

激光表面快凝下 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$ 过包晶合金的组织演化

吕海燕, 李双明, 钟宏, 刘林, 邹光荣, 傅恒志

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 利用激光表面快速熔凝技术对 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$ 过包晶合金的凝固组织及其变化规律进行研究。结果表明: 当扫描速度大于 2 mm/s 时, 包晶反应($\gamma+L \rightarrow T_1$)被抑制, 包晶 T_1 相可直接从液相中析出($L \rightarrow T_1$)。根据最高界面生长温度判据及 KGT 模型计算了 T_1 相领先析出的临界生长速度为 0.34 mm/s, 理论预测值略小于实验确定值; 另在 100~500 mm/s 扫描速度范围内观测到粗胞晶 \rightarrow 细胞晶 \rightarrow 平界面的不同凝固形态的高速带状组织, 理论预测此合金形成高速带状组织的速度范围为 148~7 800 mm/s, 理论预测下限值与实验结果吻合较好。

关键词: $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$; 包晶合金; 激光表面快凝; 相转变; 带状组织

中图分类号: TG 132.32

文献标识码: A

Microstructure evolution of $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$ peritectic alloy under laser rapid solidification

LÜ Hai-yan, LI Shuang-ming, ZHONG Hong, LIU Lin, ZOU Guang-rong, FU Heng-zhi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Laser rapid solidification experiments were performed on $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$ hyperperitectic alloy to investigate microstructure evolution. The results show that at scanning velocity higher than 2 mm/s, peritectic T_1 phase directly precipitates from the liquid instead of by peritectic reaction. Using KGT model and the maximum growth temperature criterion, critical velocity for the transition from primary γ -Fe phase to T_1 phase is calculated to be 0.34 mm/s, which approaches the experimental value of 2 mm/s. High velocity banding structure, showing oscillatory plane front and cellular microstructures, is firstly detected in $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$ peritectic alloys. The growth velocity for banding structure is deduced to be in the range of 100–500 mm/s. The experimental appearance of the banding structure agrees well with the theoretical prediction.

Key words: $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$; peritectic alloy; laser rapid solidification; phase transition; banded structure

包晶合金快速凝固条件下的微观组织形成及选择机理研究是目前凝固理论研究的热点之一。在快速凝固条件下, 由于系统远离平衡, 包晶凝固过程将受到一系列非平衡因素的影响, 导致固溶度极限显著扩大, 形成新的亚稳相甚至非晶相, 出现带状组织、无偏析结构等^[1-3]; 目前实验结果及理论分析主要集中在包晶相有一定固溶度的一类合金体系, 如 TiAl ^[4]、 Zn-Ag ^[5] 和 Zn-Cu ^[6] 等, 而对于包晶相为金属间化合物的一类包

晶合金体系的快速凝固行为涉及很少。

以 NdFeB 为代表的稀土铁系永磁材料是磁性能(能量密度)最高、应用最广、发展速度最快的新一代永磁材料。 NdFeB 合金中的磁性主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (T_1 相)是液相与 γ -Fe 相通过包晶反应($\gamma+L \rightarrow T_1$)生成的。 NdFeB 合金铸锭结晶过程一般为非平衡凝固, 如果铸锭冷却速率不够快, 则室温组织中会存在大量的软磁性 α -Fe 相, 从而恶化磁体的最大磁能积^[7]。近年来,

一些快速凝固研究表明^[8-10]: 大的冷却速度可以有效地抑制 α -Fe 枝晶的析出和富钕相的不均匀分布。为了尽可能发挥 NdFeB 材料的磁性能, 有必要对 NdFeB 包晶合金的快速凝固行为进行系统的研究。

本文作者在原有 Bridgman 定向凝固实验^[11]基础上, 采用激光表面快速熔凝技术, 考察非平衡凝固过程中, 扫描速度对 Nd_{13.5}Fe_{79.75}B_{6.75}(摩尔分数, %)过包晶合金凝固组织及相选择的影响, 获得此合金高速微观组织的形成规律, 为类似的金属间化合物包晶合金凝固组织的控制提供技术指导。

1 实验

按过包晶成分 Nd_{13.5}Fe_{79.75}B_{6.75} 配置的合金原料在 ZG-0.025 型真空感应炉中熔炼后浇铸到水冷铜模中, 得到平板母合金铸锭。将铸锭线切割成 2 mm×8 mm×30 mm 的长方体小试块, 用 600 号金刚砂纸打磨试块表面, 再用丙酮清洗后进行激光表面熔凝实验。本实验采用 Rofin-Sinar850 型连续波 CO₂ 激光器, 其波长为 10.6 μ m, 焦点处光斑直径为 0.3 mm。为避免熔池氧化, 实验在 He 气保护下进行, 采取试样相对于激光束移动的方法获得扫描速度从 2 mm/s 至 500 mm/s 的激光表面熔凝试样, 激光束输出功率为 1.5 kW。将快凝后试样沿扫描道和垂直扫描道两个方向分别截取纵截面和横截面进行研磨抛光和化学腐蚀处理, 腐蚀剂为 3%硝酸酒精。利用 Leica DM4000M 金相显微镜和 VEGA II 型扫描电镜(SEM)观察分析试样的微观组织。借助 X 射线能谱仪(EDS)分析相的微区成分。

2 结果及讨论

图 1 所示为扫描速度为 50 mm/s 时的熔池纵截面组织。由图可见, 熔池上部由以一定角度向上生长的胞状 Nd₂Fe₁₄B 相(T_1 相)组成, 其形貌及尺度与基底组织中多边形的 T_1 相不同。此时胞状 T_1 相的局部生长速度 v_s 可利用公式 $v_s = v_b \cos \theta$ 求得为 8.7 mm/s(其中 v_b 为扫描速度, θ 为局部生长方向与扫描方向夹角)。熔池下部部分熔融区存在大块的 α -Fe 枝晶组织, 其含量及尺度远大于基底组织。这可能是由于熔池底部冷却速度较快, 液相快速通过 γ -Fe 相区进入 T_1 相区, 未熔融的 γ -Fe 枝晶来不及与周围的液相发生包晶反应, 于

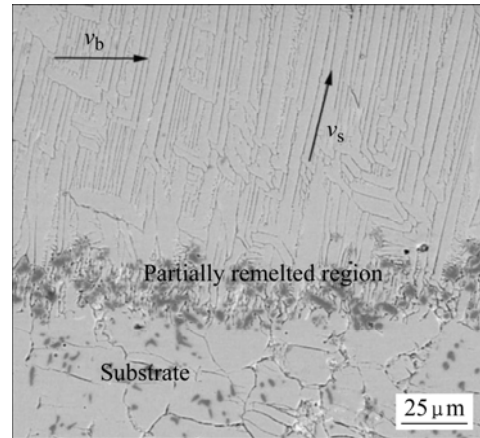


图 1 扫描速度为 50 mm/s 的熔池组织

Fig.1 SEM image of laser remelted pool at scanning velocity of 50 mm/s

是以铸态组织的形貌残留下来, 形成了底部的块状 α -Fe 枝晶。

2.1 初生 γ -Fe 相与包晶 T_1 相的竞争生长

包晶合金在较低的生长速度下, 初生相具有较高的平衡液相线温度, 故优先析出。而随着生长速度的增大, 因为包晶相排出的溶质比初生相少, 具有较低的界面过冷, 所以在某个临界速度, 亚稳包晶相会取代稳定初生相优先析出, 而无需通过包晶反应。

激光表面快凝 Nd_{13.5}Fe_{79.75}B_{6.75} 实验中观察到了包晶 T_1 相直接析出现象, 如图 2 所示。当扫描速度为 2 mm/s 时, 除在熔池末端凝固速度较低的区域(见图 2(a) 左侧), 凝固组织中存在黑色的 α -Fe 枝晶外, 其它区域均未见到 α -Fe 枝晶。当扫描速度增大到 5 mm/s(见图 2(b)), α -Fe 枝晶完全消失, 凝固组织由胞状 T_1 相及胞间白色富钕相构成(注: 图 2(b) 中的黑点为抛光过程中富钕相被带出留下的坑, 而非 α -Fe 相)。实验结果表明, 扫描速度大于 2 mm/s 时, Nd_{13.5}Fe_{79.75}B_{6.75} 合金凝固过程中的领先相发生转变, 亚稳的 T_1 相取代 γ -Fe 枝晶优先析出。

激光表面熔凝条件下, 各相通常以部分熔融区为基底发生外延生长, 满足充分形核条件, 相选择取决于各相间的竞争生长, 可依据最高界面温度判据^[12]来预测。在快速凝固条件下, 适当考虑非平衡效应, 胞/枝晶形态生长的 γ -Fe 相及包晶 T_1 相的界面温度 T_i 与生长速度 v 间的响应关系(界面响应函数 IRF)为^[13]

$$T_i = T_f + m_v c_i^* - 2\Gamma/R - \frac{v}{\mu_k} \quad (1)$$

$$c_i^* = \frac{c_0}{1 - (1 - k_v)I_v(P_c)} \quad (2)$$

$$k_v = \frac{k + a_0 v / D_i}{1 + a_0 v / D_i} \quad (3)$$

$$m_v = m \frac{1 - k_v [1 - \ln(k_v/k)]}{1 - k} \quad (4)$$

式中 T_f 为纯物质熔点; c_i^* 为固/液界面前沿液相成分; Γ 为 Gibbs-Thomson 系数; R 为枝晶尖端半径; μ_k 为动力学系数; c_0 为合金原始成分; $I_v(P_c)$ 为 Ivantsov 函数; $P_c = VR/(2D_l)$ 为溶质 Peclet 数; D_l 为液相溶质扩散系数; m 和 k 是平衡液相线斜率及溶质分配系数; m_v 和 k_v 是与速度 v 有关的非平衡液相线斜率及溶质分配系数; a_0 为界面特征长度; D_i 为界面溶质扩散系数, 当生长速度 v 远大于界面溶质扩散速度 $v_{D_i} = D_i/a_0$, k_v 将趋向于 1, 发生完全的溶质陷落或无偏析凝固。

由方程(1)确定胞/枝晶生长的界面温度与生长速度的关系, 首先必须要获知生长速度 v 与枝晶尖端半径 R 的对应关系。根据 KGT 模型^[14], 凝固过程中枝

晶尖端的生长速度 v 满足:

$$Av^2 + Bv + G = 0 \quad (5)$$

$$A = \frac{\pi^2 \Gamma}{P_c^2 D_l^2} \quad (6)$$

$$B = \frac{mc_0(1-k)\xi_c}{D_l[1-(1-k)I_v(P_c)]} \quad (7)$$

$$\xi_c = 1 - \frac{2k}{[1 + (2\pi/P_c)^2]^{1/2} - 1 + 2k} \quad (8)$$

式中 G 为界面前沿液相温度梯度, 其它参数含义如上所述。

图 3 所示是采用上述模型进行计算得出的 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$ 合金中 $\gamma\text{-Fe}$ 及包晶 T_1 相的界面温度随生长速度的变化图。计算所用合金的主要物性参数见表 1。图 3 中两曲线交点对应的横坐标值为 T_1 相领先析出的临界转变速度 v_{tr} 。当 $v < v_{tr}$ 时, $\gamma\text{-Fe}$ 相具有较高的界面温度, $\gamma\text{-Fe}$ 枝晶领先 T_1 相生长; 当 v 增至 v_{tr} 后, T_1 相界面温度高于 $\gamma\text{-Fe}$ 相, T_1 相将领先析出, 而 $\gamma\text{-Fe}$ 相则被抑制, 最终凝固组织中无 $\alpha\text{-Fe}$ 枝晶存在。理论预测 v_{tr} 为 0.34 mm/s, 而实验观测到 T_1 相成为领先相的扫描速度约为 2 mm/s, 是此理论值的 5.9 倍。理论和实验未出现数量级的差别, 可认为 KGT 模型较好地描述了此合金的快速凝固行为。

2.2 高速带状组织

当扫描速度增大到 100 mm/s 时, 熔池中出现胞状 T_1 相与类平面状 T_1 相共存现象, 即形成粗胞晶 \rightarrow 细胞晶 \rightarrow 平界面的不同凝固形态的高速带状结构, 如图 4 所示。

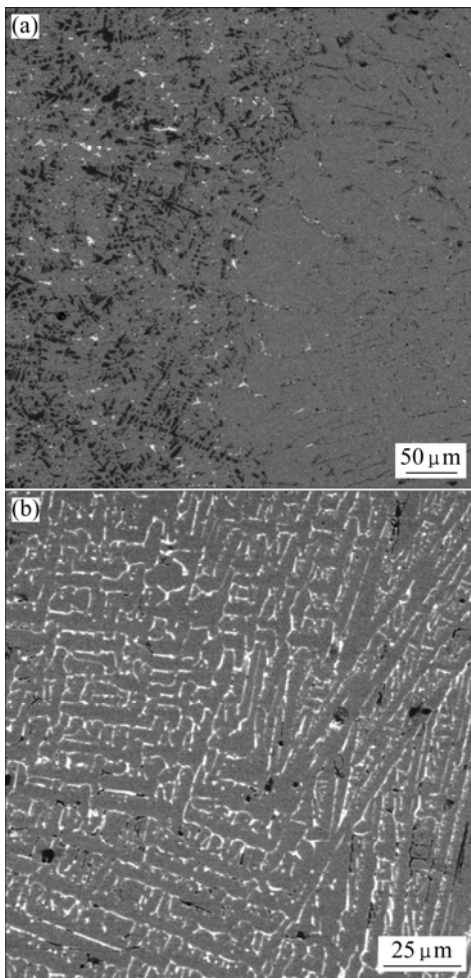


图 2 低扫描速度下 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$ 合金的凝固组织演化
Fig.2 Microstructures of $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$ alloy in longitudinal section at scanning rates: (a) 2 mm/s; (b) 5 mm/s

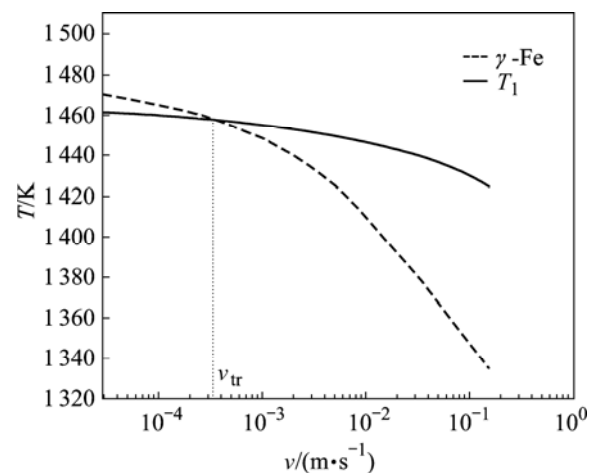


图 3 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$ 合金中 $\gamma\text{-Fe}$ 及包晶 T_1 相的界面温度随生长速度的变化

Fig.3 Changes of interface temperatures of $\gamma\text{-Fe}$ and T_1 phases in $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.75}\text{B}_{6.75}$ alloy at different growth rates

表 1 NdFeB 合金的物性参数

Table 1 Physical constants of NdFeB

Symbol	Parameter	γ -Fe	T_1 phase	Reference
m/K	Equilibrium liquidus slope	-16.5	-7.7	[15]
Γ/mK	Gibbs-Thomson coefficient	2×10^{-7}	1×10^{-6}	[15]
$D_l/(m^2 \cdot s^{-1})$	Diffusion coefficient of Nd in liquid	5×10^{-9}	5×10^{-9}	[15]
$\mu_k/(m \cdot s^{-1} \cdot K^{-1})$	Kinetic coefficient	1	0.01	[16]
$c_s/\%$	Composition of solid phase	0	11.78	[7]
T_p/K	Peritectic temperature		1 453	[7]
$c_{lp}/\%$	Composition of L at T_p		15	[7]
T_f/K	Melting point of pure substance	1 700	1 478	*
k	Equilibrium distribution coefficient	0	0.784	**
a_0/m	Characteristic interface width		5×10^{-9}	
$D_i/(m^2 \cdot s^{-1})$	Interface diffusion coefficient		5×10^{-9}	
$G/(K \cdot m^{-1})$	Interface temperature gradient		4×10^4	

* $T_f = T_p - m(c_{lp} - c_s)$; ** $k = \frac{c_s}{c_{lp}}$

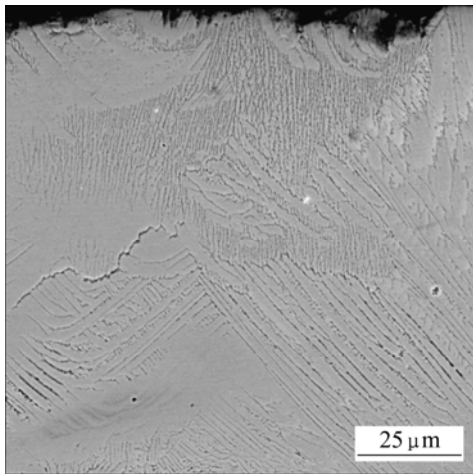


图 4 扫描速度为 100 mm/s 下的高速带状组织

Fig.4 High velocity banded structure in Nd_{13.5}Fe_{79.75}B_{6.75} at scanning rate of 100 mm/s

高速带状结构是近年来高能束(激光、电子束)快速凝固实验中发现的一种新颖的组织。已在Ag-Cu^[17]、Al-基^[18]等一系列合金中先后观测到。全面揭示实验中所观察到的带状组织的形成机制,不仅要考虑非平衡效应,还需要考虑快速非平衡过程中强烈的非线性作用的影响。因此从理论上给出完全精确定量的描述难度很大。KURZ等^[19]在讨论非平衡带状现象时,给出了一个合理的现象模型,并表明带状生长的速度范围为: $v_m < v < v_M$ 。 v_m 对应于枝晶生长的最低界面温度处

的速度,略小于M-S稳定性理论预言的绝对稳定性平界面的临界速度 v_a ,

$$v_a = \frac{\Delta T_0^v D_l}{k_v \Gamma} \quad (9)$$

$$\text{式中 } \Delta T_0^v = c_0 m_v (k_v - 1) / k_v \quad (10)$$

而 V_M 对应于平界面的最高温度处的速度,满足:

$$\left(\frac{v_M}{v_{D_i}} \right)^3 + \left(\frac{v_M}{v_{D_i}} \right)^2 = X_0 \frac{v_0}{v_{D_i}} \quad (11)$$

式中 v_{D_i} 为界面溶质扩散速度; v_0 为原子附着的极限速度; 其上限为合金中的声速(约为 4×10^3 m/s); X_0 为溶质摩尔比。

将表 1 中 NdFeB 合金的物性参数代入式(9)和(10), 计算得出 v_a 为 148 mm/s, v_M 为 7 800 mm/s。即理论预测此合金形成高速带状组织的速度范围为 148~7 800 mm/s。而实验结果表明在 100~500 mm/s 扫描速度范围内发现带状组织,可见理论预测的下限值与实验结果吻合的较好。

当扫描速度增大到 500 mm/s 时,熔池变得非常浅,熔池中胞状组织所占比例减少,无偏析组织增多,另出现大量的开花状组织,如图 5 所示。对图 5 中各相的平均成分进行 X 射线微区能谱分析(EDS), 所得 Fe 和 Nd 含量均列于表 2。由表可见,基底中的灰色相(Spectrum1)及熔池上部的灰色类平面相(Spectrum2)

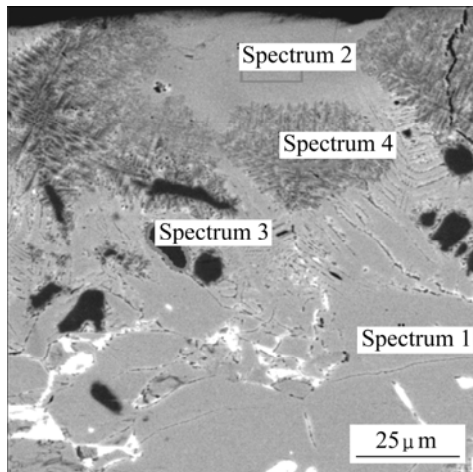


图5 扫描速度为500 mm/s下Nd_{13.5}Fe_{79.75}B_{6.75}合金的纵截面组织及成分分析区域

Fig.5 Microstructure in Nd_{13.5}Fe_{79.75}B_{6.75} alloy at scanning rate of 500 mm/s and schematic diagram of elements analysis

表2 图5所示各相中Fe和Nd元素含量的EDS测量结果
Table 2 EDS results of Fe and Nd contents of each phase shown in Fig.5

Spectrum	w(Fe)/%	w(Nd)/%
Spectrum 1	73.72	26.28
Spectrum 2	73.71	26.29
Spectrum 3	96.78	3.22
Spectrum 4	77.89	22.11

中的Fe及Nd元素的含量均与 T_1 相的化学计量比(Nd_{26.68}Fe_{72.32}B_{1.00})很接近,确定其为 T_1 相;而花状组织的Fe含量多于 T_1 相,由测量结果推断出此相所含Fe与Nd元素的摩尔比近似为2:18(未考虑B元素)。花状组织的形貌类似于高建荣等^[20]在NdFeB过冷熔体实验中发现的亚稳Nd₂Fe₁₇B_x相,它在凝固后期分解成 $T_1 + \alpha\text{-Fe}$ 。对此花状亚稳相的精确鉴别及形成机制有待于进一步考证。

3 结论

1) 当扫描速度大于2 mm/s,凝固组织中初生 $\gamma\text{-Fe}$ 消失, T_1 相成为领先相。理论预测 T_1 相领先析出的临界转变速度为0.34 mm/s。

2) 在100~500 mm/s扫描速度范围内发现粗胞晶→细胞晶→平界面的不同凝固形态的高速带状组织。理论预测此合金形成高速带状组织的速度范围为

148~7 800 mm/s。理论预测下限值与实验结果吻合较好。

3) 扫描速度增大到500 mm/s,未获得完全 T_1 相的无偏析组织,而是出现了新的亚稳相。

REFERENCES

- [1] KURZ W. Solidification microstructure processing maps: theory and application[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2001, 3(7): 443-452.
- [2] KERR H W, KURZ W. Solidification of peritectic alloys[J]. *International Materials Reviews*, 1996, 41(4): 129-165.
- [3] LIU Yong-chang, SHI Qing-zhi, YANG Gen-cang, ZHOU Yao-he. Mechanism for metastable phase formation in undercooled Ti-Al peritectic alloys[J]. *Materials Letters*, 2004, 58: 428-431.
- [4] 傅恒志, 李新中, 刘畅, 苏彦庆, 李双明, 郭景杰. Ti-Al包晶合金定向凝固及组织选择[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(4): 495-505.
FU Heng-zhi, LI Xin-zhong, LIU Chang, SU Yan-qing, LI Shuang-ming, GUO Jing-jie. Directional solidification and microstructure selection for Ti-Al peritectic alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(4): 495-505.
- [5] XU W, FENG Y P, LI Y, ZHANG G D, LI Z Y. Rapid solidification behavior of Zn-rich Zn-Ag peritectic alloys[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 183-193.
- [6] 苏云鹏, 王猛, 林鑫, 李华琳, 黄卫东. 激光快速熔凝Zu-2%Cu包晶合金的显微组织[J]. *金属学报*, 2005, 41(1): 67-72.
SU Yun-peng, WANG Meng, LIN Xin, LI Hua-lin, HUANG Wei-dong. Microstructure of Zu-2%Cu alloy under laser melting solidification[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2005, 41(1): 67-72.
- [7] 周寿增, 董清飞. 超强永磁体—稀土铁系永磁材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 159-163.
ZHOU Shou-zeng, DONG Qing-fei. Super permanent magnet—Rare earth iron series permanent magnet material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 159-163.
- [8] KRAMER M J, LEWIS L H. Microstructural refinement in melt-spun Nd₂Fe₁₄B[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47(8): 557-562.
- [9] OZAWA S, SAITO T, MOTEGI T. Effects of cooling rate on microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 363: 263-270.
- [10] PAN Jing, LIU Xin-cai. Solidification behavior of laser melting layer of Nd₁₅Fe₇₇B₈ sintered magnets and its microstructure evolution[J]. *Journal of Rare Earths*, 2005, 23(2): 208-215.
- [11] ZHONG Hong, LI Shuang-ming, LÜ Hai-yan, LIU Lin, ZOU Guang-rong, FU Heng-zhi. Solidification microstructure

- selection of the peritectic Nd-Fe-B alloys[J]. Science in China: Series G, 2007, 50(4): 432-441.
- [12] KUBIN L P, ESTRIN Y. The Portevin-Le Chatelier effect in deformation with constant stress rate[J]. Acta Metall, 1985, 33(3): 397-407
- [13] KURZ W, FISHER D J. Fundamentals of solidification[M]. Switzerland: Trans Tech Pub Ltd, 1998: 137-146.
- [14] KURZ W, GIOVANOLA B, TRIVEDI R. Theory of microstructural development during rapid solidification[J]. Acta Metall, 1986, 34: 823-830.
- [15] UMEDA T, OKANE T, KURZ W. Phase selection during solidification of peritectic alloys[J]. Acta Materilia, 1996, 44(10): 4209-4216.
- [16] LI J F, ZHOU Y H. Effect of interface kinetics on the eutectic growth[J]. Science in China: Series E, 2005, 48(4): 361-371.
- [17] BOETTINGER W J, SCHECHTMAN D, SCHAEFER R J, BIANCANELLO F S. The effect of rapid solidification velocity on the microstructure of Ag-Cu alloys[J]. Metall Trans A, 1984, 15: 55-66.
- [18] CARRARD M, GREMAUD M, ZIMMERMANN M, KURZ W. About the banded structure in rapidly solidified dendritic and eutectic alloys[J]. Acta Metal Mater, 1992, 40(5): 983-996.
- [19] KURZ W, TRIVEDI R. Banded solidification microstructures[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27: 625-634.
- [20] GAO J, VOLKMANN T, YANG S, REUTZEL S, HERLACH D M, SONG X P. Crystallization of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$ from stoichiometric melt composition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 433: 356-362.

(编辑 何学锋)