

Nd-Fe-B 包晶合金定向凝固组织的研究

Investigation of Microstructure of Nd-Fe-B Peritectic Alloys Under Directional Solidification

贺 谦, 刘 林, 邹光荣, 李双明, 李厚补, 傅恒志
(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

HE Qian, LIU Lin, ZOU Guang-tong, LI Shuang-ming, LI Hou-bu,
FU Heng-zhi (State Key Laboratory of Solidification Processing,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 利用亚快速定向凝固设备制备 Nd-Fe-B 合金, 并研究了其定向凝固组织。设计合金成分为: 亚包晶成分 ($\text{Nd}_{10.8}\text{Fe}_{83.8}\text{B}_{5.4}$)、包晶成分 ($\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$) 和过包晶成分 ($\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$)。对抽拉速率在 $5 \sim 500 \mu\text{m/s}$ 范围内合金的定向凝固及微观组织的研究表明: 三种成分 Nd-Fe-B 合金的最终凝固组织均由 $\alpha\text{-Fe}$ 枝晶相、包晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和富 Nd 相组成; 随着抽拉速率的提高, $\alpha\text{-Fe}$ 相的一次枝晶间距呈减小的趋势; 三种成分凝固组织中的 $\alpha\text{-Fe}$ 相的体积分数随着抽拉速率的提高都表现出了先减后增的趋势, 而 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的体积分数都表现出了先增后减的趋势。

关键词: 定向凝固; Nd-Fe-B 合金; 包晶反应; 微观组织

中图分类号: TG132.27 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 06-0017-03

Abstract: The solidification microstructure of $\text{Nd}_x\text{Fe}_{100-1.5x}\text{B}_{0.5x}$ ($x = 10.8\%, 11.76\%, 13.5\%$) alloys are researched at the withdraw velocity ranging from $5 \mu\text{m/s}$ to $500 \mu\text{m/s}$ under directional solidification. The results indicate that the final microstructure of three compositions alloys is all primary $\alpha\text{-Fe}$ phase, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase and Nd-rich phase. With increase of withdraw velocity, primary dendrite arm spacing of primary $\alpha\text{-Fe}$ phase decreases, the volume fraction of primary $\alpha\text{-Fe}$ phase decreases and then increases, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase increases and then decreases.

Key words: directional solidification; Nd-Fe-B alloy; peritectic reaction; microstructure

第三代稀土永磁材料 Nd-Fe-B 自 1983 年问世以来^[1, 2], 科研人员对其的研究工作已经涉及到了材料基础磁性主相结构、晶体学特性、材料的制造工艺方法和材料的使用特性的改善等众多方面, 取得了瞩目的成果。

由于 Nd-Fe-B 永磁材料属于金属永磁材料, 因此在制备时离不开合金的凝固过程。各种配方组成的合金通过凝固过程而形成了各种简单的或复杂的内部组织, 这些内部组织对磁体的最终性能通常都具有十分重要的影响。在 Nd-Fe-B 三元合金系中, 磁性主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相是通过液相与 $\gamma\text{-Fe}$ 相的包晶反应生成的, 室温组织中 $\alpha\text{-Fe}$ 枝晶的存在会降低材料的最终磁性性能。有研究表明^[3, 4], 提高冷却速率可以有效地抑制 $\alpha\text{-Fe}$ 枝晶的生长。

此外, 近年来发现了一些非常重要的结构和功能材料都存在包晶反应, 如高温 Ti-Al, Ni-Al, Fe-C, Fe-Cr-Ni 工具钢合金以及磁性材料 Nd-Fe-B, Co-Sm-Cu 和高温超导材料 Y-Ba-Cu-O 等^[5]。因此, 包晶合金的定向凝固研究也引起了越来越多学者的关注。

由于包晶凝固过程的复杂性, 多年来, 包晶凝固的实验研究还主要集中在少数几种属于非小晶面长大的包晶合金, 如 Fe-Ni, Ti-Al, Pb-Bi 及 Zn 基等合金; 而更多的包晶合金相图上反应生成的是具有固定成分的金属间化合物的包晶相, 如磁性材料 Nd-Fe-B 中的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、高温超导材料 Y-Ba-Cu-O 中的 123 相等, 它们都属于小平面相, 而目前人们对此类包晶合金的研究才刚刚开始。因此, 研究较快冷却速率下, Nd-Fe-B 合金的组织演化规律对小平面包晶相生长机制的研究有着十分积极的意义。

本工作通过定向凝固技术制备 Nd-Fe-B 合金, 通过调节不同的抽拉速率, 研究不同的冷却速率, 尤其是较快凝固速率条件下的包晶相变及组织演化规律。

1 实验

实验所用原材料为电工纯铁 DT-2, DT-4, 99.5% Nd (质量分数, 下同), 含硼量约为 20% 的 B-Fe 中间合金。且所有原材料在熔炼前均进行打磨除油防锈处理。按亚包晶成分 ($\text{Nd}_{10.8}\text{Fe}_{83.8}\text{B}_{5.4}$)、包晶成分 ($\text{Nd}_{11.76}$

Fe_{82.36}B_{5.88})和过包晶成分(Nd_{13.5}Fe_{79.75}B_{6.75})配制母合金,采用ZG-0.025型真空感应炉熔炼,而后浇铸到水冷铜模中,得到平板铸锭母合金。随后对铸锭进行线切割,获得一定数量的 $\phi 6\text{mm} \times 80\text{mm}$ 的试棒。原始试棒用砂纸打磨去除表面氧化皮,并用丙酮清洗进行除油除锈处理。

定向凝固实验在自制的MDS-1型LMC高梯度定向凝固装置上进行(原理如图1所示),设计抽拉速率分别为5, 20, 50, 100, 300, 500 $\mu\text{m/s}$ 六种。将定向凝固实验所得的试样线切割,在MP-2型金相试样磨抛机上打磨抛光后进行化学腐蚀处理,腐蚀剂为:3%的硝酸酒精。利用Olympus TG-3金相显微镜观察试样的微观结构,利用Quantimet 500金相显微镜系统进行各组织体积分数的定量分析。

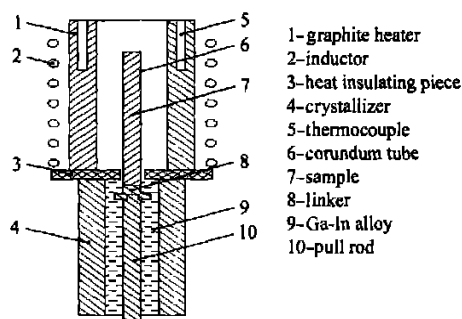


图1 LMC高梯度定向凝固设备原理图

Fig.1 Schematic of high temperature gradient directional solidification apparatus

2 结果与分析

根据Nd-Fe-B合金的平衡状态相图(如图2所示),在平衡凝固条件下,亚包晶、包晶、过包晶三种成分合金的最终凝固组织分别为(α -Fe相+ T_1 相)、完全的 T_1 相、(T_1 相+ T_2 相+富Nd相)。如图3所示抽拉速率分别为5, 50, 500 $\mu\text{m/s}$ 时,三种成分Nd-Fe-B合金的最终凝固组织均由 α -Fe枝晶相(白色部分)、包晶 T_1 相(灰褐色部分)和富Nd相(黑色部分)组成,这与平衡凝固下的组织构成有很大区别。

根据包晶合金的凝固理论^[6],平衡凝固要求溶质组元在两个固相及一个液相中进行充分的扩散,但在实际的凝固过程中由于冷却速度很快,扩散进行的很不充分,所以包晶凝固通常是非平衡凝固。在Nd-Fe-B合金的凝固过程中,由于溶质在固相中的扩散不能充分进行,包晶反应之前凝固出来的 γ -Fe相内部的成分是不均匀的,即枝晶的心部溶质浓度低,而枝晶的边缘溶质浓度高,当冷却至包晶温度 T_p 时,在 γ -Fe相的表面发生包晶反应。从形核功的角度看,包晶 T_1

相在 γ -Fe相表面上非均质地形核要比在液相内部均质地形核更为有利。因此,在包晶反应过程中, γ -Fe相很快被 T_1 相包围,此时,液相与 γ -Fe相脱离接触,由于包晶层对于溶质组元扩散的屏障作用,包晶反应只能依靠溶质组元从液相一侧穿过 T_1 相向 γ -Fe相一侧进行扩散才能继续下去,因此受到了很大的抑制。同时,由于冷却速度较快,包晶转变不能进行完全,随着温度的降低,剩余的 γ -Fe相转变为 α -Fe相,因此,此时的最终凝固组织与相图所示的最终凝固组织有较大的差别。

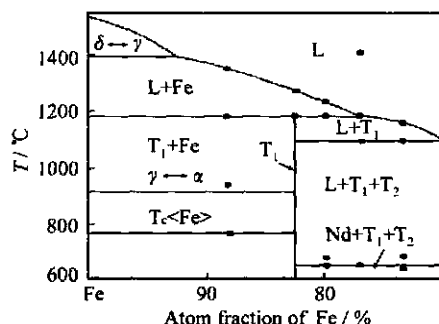


图2 Nd-B=2:1的垂直截面平衡状态相图

Fig.2 A vertical section of the Nd-Fe-B phase diagram of Nd-B=2:1

在强制性枝晶生长条件下,一次枝晶间距和凝固速度、温度梯度直接相关。在一定的生长条件下,一次枝晶间距是一定的;凝固速度和温度梯度的增加均会使间距变细。Hunt^[6]将枝晶的轮廓简化为胞状,通过对扩散场的分析得到一次枝晶间距的表达式为: $\lambda = A_1 G^{-0.5} V^{-0.25}$,其中 $A_1 = 2.83(k\Delta T_0 D_L \Theta)^{1/4}$ 。Kurcz^[7]等通过对枝晶形状的几何学分析导出了相似的公式: $\lambda = A_2 G^{-0.5} V^{-0.25}$,其中 $A_2 = 4.3(\Delta T_0 D_L \Theta k_0)^{1/4}$;近年来研究表明,在给定的生长速度和温度梯度下,枝晶间距存在一个容许范围,在该范围内其具体数值与凝固历史相关。

随着抽拉速率的增加,三种成分Nd-Fe-B合金的凝固组织中 α -Fe枝晶细化明显,枝晶间距不断减小(如图3所示)。经过测量和统计,得到了三种成分 λ 与 V 的关系曲线(如图4所示),可见,随着凝固速度的提高, α -Fe相的一次枝晶间距 λ 呈减小趋势。

对这三组曲线分别进行拟合,得出亚包晶成分满足: $\lambda V^{0.319} = 79\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-0.319}$;包晶成分满足: $\lambda V^{0.328} = 94\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-0.328}$;过包晶成分满足: $\lambda V^{0.336} = 117\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-0.336}$ 。这与Hunt模型较为接近。

图5为 α -Fe相和 T_1 相的体积分数与抽拉速率 V 的关系曲线,结合图3的金相照片可以看出,随着抽拉速率的提高,三种成分凝固组织中的 α -Fe相的体

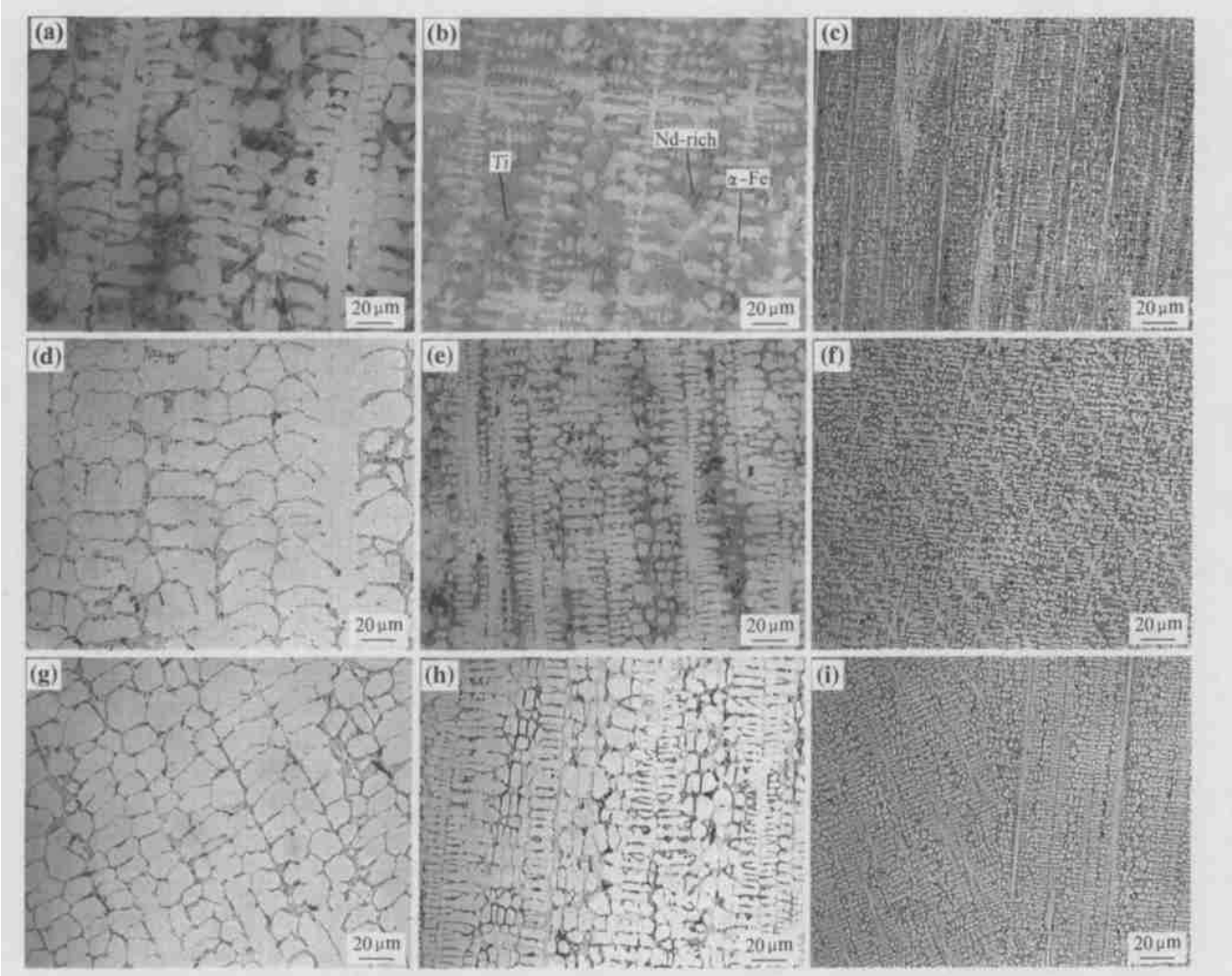


图 3 Nd-Fe-B 合金定向凝固的金相照片 (a), (b), (c): 过包晶成分, 抽拉速率分别为 5, 50, 500 $\mu\text{m/s}$; (d), (e), (f): 包晶成分, 抽拉速率分别为 5, 50, 500 $\mu\text{m/s}$; (g), (h), (i): 亚包晶成分, 抽拉速率分别为 5, 50, 500 $\mu\text{m/s}$

Fig. 3 Microstructure of Nd-Fe-B alloys at the different withdraw velocities under directional solidification
(a), (b), (c): hyperperitectic composition, withdraw velocities are 5, 50, 500 $\mu\text{m/s}$
(d), (e), (f): stoichiometric composition, withdraw velocities are 5, 50, 500 $\mu\text{m/s}$
(g), (h), (i): hypoperitectic composition, withdraw velocities are 5, 50, 500 $\mu\text{m/s}$

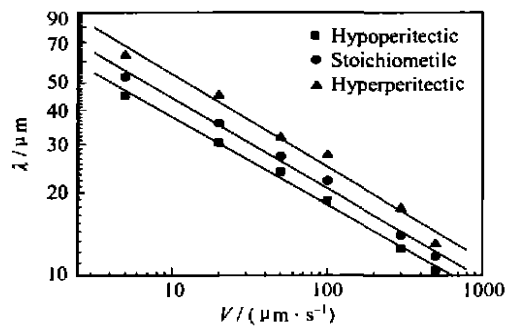


图 4 $\alpha\text{-Fe}$ 相的一次枝晶间距 λ 与 V 的关系曲线
Fig. 4 Dependence of primary dendrite arm spacing of primary $\alpha\text{-Fe}$ phase on withdraw velocities V

都表现出了先增后减的趋势。而与之相对应的是, 在亚包晶成分中, $\alpha\text{-Fe}$ 相的体积分数在 $V = 300\mu\text{m/s}$ 时达到最小值, 与此同时, T_1 相的体积分数则达到了最大值。在包晶成分和过包晶成分中, $\alpha\text{-Fe}$ 相和 T_1 相的体积分数在 $V = 100\mu\text{m/s}$ 时分别达到最小值和最大值。在同一抽拉速率下, $\alpha\text{-Fe}$ 相的含量随着合金成分中 Fe 元素含量的减少而有所下降, 即 $\alpha\text{-Fe}$ 相的量按照亚包晶、 T_1 和过包晶的顺序递减。相应的磁性 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的含量则呈现出递增的趋势。

在低速时, 凝固时间较长, 通过固相扩散进行的包晶转变比较充分, 因此 $\alpha\text{-Fe}$ 相的体积分数逐渐降低, 而 T_1 相的体积分数逐渐增多; 随着抽拉速率的增大, 由于包晶层对于溶质组元扩散的屏障作用, 包晶

积分数都表现出了先减后增的趋势, T_1 相的体积分数

(下转第 44 页)

参考文献

- [1] 李春志. 电子衍射谱分析中的一种有效方法 [J]. 物理学报, 1979, 28: 314-323.
- [2] 林慧国, 周人俊. 世界钢号手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1985. 11-12.
- [3] 赵振业. 合金钢设计 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999. 88-91.

收稿日期: 2004-10-05; 修订日期: 2005-03-28

作者简介: 古立新 (1977-), 男, 助理工程师, 主要从事金属材料及热处理工艺方面的研究工作, 联系地址: 北京 81 信箱 72 分箱 (100095)。

* * * * *

(上接第 19 页)

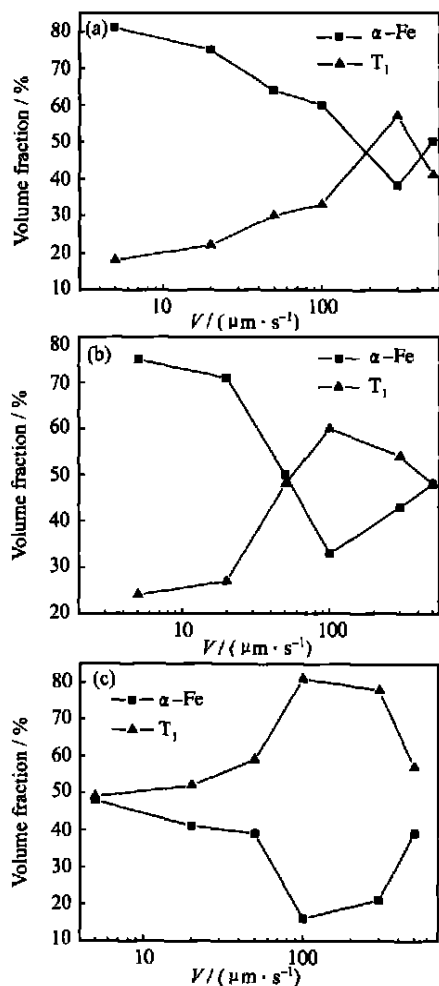


图5 α -Fe相和 T_1 相的体积分数与 V 的关系曲线
(a) 亚包晶成分; (b) 包晶成分; (c) 过包晶成分

Fig. 5 Dependence of volume fraction of α -Fe and T_1

phases on withdraw velocities V

(a) hypoperitectic composition; (b) stoichiometric composition;

(c) hyperperitectic composition

相直接凝固的驱动力增加, T_1 相的生长速度增加, T_1 相增多。但从高速段 T_1 相减少的现象来看, 直接凝固对包晶相的生成没有起到明显的作用, 这可能是由于凝固时间减少以及枝晶间距减小, 在一定程度上约束了 T_1 相的生长。

3 结论

(1) 亚包晶、包晶和过包晶三种成分 Nd-Fe-B 合金的最终凝固组织均由 α -Fe 枝晶相、包晶 $Nd_2Fe_{14}B$ 相和富 Nd 相组成, 这与平衡凝固下的组织构成有很大的区别。

(2) 随着抽拉速率的提高, α -Fe 相的一次枝晶间距呈减小的趋势, 对这三组曲线分别进行拟合, 得出亚包晶成分满足: $\lambda V^{0.319} = 79 \mu m^{1.319} s^{-0.319}$; 包晶成分满足: $\lambda V^{0.328} = 94 \mu m^{1.328} s^{-0.328}$; 过包晶成分满足: $\lambda V^{0.336} = 117 \mu m^{1.336} s^{-0.336}$ 。

(3) 在同一种抽拉速率下, α -Fe 相的含量按亚包晶、包晶和过包晶的顺序递减, 相应的磁性 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的含量则呈现出递增的趋势; 随着抽拉速度的提高, 三种成分凝固组织中的 α -Fe 相的体积分数都表现出了先减后增的趋势, 而与之相对应的是, T_1 相的体积分数都表现出了先增后减的趋势。在亚包晶成分中, α -Fe 相的体积分数在 $V = 300 \mu m/s$ 时达到了最小值, 与此同时, T_1 相的体积分数到了最大值。在包晶成分和过包晶成分中, α -Fe 相和 T_1 相的体积分数在 $V = 100 \mu m/s$ 时分别达到最小值和最大值。

参考文献

- [1] 邹光荣. Nd-Fe-B 永磁材料凝固和取向特性的研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2000.
- [2] 李国栋. 2000~2001 年金属磁性功能材料新进展 [J]. 金属功能材料, 2002, 9 (4): 1-3.
- [3] KRAMER M J, LEWIS L H. Microstructural refinement in melt-spun $Nd_2Fe_{14}B$ [J]. Scripta Materialia, 2002, 47 (8): 557-562.
- [4] UMEDA T, OKANE T, KURZ W. Phase selection during solidification of peritectic alloy [J]. Acta mater, 1996, 44 (10): 4209-4216.
- [5] KERR H W, HURZ W. Solidification of peritectic alloys [J]. Inter Mater Rev, 1996, 41 (4): 129.
- [6] 胡汉起. 金属凝固原理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.
- [7] KURZ W. Dendrite growth at the limit of stability: Tip radius and spacing [J]. Acta Metallurgica, 1981, 29 (1): 11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50395102)

收稿日期: 2004-08-23; 修订日期: 2004-12-10

作者简介: 贺谦 (1980-), 男, 硕士研究生, 研究方向为材料结构与相变, 联系地址: 西北工业大学凝固技术国家重点实验室 (710072)。

转变受到抑制, T_1 相的体积分数减少, 而 α -Fe 相的体积分数增加。同时, 抽拉速率增大, 过冷增大, 包晶