

Nd-Fe-B 铸锭的晶体生长特征 *

何叶青^{1,2)} 熊科³⁾ 高学绪^{1,2)} 张茂才^{1,2)} 周寿增^{1,2)}

1) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083

2) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

3) 北京京磁技术公司, 北京 100016

摘 要 SEM, XRD 以及磁畴观察表明: Nd-Fe-B 铸锭中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相以片状晶方式生长, 若干个彼此近似平行排列的片状晶组成一个片状晶团, 不同片状晶团之间沿易磁化轴有约 90° 位向差. 这种生长特征与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的晶体结构特征有关. 经退火后, 片状晶消失, 晶粒等轴化, 原始片状晶团之间的位向差在退火后大幅度减小. X 射线衍射表明, Nd-Fe-B 铸锭中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相在退火过程中仍具有择优长大的特征.

关键词 Nd-Fe-B, 铸锭晶体, 生长特征

中图法分类号 TG132.2, O781

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)03-0271-74

CRYSTAL GROWTH FEATURES OF Nd-Fe-B INGOT

HE Yeqing^{1,2)}, XIONG Ke³⁾, GAO Xuexu^{1,2)}, ZHANG Maocai^{1,2)}, ZHOU Shouzheng^{1,2)}

1) State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

3) Beijing Jingci Magnetism Tech. Co., Beijing 100016

Correspondent: HE Yeqing, Tel: (010)62332634-0584, Fax: (010)62327283, E-mail: gaoruexu@public.bta.net.cn

Manuscript received 1998-05-11, in revised form 1998-09-16

ABSTRACT The crystal growth features of Nd-Fe-B ingot are studied by SEM, XRD and magnetic domain observation. It is noticed that the growth of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains during solidification is in sheet-like pattern, and a number of these sheet-like grains constitute a sheet-like grain group. There exist about 90° degrees phase difference around the *c*-axis between the adjacent sheet-like grain groups. Such a crystal growth pattern of Nd-Fe-B ingots has relevance to the crystallographic features of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. After annealing, the sheet-like grains are tended to be equiaxial and the grain size is apparently coarsened. Meanwhile, the phase difference between the adjacent sheet-like grain groups is decreased significantly, which suggests that the ingot grains grow with a feature of preferred orientation during annealing.

KEY WORDS Nd-Fe-B ingot, crystal growth feature

Nd-Fe-B 稀土永磁诞生至今已有十余年历史. 为获得高剩磁, 高磁能积和高矫顽力磁体, 已作了大量理论探索和工艺改进工作^[1-5]. Nd-Fe-B 铸锭组织对于制作高品质烧结永磁体具有重要影响^[6], 理想的铸锭组织是: 无 α -Fe 析出; 主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒尺寸为几个微米; 富 Nd 相的分布尽可能均匀^[2]. 人们通常采用水冷铜模铸锭工艺所制作的 Nd-Fe-B 铸锭中, 大部分铸锭组织被称为“柱状晶”, 与水冷铜模相接触的部分有少量急冷等轴晶, 此外, 有时候还有部分粗大等轴晶和 α -Fe. 尽管最近有人提出了获得接近理想铸锭组织的新铸锭工艺^[2,3], 但迄今为止, 关于 Nd-Fe-B

铸锭的晶体生长特征尚未见报道. 本文通过扫描电镜 (SEM), X 射线衍射 (XRD) 以及磁畴观察研究了在水冷铜模铸锭工艺条件下, 成分为 $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.0}\text{B}_{6.5}$ 的铸锭的晶体生长特征, 为改进 Nd-Fe-B 铸锭工艺提供参考依据.

1 实验方法

用工业纯的 Fe, Nd, Dy, Al 和 B-Fe 配成 $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.0}\text{B}_{6.5}$, 在真空中频感应炉中熔化均匀后浇注到水冷铜模中, 得到直径约 350 mm, 厚约 45 mm 的大块饼状铸锭 (质量约 15 kg), 在凝固过程中铸锭沿平行于厚度方向单向冷却. 从铸锭中心切取一片 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 45\text{ mm}$ 的样品, 沿垂直于冷却方向和平行于冷却方向的截面用 SEM 作组织观察和用 XRD 作衍射分析 ($\text{CuK}\alpha$). 在样品的垂直于冷却方向的截面上, 用二次电子

* 收到初稿日期: 1998-05-11, 收到修改稿日期: 1998-09-16

作者简介: 何叶青, 男, 1964 年生, 博士生

观察晶粒内部磁畴结构. 样品在石英管炉内进行 1050 ℃, 4 h 退火, 退火真空度为 1.0×10^{-3} Pa.

2 实验结果与讨论

图 1 给出了 $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.06.5}$ 水冷铜模铸锭试样垂直于冷却方向 (即垂直于晶体易生长方向) 截面的铸锭晶粒组织. 从图 1a 中可以看到: Nd-Fe-B 铸锭中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相生长成片状晶, 片状晶的厚度约 20—40 μm , 宽约 0.2—1.5 mm, 若干个彼此近似平行排列的片状晶组成一个片状晶团, 片状晶团的尺寸 (厚度和宽度) 大致与片状晶的宽度相当, 不同片状晶团之间沿难生长方向有约 90° 的位向差. 图 1b 是对图 1a 视场放大后观察到的相互垂直的两组片状晶. 图 1c 显示了片状晶内部的磁畴结

构. 可以明显地看到: 在一个片状晶粒内部, 磁畴呈整齐的板条状结构, 片状晶的 c 轴与片的短轴平行. 图 2 是同一样品平行于晶体生长方向截面的铸锭晶粒组织. 在图 2a 的低倍视场中, 可以清楚地看到大致相互平行的片状晶构成一个个粗大的片状晶团. 图 2b 给出了图 2a 中片状晶放大后的背散射形貌, 可以看到呈白色薄层状的富 Nd 相分布在片状晶 (色调稍浅的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相) 与片状晶之间, 未观察到 $\alpha\text{-Fe}$ (由于该样品在凝固过程中冷却速度较快, $\alpha\text{-Fe}$ 的析出被抑制). 过去人们在 Nd-Fe-B 铸锭平行于晶体生长方向的断口上用肉眼所能观察到的毫米尺度的“柱状晶”的形貌, 实际上是沿片状晶宽度方向的解理面的形貌. 也就是说, 过去人们观念中的“柱状晶”的形状和大小, 相当于图 2a 中的片状晶团. 图 3 是用该铸锭经气流磨粉碎至约 4 μm

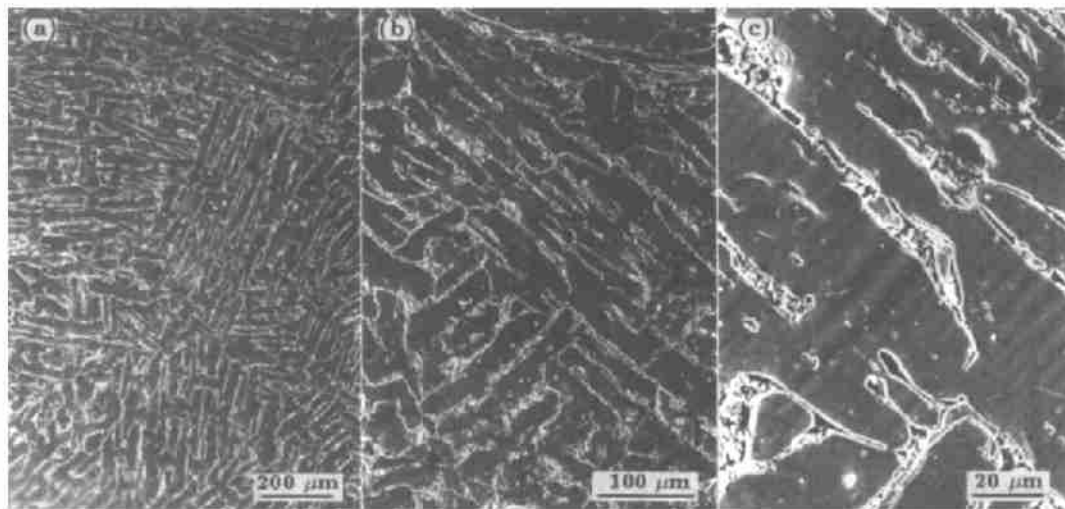


图 1 $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.06.5}$ 水冷铜模铸锭试样垂直于冷却方向截面的 SEM 二次电子像

Fig.1 Secondary electron images of $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.06.5}$ ingot on the section perpendicular to the solidifying direction

(a) micrograph of sheet-like grains (b) two groups of sheet-like grains that have perpendicular easy growth directions (c) magnetic domain structures of sheet-like grain are displayed by the stripe contrasts

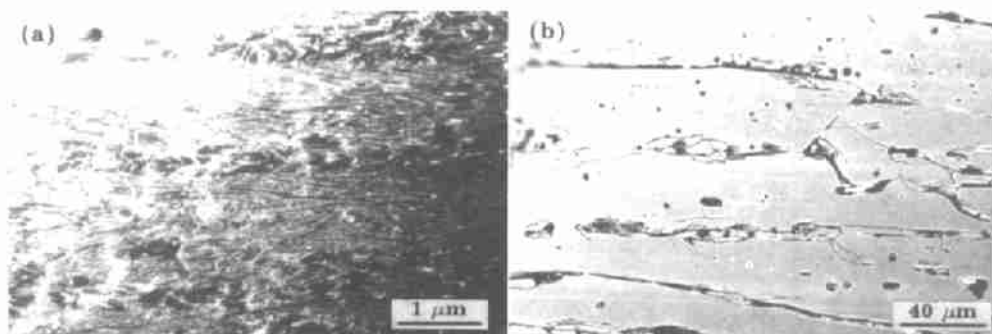


图 2 $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.06.5}$ 水冷铜模铸锭试样平行于冷却方向截面的 SEM 组织

Fig.2 The microstructures of $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.06.5}$ ingot on the section parallel to the solidifying direction (a) secondary electron image of large grain groups (b) back-scattered electron image of sheet-like grains within a grain group

后制作的完全混乱取向的粉末烧结样品的 X 射线衍射谱. 图 4a 是该铸锭试样垂直于冷却方向截面的 X 射线衍射谱, 表明在 Nd-Fe-B 铸锭中存在与晶体生长方向垂直的 (410) 和 (411) 晶面的强织构. 这些结果表明, Nd-Fe-B 铸锭晶体沿 (410) 或 (411) 晶面的法线方向的生长速度较快, 沿 c 轴方向生长速度较慢,

因而以片状晶方式生长. 已有的研究^[4]表明: 在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶胞中, 沿 c 轴方向, Fe, Nd, B 原子的构成呈层状特征. 例如, Nd 原子和 B 原子集中分布在 $z=0$ 和 $z=0.5c$ (沿 c 轴方向以 c 为单位) 面上而构成富 (Nd,B) 原子层, Fe 原子层则处在 $z=0$ 和 $z=0.5c$ 面之间, Fe 原子层与富 (Nd,B) 原子层的间距为

$0.114 - 0.246c$ ^[5]. 当液态金属凝固时, 原来是随机分布的 Fe, Nd, B 原子沿 c 轴方向扩散约 $0.2c$ 距离即可能构成上述 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 层状结构, 因而 Nd-Fe-B 铸锭晶体沿 a 轴方向很容易生长. 其次, 不同片状晶团之间在 c 轴方向 (即片状晶的短轴方向) 存在约 90° 的位向差, 也与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的四方结构特征有关. 因为在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶胞中, 存在两个原子排列方式完全对称且相互垂直的 a 轴, 晶体的易生长方向 (410) 的法线与 (140) 的法线亦是完全对称且相互垂直的, 因此在液态金属形核并长大时, 具有 (410) 的法线为易生长方向的片

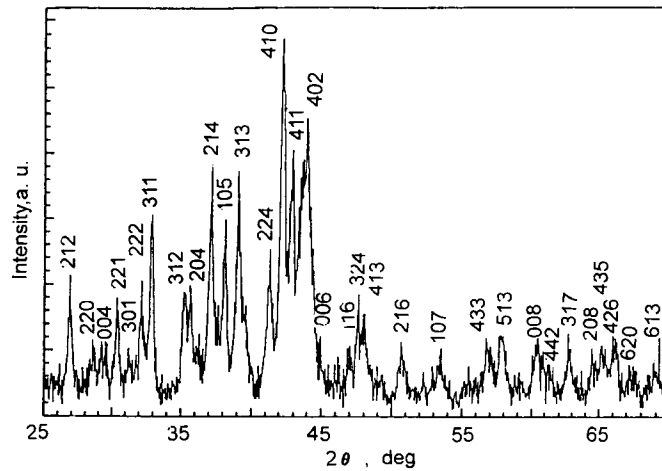


图 3 $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.0}\text{B}_{6.5}$ 水冷铜模铸锭经气流磨粉碎后制作的完全混乱取向的粉末烧结样品的 X 射线衍射谱, 可用 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 予以指标化

Fig.3 The X-ray diffraction pattern of $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.0}\text{B}_{6.5}$ random sintered magnets and can be indexed by $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

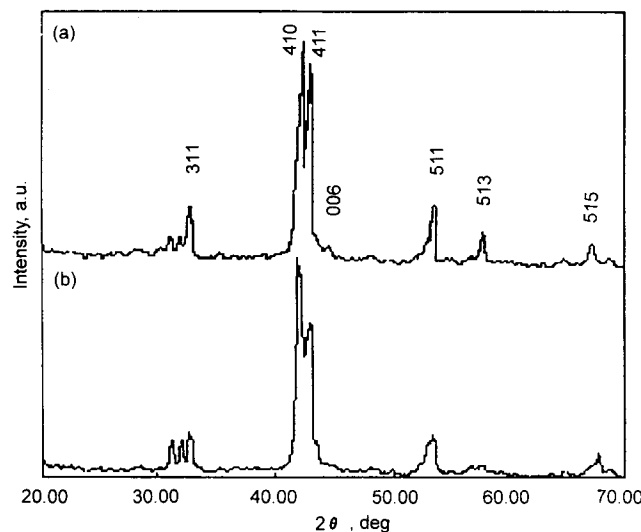


图 4 $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.0}\text{B}_{6.5}$ 水冷铜模铸锭试样垂直于冷却方向截面的 X 射线衍射谱

Fig.4 The X-ray diffraction patterns of $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.0}\text{B}_{6.5}$ ingot on the section perpendicular to the solidifying direction, showing the textures of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

(a) as cast (b) 1050°C , 4 h annealed

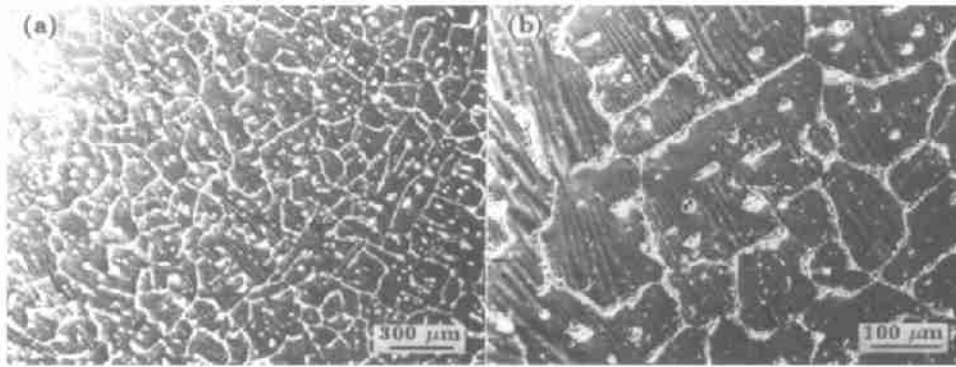


图5 $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.0}\text{B}_{6.5}$ 水冷铜模铸锭试样经 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、4 h 退火后垂直于冷却方向截面的 SEM 二次电子像
 Fig.5 The secondary electron images of $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15.5}(\text{Fe}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_{78.0}\text{B}_{6.5}$ ingot on the section perpendicular to the solidifying direction after $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、4 h annealing
 (a) exhibiting the equiaxial grains (b)magnification of (a), the stripe pattern showing the magnetic domain structures of equiaxial grains

状晶自然与具有 (140) 的法线为易生长方向的片状晶相互垂直。

图 5a, b 是同一样品经 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、4 h 退火后的 SEM 组织观察结果(所观察试样的截面与图 1 中一样,即垂直于晶体生长方向)。可以看到:经过 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、4 h 退火后,晶粒呈现出显著的等轴化倾向。对比图 5 和图 1 的磁畴结构还可以看出:原来在 c 轴方向宽度为 $20\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$ 的片状晶在退火后转变成了 c 轴尺寸达 $60\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ 的粗大等轴晶,磁畴的板条状结构基本未变;退火后的另一个变化特征是:图 2 中不同片状晶团之间沿 c 轴方向约 90° 的位向差,在退火后大幅度减小了(见图 5a, b 中的磁畴结构)。图 4b 给出了该试样经 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、4 h 退火后的 X 射线衍射谱。可见:经退火后, (410) 织构进一步增强, (411) 等其它织构明显减弱。这意味着在退火过程中 Nd-Fe-B 铸锭中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相仍具有择优长大的特征。进一步的研究工作正在进行之中。

3 结论

通过 SEM, XRD 以及磁畴观察对 Nd-Fe-B 铸锭的晶体生长特征的研究,观察到: Nd-Fe-B 铸锭在凝固时 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相以片状晶方式生长,若干个片状晶组成一个片

状晶团,不同片状晶团之间沿 c 轴有约 90° 的位向差。Nd-Fe-B 铸锭晶体呈现这样的生长特征与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的晶体结构特征有关。经 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、4 h 退火后,片状晶消失,晶粒等轴化,原始片状晶团之间的位向差在退火后大幅度减小。磁畴观察与 X 射线衍射测量表明,在退火过程中 Nd-Fe-B 铸锭中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相仍具有择优长大的特征。

本课题得到了北京磁技术公司的大力支持,在此谨表示作者最诚挚的谢意。

参考文献

- [1] Tenaud Ph, Lemaire H, Vial F. *J Magn Magn Mater*, 1991; 101: 328
- [2] Kaneko Y. *Rare Earth-Iron-Boron Permanent Magnetic Materials and Their Manufacturing Processes*. China Patent, CN1114779A, 1996.1.10
(金子裕治. 稀土铁硼永磁材料及该材料的制备方法. 中国专利. CN1114779A, 1996.1.10)
- [3] Kaneko Y, Ishigaki N. *J Mater Eng Performance*, 1994; 3: 228
- [4] Sagawa M, Hirotsawa S, Yamamoto H, Fujimura S, Matsuura Y. *Jpn J Appl Phys*, 1987; 26: 785
- [5] Herbst J F. *Rev Mod Phys*, 1991; 63: 819
- [6] Scott D W, Ma B M, Ling Y L, Bounds C O. *J Appl Phys*, 1996; 79: 4830