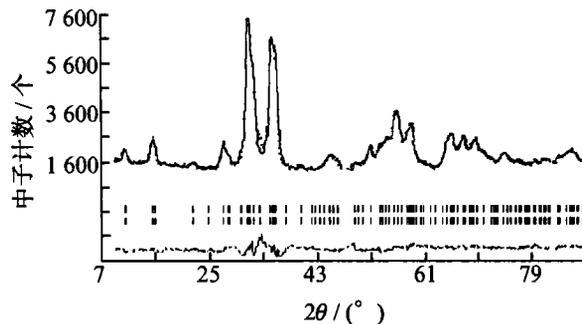


图1  $\text{Pr}(\text{Fe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3})$  室温下的中子衍射曲线

磁矩升高.

表1 Pr (Fe<sub>10.2</sub>Mo<sub>1.5</sub>Co<sub>0.3</sub>)样品的中子衍射研究结果

元素	晶体	x	y	z	占位数	M <sub>x</sub> /μB	M <sub>y</sub> /μB	M <sub>z</sub> /μB
Pr	2a	0.000 0	0.00	0.00	2.00	1.26	0.00	0.00
Fe	8i	0.360 9	0.00	0.00	4.61	1.78	0.00	0.00
Mo	8i	0.360 9	0.00	0.00	3.39	0.00	0.00	0.00
Fe	8j	0.275 4	0.50	0.00	7.00	1.72	0.00	0.00
Co	8j	0.275 4	0.50	0.00	1.00	1.72	0.00	0.00
Fe	8f	0.250 0	0.25	0.25	8.08	1.71	0.00	0.00

a=b=0.859 2 nm, c=0.478 4 nm, R<sub>p</sub>=10.2, R<sub>N</sub>=4.33, R<sub>M</sub>=6.01 %

表2 Pr (Fe<sub>10.2</sub>Mo<sub>1.5</sub>Co<sub>0.3</sub>)样品的计算和观测的中子衍射强度

hkl	2θ / (°)	I <sub>计算</sub> / 核	I <sub>计算</sub> / 磁	I <sub>计算</sub> / 总	I <sub>观测</sub>	hkl	2θ / (°)	I <sub>计算</sub> / 核	I <sub>计算</sub> / 磁	I <sub>计算</sub> / 总	I <sub>观测</sub>
110	10.95	555	0	555	555	620	50.50	191	0	191	161
200	15.51	813	0	813	828	323	51.86	1 262	10	1 272	1 169
101	15.94	373	15	388	390	413	54.46	1 025	1	1 026	963
220	22.00	21	1	22	20	532	55.02	579	2	581	562
211	22.31	92	17	109	99	631	55.86	1 366	2	1 368	1 381
301	27.28	987	4	991	946	602	56.28	1 855	2	1 857	1 886
002	28.04	389	9	398	480	550	56.97	261	1	262	268
400	31.30	3 026	0	3 026	3 002	004	57.96	946	4	950	989
321	31.53	3 460	42	3 502	3 548	622	58.76	1 790	1	1 791	1 973
202	32.20	3 367	57	3 424	3 590	721	60.76	165	0	165	200
330	33.26	148	1	149	203	523	61.83	70	1	71	80
420	35.11	2 554	5	2 559	2 653	552	64.68	407	1	408	421
411	35.32	2 475	4	2 479	2 526	800	65.31	1 088	0	1 088	1 102
222	35.92	4 263	49	4 312	4 193	642	65.83	753	2	755	759
332	44.04	167	1	168	160	404	67.36	1 291	3	1 294	1 312
440	44.86	402	5	407	363	424	69.60	1 290	0	1 290	1 335
521	45.02	131	1	132	118	633	70.94	852	1	853	866
422	45.52	472	7	479	423	514	72.90	84	1	85	84
530	46.32	380	1	381	326	444	76.15	281	1	282	265
213	46.37	19	3	22	19	534	77.22	298	1	299	288
303	49.15	186	1	187	158	325	81.48	523	1	524	505
512	49.75	157	2	159	133						

PrFe<sub>10.2</sub>Mo<sub>1.5</sub>Co<sub>0.3</sub>样品的晶格常数有明显减小, 这与报道的结果<sup>[9]</sup>相符合. Fe-Fe交换相互作用在Fe-Fe距离为0.245 nm时改变符号, 大于0.245 nm时为正, 小于时为负. 故晶格常数的减小将导致Fe-Fe总的正交换相互作用的减小, 居里温度有降低的趋势. 另一方面, 由于Co的居里温度比Fe高, Co的加入又会使居里温度有升高的趋势. 综合两方面的

因素,使居里温度变化不大.对样品的磁测量发现居里温度比  $\text{PrFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$  升高了 20 K,达到 440 K.

由于 Co 的电负性比 Pr, Fe 和 Mo 的电负性都大, Co 的加入将使其近邻的 Pr 和 Fe 的电子云形状发生变化,导致饱和磁化强度和磁晶各向异性场变化.磁测量发现加 Co 后饱和磁化强度和矫顽力有所升高.

### 3 结论

1.  $\text{PrFe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3}$  为  $\text{ThMn}_{12}$  型结构, Co 替代 8j 晶位的部分 Fe 并引起晶胞收缩.
2.  $\text{PrFe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3}$  易磁化方向为易面的, Co 替代 8j 晶位部分 Fe 导致磁矩和饱和磁化强度增强,居里温度升高了 20 K.

### 参 考 文 献

- 1 Yingchang Yang, Xiaodong Zhang, Linshu Kong, et al. Neutron diffraction study of the nitride  $\text{YTiFe}_{11}\text{N}_x$ . *Solid State Commun*, 1991, 78(4): 313~316
- 2 Yingchang Yang, Xiaodong Zhang, Linshu Kong, et al. Magnetocrystalline anisotropies of  $\text{RTiFe}_{11}\text{N}_x$  compounds, *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 2042~2044
- 3 Yingchang Yang, Qi Pan, Xiaodong Zhang, et al. Structural and magnetic properties of  $\text{RMO}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{N}_x$ , *J Appl Phys*, 1993, 74(6): 4066~4071
- 4 潘琪, 杨应昌. 1-12 型镧系氮化物的永磁性研究. *中国科学 (A)*, 1995, 25(1): 78~82
- 5 Hu Z, Yelon W B, Zhang X, et al. Neutron diffraction and magnetic studies of  $\text{RFe}_{12-x}\text{T}_x\text{C}_y$  (R=Y, Er, T=V, Ti, Mo) alloys, *J Appl Phys*, 1996, 79(8): 5522~5524
- 6 G E 培根. 谈洪乐译. 中子衍射. 北京: 科学出版社, 1980. 37~42
- 7 Rietveld H M. A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J Appl Cryst*, 1969, (2): 65~71
- 8 Yingchang Yang, Linshu Kong, Hong Sun, et al. Neutron-diffraction study of  $\text{YTiCo}_{11}$  and  $\text{YTi}(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{11}$ . *J Appl Phys*, 1990, 67(9): 4632~4634
- 9 Chin Lin, Yunxi Sun, Zunxiao Liu, et al. Neutron diffraction study of  $\text{YFe}_{10-x}\text{Co}_x\text{Mo}_2$ . *J Appl Phys*, 1991, 69(8): 5554~5556.
- 10 戴道生, 钱昆明. 铁磁学 (上册). 北京: 科学出版社, 1987. 320~32

# Numerical Simulation of Sheet Metal Forming by Using Large Deformation Shell Elements

Jiang Heyang

( School of Architectural Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing, 100022 )

**Abstract** The large deformation elastic-plastic shell finite element code is developed. In order to improve the convergence of incremental calculations, the  $C^1$ -continuity geometric nonlinear-material nonlinear triangle shallow shell finite elements are applied in the code. Also, a mixed semi-inverse finite element contact algorithm is created for effective calculations of contact problems widely existing in sheet metal forming processes. To verify the computational code based on present shell element and contact algorithm, some numerical results are worked out. These results are compared with other numerical or analytical solutions, which turns out to be good in agreement.

**Keywords** deep drawing forming processes, contact, elastic-plastic deformation

---

上接第58页

# Study on Crystal and Magnetic Structures of $\text{PrFe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3}$ Alloy By Neutron Diffraction

Zhang Shengen Zhang Jiuxing Yang Hongchuan Zhou Meiling

( College of Materials Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing, 100022 )

Du Honglin Xue Yanjie Zhang Baisheng

( China Institute of Atomic Energy, Beijing, 102413 )

**Abstract** To find out the effect of Co on magnetic properties of  $\text{PrFe}_{10.2}\text{Mo}_{1.5}\text{Co}_{0.3}$  permanent magnetic alloy, the crystal and magnetic structures of the alloy are determined by powder neutron diffraction. Reitveld analysis of the neutron diffraction data indicates that Mo prefers the  $8j$  site while Co prefers the  $8j$  site. The experimental study shows that the magnetic moment and the saturation magnetization are enhanced, and the Curie temperature is raised due to the  $8j$  crystal site Fe is replaced by Co.

**Keywords** neutron diffraction, permanent magnetic alloy, crystal structure, magnetic structure