

全国第五届钕铁硼会议

论文集

四川 重庆

全国磁性材料与器件行业协会

1994年10月30日

第五届全国钕铁硼会议论文集

目 录

1. NdFeB永磁材料的最新进展.....潘树明(1)
2. $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{17}\text{N}_3$ 各向异性磁粉的硬磁性能与结构.....林国标等(6)
3. 钕铁硼的凝固行为.....刘新才等(9)
4. 烧结NdFeB磁体表面化学镀非晶态Ni-B合金工艺.....陈 治(14)
5. NdFeCoB磁体的稳定性.....刘学芬等(17)
6. 超低 d_3 高 H_{cm} NdFeB永磁.....王景海等(20)
7. 具有不同磁性的Nd₂Fe₁₄B掺氮的穆斯谱研究.....孙仲田等(22)
8. 防氧化介质对Nd₂Fe₁₄B影响的Moss baner谱研究.....员玉娟等(26)
9. Nd₂Fe₁₇B化合物的电子结构及磁性的理论研究.....姜寿亭等(30)
10. 烧结NdFeB永磁显微结构模型和矫顽力的研究.....孙正勤等(32)
11. 添加Fe₂O₃, Al₂O₃和SiO₂对Nd-Fe-B磁体矫顽力和晶向定微组织的影响.....刘仲敏等(34)
12. 不同的Sm含量对Sm_xFe_{100-x}N₃的结构和磁性影响.....刘伟等(36)
13. 从矫顽力的取向磁场关系研究烧结钕铁硼磁体矫顽力机制.....高汝伟等(38)
14. 钕铁硼永磁体表面场, 开路剩磁与Br的关系.....张铁志等(40)
15. 用机械合金化方法制备Nd(Fe, Ti)₁₂永磁化合物的研究.....金志强等(43)
16. 钕铁硼磁体的生产新工艺.....谢宏祖(45)
17. NdFeB烧结过程升温工艺研究.....姜战军等(48)
18. 稀土永磁合金熔炼过程的研究.....邹巍荣等(50)
19. 粉末粒度分布对烧结NdFeB磁性能的影响.....唐 卫等(53)
20. (Nd, R)₅Fe₁₇的磁性.....刘丛笑等(55)
21. 热锻PrFeB永磁合金研究.....黄钢洋等(56)
22. NdFeB磁体的晶间区域合金化研究.....宋晓平等(58)
23. MoSi₂对Nd₂₂Fe₁₇B₇磁体显微组织与矫顽力的影响.....黄启华等(60)
24. 掺入PbO的NdFeB磁体性能和结构研究.....艾 禄等(62)

25. 一种温度稳定性良好的钕铁硼基永磁体.....宋琪等(64)
26. 取向磁场与烧结钕铁硼磁体的磁性能.....高汝伟等(67)
27. 微量碳对NdFeB磁性能的影响.....王晓松等(69)
28. NdFeB粉料处理工艺对烧结真空度及磁体性能的影响.....刘志刚等(73)
29. 稀土永磁场对粘胶纤维影响的研究.....刘飞贵等(76)
30. NdFeB磁体的氧含量对磁性和结构的影响.....艾 禄等(78)
31. 添加元素对烧结及时效工艺的影响.....韩国忠等(82)
32. 钕铁硼磁体的高性能化.....喻晓军等(85)
33. 商品化高矫顽力NdFeB稳定生产探讨.....周平章(87)
34. 稀土永磁在工作点的温度稳定性问题.....张 明(90)
35. NdFeB电泳涂层的腐蚀性研究.....岳 爽等(92)
36. 非重稀土添加的NdFeB基永磁工作温度上限为150℃.....张 明等(95)
37. 金属粘结磁体.....李彦奎等(99)
38. 粘结NdFeB类永磁制备工艺优化试验.....任伯胜等(101)
39. SmFeN粘结磁体的研究.....刘国政等(103)
40. HDDR方法制备的高矫顽力SmFeN永磁体.....赵新国等(106)
41. Nd对HDDR粘结钕铁硼磁体磁性能的影响.....孙爱芝等(108)
42. HDDR稀土铁硼磁粉的稳定性.....潘 伟等(110)
43. 以雾化法替代快淬法制备永磁体.....李岫梅等(112)
44. 快淬NdFeB薄带(片)的制造与磁性.....朱永山等(115)
45. 快淬NdFeB永磁粉的腐蚀与防扩.....张莉红等(123)
46. 稀土永磁Fe₃B基快淬磁粉的研制.....黄照华等(127)
47. 钕铁硼氢碎制粉工艺探讨.....魏佳祥等(132)
48. NdFe-B氢碎制粉烧结磁体.....敬安晋等(134)
49. 粘结工艺对磁体性能影响初探.....杨胜天等(137)
50. 全套国产快淬钕铁硼磁粉生产线建立.....沈秉彝等(139)
51. 各向异性粘结稀土永磁注射成型工艺.....贺韶元(141)
52. NdFeB生产中值得注意的几个问题.....刘学芬等(144)

53. 钕铁硼在海洋机器人推进电机上的应用及其效益.....孙昌志等(147)
54. 钕铁硼无刷音圈电机.....顾玉兰等(151)
55. 高矫顽力NdFeB永磁体材料在微特电机中的应用.....沈维福(155)
56. 稀土永磁体在减污节能及软化硬水中应用研究.....潘树明(158)
57. 具有开发前途的稀土永磁汽车电机.....王凤昌等(162)
58. 具有发展前途的稀土永磁起动机.....王凤昌等(164)
59. 永磁吸屑器.....孟宪洪等(166)
60. 小型粘结NdFeB磁体的防腐处理.....张永军(168)
61. 盘式永磁无刷直流电动机的研究.....严烈通等(170)
62. 稀土永磁涡电流分选机研制.....李明德(172)
63. NdFeB永磁引起了磁疗的新进展.....陈恩升等(175)
64. 高性能钕铁硼磁体在磁选机中的应用.....祝汉旺(177)
65. 稀土永磁材料在医疗方面的应用.....吴敬忠(179)
66. 钕铁硼永磁材料与应用.....张延化等(182)
67. 耐热NdFeB在电机中的应用.....陈彪等(185)
68. 稀土永磁多极磁化技术.....吴良宏(187)
69. 工作在不同温度退磁曲线下使用 J_c - H 负载线与
使用 B_c - H 负载不等效.....冯明星等(191)
70. 一种用于烧结NdFeB的卧式真空炉.....廖世和等(193)
71. 稀土永磁磁性测试仪的检验方法——标准样品量值传递.....陈光荣(196)
72. 钕铁硼磁体相关的生产工艺——平面磨削基础的探讨.....董瑜堂(199)
73. 用于稀土磁材料生产体填隙装置的研制.....祁守江(202)
74. 测量钕铁硼饱和磁化强度.....宋玉刚等(206)
75. 磁性粉末的振动样品磁强计测量与分析.....崔利亚(208)
76. NdFeB规模生产的制粉制备研讨.....钱国强(213)
77. 快淬钕铁硼永磁设备与工艺的评述.....徐孝荣(215)

Nd-Fe-B永磁材料的最新进展

潘树明 (北京有色金属研究总院)

一、引言

1993年,我国的Nd-Fe-B永磁合金共走过了十年的路程,因为,中国的NdFeB永磁合金的研制开始于1983年。一般而言,一种新的永磁材料问世以后,需要十年左右时间,才能达到大量生产应用阶段。看看我国这十年发展的情况,目前怎样,今后应怎样发展,这是永磁界和生产厂所关心的,本文重点探讨这个问题并结合国外NdFeB发展回顾和讨论。

二、NdFeB永磁合金在中国十年的发展

1, 产量: 1993年中国NdFeB产量,据不完全统计可达到800吨,和1992年相比有了大幅度增长,1992年中国NdFeB产量为500吨左右。1983年还是零,1984年有1-2吨,1985年为十几吨,从1986年到1992年平均每年增长80%,中国的NdFeB的产量在全世界已居第二位,(日本为第一位),走在美国和西欧的前面。

2, 品种: 经过十年的研究,在中国的NdFeB规格品种有十几种,如:高剩磁,高矫顽力,高磁能积的品种;超高矫顽力,高居里温度、低温度系数,高使用温度的NdFeB廉价NdFeB品种,常用的N-27, N-30, N-33, N-35, N-27SH, N-27H, N-30H等各牌号在中国NdFeB工厂已生产出来。

3, 磁性能: 实验室的磁性能: 到1990年12月份,中国在实验室已获得一个最大磁能积 $(BH)_{max} = 52.2 \text{ MGOe}$ 的世界纪录,超高矫顽力钕铁硼的内禀矫顽力(Intrinsic Coercive)已达到 1751 kA/m , 22 kOe ,低温度系数钕铁硼永磁Br的可逆温度系数,可达到 $-0.04\% / ^\circ\text{C}$ (20° 到 80°C),高居里温度钕铁硼其 T_c 值可大于 500°C 。高使用温度钕铁硼可达到,使用温度可达到 150°C , (1983年时仅为 80°C)。

4, 论文: 从1985年到1992年,在国际稀土永磁讨论会与磁晶各向异性与矫顽力研讨会上,中国的专家学者提供的论文(含参与的)占会议论文总数的25到60%,这一点,哪一个国家也比不上,称之榜首。在国内的NdFeB永磁学术讨论会已开了四届,共有280篇论文发表。此外在粉末冶金学术会,全国磁学磁性材料学术会与电工材料学术会等尚有100多篇关于Nd-Fe-B永磁合金的论文。在国际的磁学磁性材

料学术会上，NdFeB合金的论文也占10—20%。

5, 生产厂家：中国的NdFeB生产厂家有100多个，从生产能力讲，最大的NdFeB生产厂是电子工业部的吉林4272厂，从产量讲，最大的工厂是宁波的科宁达公司，生产能力已达80吨/年。其次是广东肇庆的京粤磁厂，包头稀土研究院的三厂，年生产能力在35吨以上有十几个，占整个生产厂不到10%，年生产能力10—20吨有30几家，年生产能力为5吨左右的生产厂或研究院的生产线100家左右。可以看出，年产5吨的小厂过多，而且这些小厂生产的NdFeB磁体多为低档次的产品，在出口市场上没有竞争力。这些生产厂家自1993年起，由于合同增多，生产势头看好，而前两年确实是低谷。今后在激烈的市场竞争中能否站住脚，要看技术上和管理上的竞争谁能取胜。

6, 应用开发：一种新材料问世，其生命力如何，要看其应用开发情况。具体来说生产能力的扩大应和市场需求相适应。产、供、销形成良性循环，应用开发的好，促进材料向前发展。从1983年材料问世以后，国外开发最好的项目是磁盘驱动器的音圈电机，其用量所占比例已超过30%；其次是核磁共振成像仪和一般电机、发电机，音响传感器、致动器、握持器……。在汽车中的应用已进入实用阶段。在我国应用量最大的是电声器材、防错器、节油器、磁疗器、磁选机、磁轴承、磁吸盘。近两年在应用开发方面，我国已引进重视，但是和国外相比还有相应的差距。

三、材料工艺新进展

1. 熔体快淬法：

Nd-Fe-B永磁合金制备的熔体快淬法是将熔化了的Nd-Fe-B合金（用电弧炉熔炼或用真空感应炉冶炼），直接浇铸到一个高速旋转的金属冷却辊上（旋转速度20—35 m/秒），直接将合金冷却到室温而得到非晶或微晶条状片，此条状片经粉碎后再磨到一定粒度得到粉，再将经过热处理的粉加入少量粘结剂，注射成形或模压得到最终可用的各向同性或各向异性磁体（若得到各向异性磁体必须在磁场里成型）。

熔体快淬法制各的Nd-Fe-B磁体具有内禀矫顽力高（ $iH_c > 14kOe$ ）和磁各向同性的特点，其热稳定性优于粉末冶金法制各的Nd-Fe-B磁体，比重小，重量轻，易于切割加工，能高精度地为型成复杂的制品。

美国通用汽车公司（GM）的J.J.Groat, J.F.Herbst, R.W.Lee成功地研制出快

淬敏铁硼永磁合金，并且采用三种不同的磁体加工成型工艺，制成粘结磁体(MQ-I)，热压磁体(MQ-II)和热模锻磁体(MQ-III)。美国双向合成材料(OSM)公司也相继报道高性能低成本的快淬Hi-Rem磁体。

国内从事快淬Nd-Fe-B永磁合金研究始于1986年，发展到目前已有50多家从事研究开发。预计到1995年国内快淬Nd-Fe-B磁粉生产厂家约有15家，总生产能力130-150吨/年，若将海南兴建的300吨MQ生产线计算进，那么，“九五”期间国内快淬磁粉的总生产能力将达到350吨/年。国内主要生产单位和生产厂家是：钢研总院、坤奇公司、森瑞有限公司、核工业部设计院、上海钢研所等。目前上述几家生产能力约为3-10吨/年。磁体性能，其最大磁能积(BH)Max=48~76kJ/m³。十分可喜的是这种磁体的出现，推动了国内微电机行业的应用开发研究。例如：上海钢研所生产的MQ粘结磁体提供给上海仪表电机厂研制36By02永磁步进电机转子磁环，结果表明电机性能已达到瑞士SAIA公司生产同类电机性能水平。上海照相机三厂用上海钢研所提供的MQ粘结瓦形磁体，经检测电机的所有特性均达到进口φ15mm卷片电机的性能指标。

2. HDDR法制造Nd-Fe-B粘结磁体

此制造方法是利用稀土永磁材料吸氢的特点来简化烧结方法中的制粉工艺。工艺过程是合金熔炼→氢碎→研磨→混料→压制→固化→测试。其技术细节是将熔炼好的合金置于密封的容器中，充以一定压力的氢气，合金锭吸氢后粉化，再将氢气放出。技术条件：铸锭在750℃-900℃及一个大气压力下保温1-3小时，随后进行脱氢处理，最后快冷至室温制成磁粉。在磁粉中加入2.5-4%的环氧树脂，混均后在5-6T/cm³压力制成型，在真空中于130℃固化1-2小时，即得磁体。

这种方法国内研究已4-5年，用HDDR法生产的NdFeB磁粉已开始用于石英钟的步进电机、气动元件、汽车仪表、电镍表磁轴承等。

3. 热轧、热压方法制备磁体

此方法是将谱铁硼熔炼成合金后浇注铸合金锭，再将合金锭用金属包封，再加温到热加工温度，经热压或热轧工艺得到取向异性磁体，(要经过热处理)。热处理温度要适当，一般在920-1040℃为宜。这个热处理温度可以使Br和磁能积提高。要提高内禀矫顽力可在低温下，480-550℃范围热处理。

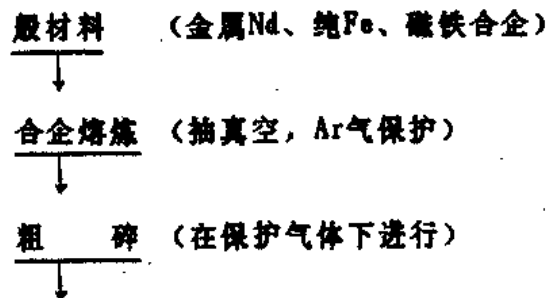
用此方法制备的永磁体具有含氧量低，价格廉，性能良好之优点，和其他方法相比一个最大特点是可以制备大尺寸板状或条状磁体。这是其他任何方法无法实现的。工艺过程中设备是通用设备，因而一般企业利用般有通用设备可以制备这种磁体，是一种可以大规模生产的很有前途的工艺方法。因而有专家预测在今后若干年用此种工艺制备的稀土永磁体可以占三分之一的稀土永磁市场。

我国有几个单位从事此工艺研究，北京科技大学材料系的研究工作做得最细，他们在对合金成份，铸态组织、热轧工艺，变形之均匀性和轧后的热处理研究后，找出工艺中的轧制温度，总变形量和轧制速度是影响该合金的重要因素，控制好热轧温度、大变形量、低轧制速率可获得最佳的磁性能。1993年取得的磁性能指标是：合金成份： $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ ，剩余磁感 $B_r = 1.1\text{T}$ ，内禀矫顽力 $H_c = 1337\text{kA/m}$ ，最大磁能积 $(BH)_{\max} = 239\text{kJ/m}^3$ 。

4. 粉末冶金工艺制备NdFeB永磁

用粉末冶金工艺曾在六十年代成功地制成Sm-Co和2-17型Sm-Co第一代，第二代稀土永磁。1983年，日本住友特企公司公布了他们用此方法研制的NdFeB永磁体，称之为第三代稀土永磁体。现在全世界生产的NdFeB永磁体之中有半数以上均用此工艺制备的。

此工艺是将磁好的原料经真空中感应炉(或电弧炉)熔炼成合金，浇注到水冷模中得到具有柱状晶的合金锭。再经过粗碎、中碎、细碎成3-4微米的粒度粉末。这种细粉于磁场中模压成型，然后将模压成形的毛坯置于真空烧结炉中高温烧结(1100℃左右)，再经500-900℃的时效，得到烧结好的毛坯，然后按原用户的需要进行各种机加工、磁化得到所需要的永磁体。其工艺流程如图一所示。



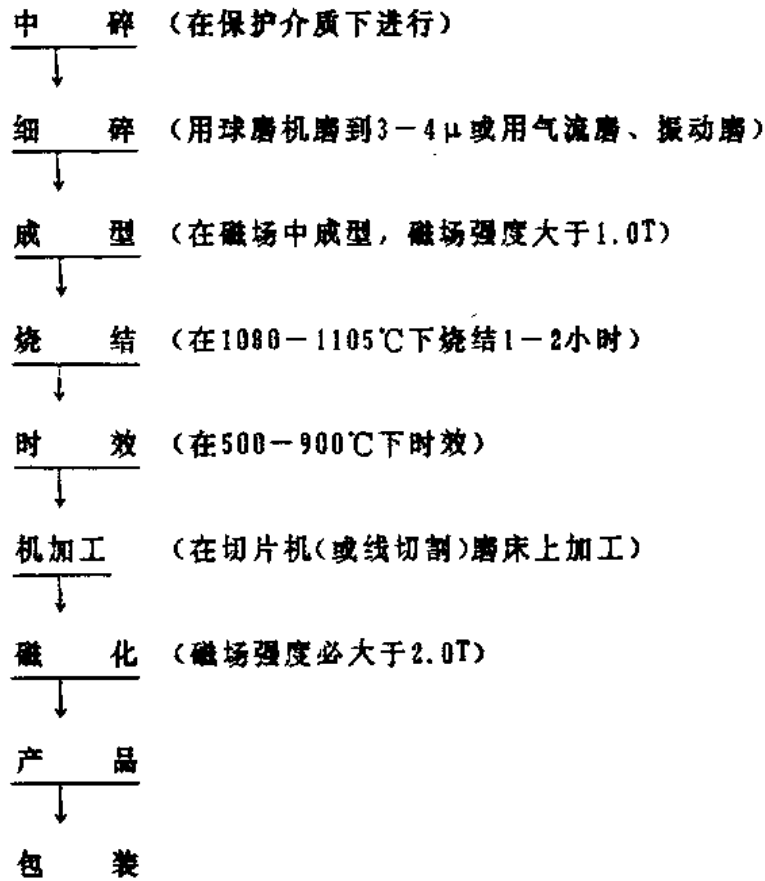


图1 粉末冶金法制备NdFeB永磁工艺流程图

用这种方法制备Nd-Fe-B永磁，近几年进展最大的是下述三方面：

(1)提高磁体的热稳定性：三元的NdFeB永磁适宜在80℃以下使用，在130℃使用，内禀矫顽力下降三分之一。为了克服这一问题从两个角度入手：提高居里温度、提高内禀矫顽力。1993年各厂家的指标为，其居里温度比三元NdFeB永磁提高100℃，而内禀矫顽力可提高到17000 Oe或20000 Oe，到目前，采用合金化方法，该永磁合金的使用温度已由80℃提高到150℃。

(2)提高磁体的抗腐蚀性能：有两种途径，一种是用合金化方法在原料中以少量V、Mo，替代部分Fe；另一种是磁体表面处理：镀Al、镀Zn和涂防腐有机物质，使NdFeB使用寿命延长。

(3)提高产品的磁性能：标志产品综合磁性能的最大磁能积不断提高，前几年很少作出N-35牌号，而近1-2年许多厂家能生产出N-35牌号的NdFeB永磁体。

$\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{17}\text{N}_{3-6}$ 各向异性磁粉的硬磁性能与结构

林国栋 宋玉翔 鞠立民 郑小卫 (北京矿冶总院)

于申军 张茂才 李佛标 (北京科技大学)

摘要: 本文研究了加入不同量的Cr对 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{17}\text{N}_{3-6}$ 磁粉硬磁性能的影响,随着Cr含量增加,磁粉的硬磁性能下降;但Cr的加入,没有改变合金的 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构。

一、引言

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-6}$ 化合物由于具有优异的内禀磁性能,有希望开发为新型的稀土永磁材料, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-6}$ 在高温会分解为SmN和 $\alpha\text{-Fe}$,无法制备烧结磁体,只能利用软金属、树脂等制备粘结磁体。据报道,加入Cr的 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_{17}\text{N}_{3-6}$ 的分解温度可提高 100°C ,至 650°C 。本文重点研究了Cr对Sm-Fe-N磁性能的影响。

二、实验方法

母合金在电弧炉中熔炼,Sm的纯度大于99wt%,Fe即为电工纯铁0T4。由于熔炼时钐挥发严重,故加入了20wt%余量。合金锭在 100°C 均匀化退火48hr,然后硬碎为 $40\mu\text{m}$ 以下的粉末,在1atm高纯氮气条件下氟化,氟化后粉末在航空汽油介质中球磨。

磁测量样品为环氧树脂粘结圆柱体,尺寸为 $\phi 3 \times 4$,在2T磁场中取向固化,在1.4T场VSM上进行磁性能测量,利用Cu靶X射线进行结构分析。

三、实验结果与讨论

Cr部分取代Fe对 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{17}\text{N}_{3-6}$ 磁粉磁性能的影响列于表1,测量场为1.4T,测得的结果用修正系数 $N=0.22$ 进行了修正, U_0Ms 、 Br 、 $(BH)_{\text{max}}$ 为修正后的结果, iH_c 修正后数值不变。

由表1可见,随着Cr含量的提高,粉末的磁性能 σ_s 、 σ_r 、 iH_c 均呈下降趋势,含量较高时表现更明显,这与内禀性能测定是一致的;饱和磁化强度和各向异性场随着Cr含量的增加而降低。

图1是 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02})_{17}\text{N}_{3-6}$ 粉末及氟化前母合金X射线衍射谱。氟化前后均为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构,含有少量 $\alpha\text{-Fe}$ 和 SmFe_3 ,见图注。

表1 Cr含量对 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{17}\text{N}_{3-5}$ 磁粉磁性能的影响

X	VSM			修正后的结果		
	σ A·m ³ /kg	σ_r A·m ³ /kg	iHc kA/m	U ₀ M _s T	Br T	(BH) _{max} kJ/m ³
0	147.7	127.9	824.3	1.43	1.31	224
0.02	126.7	102.7	935.0	1.22	1.16	171
0.05	124.1	106.7	799.0	1.20	1.15	164
0.08	114.5	97.5	756.1	1.11	1.05	150
0.12	89.6	73.1	581.2	0.87	0.78	82
0.15	84.3	70.1	697.0	0.82	0.75	77

氮化前的点阵常数 $a = 8.552\text{\AA}$ $c = 12.456\text{\AA}$ ，氮化后 $a = 8.736\text{\AA}$ $c = 12.643\text{\AA}$ ，比较图1(a)、(b)，也可看出氮化后衍射峰向小角度方向移动。其它不同Cr含量的相结构类似。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物粉末氮化时， N_2 被 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末颗粒表面吸附并分解为氮原子，氮原子扩散进入 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末颗粒内部，择优占据 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构的9e八面体间隙晶位，引起原子间距，尤其是Fe-Fe原子间距扩张，和单胞体积膨胀，交换积分常数增加，Curie温度 T_c 升高，各向异性则由异面变成易轴，各向异性场大幅度增加，另外氮原子进入9e晶位后，与9e晶位近邻的Fe原子的3d和4s电子向氮原子2p能带转移，从而导致Fe原子3d正、负能带的电子数差增加，所以Fe原子磁矩 U_F 增加。

Cr原子主要占据Fe原子的18f晶位，根据Fe-Cr合金的磁性特点可以推断，占据18f晶位的Cr原子与近邻的Fe原子是反铁磁性耦合，交换积分是负的，因此随着Cr的添加，磁性能下降。

适量Cr可使 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{17}\text{N}_{3-5}$ 的iHc提高，例如，在相同条件下，X=0时为824.3kA/m，X=0.02时935kA/m，见表1。粉末氮化时，氮浓度分布不均匀，表面氮浓度较高，心部浓度降低。Cr与N的电负性差(绝对值)大于Fe与N电负性差，Cr与

N有更强的亲和力，因此Cr的添加有可能有利于氮的扩散和吸收，抑制SmN和 α -Fe进一步形成，导致延缓反磁化核形成，减少反磁化畴的形核中心， I_{Hc} 得到改善。

四、结论

- 1, 添加Cr对合金磁性能有不利影响;
- 2, Cr的加入不改变合金的 Th_2Zn_{17} 型结构。

参考文献(略)

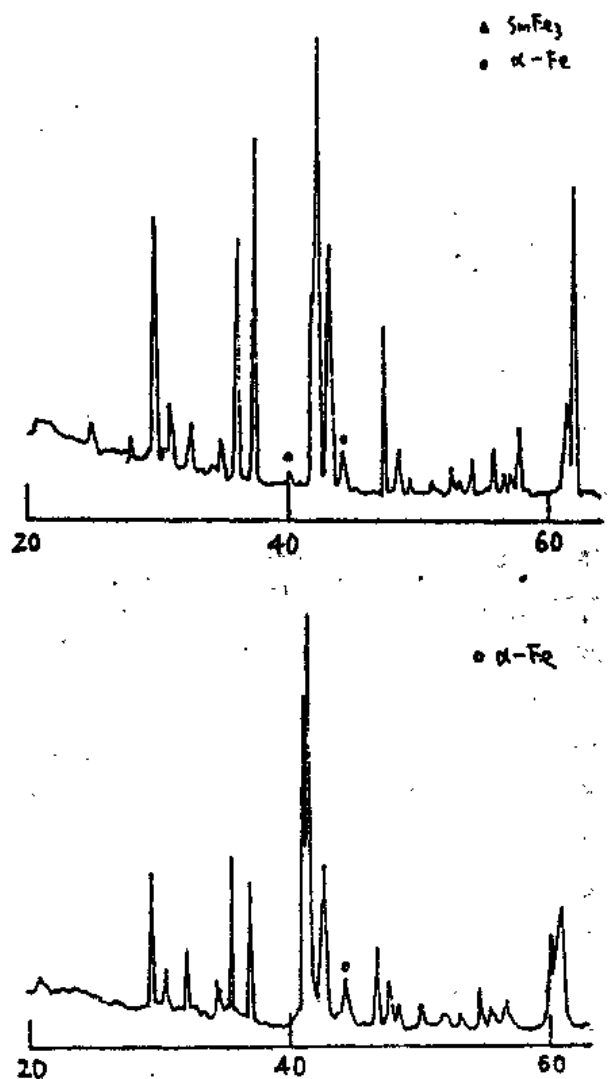


图1 $Sm_2(Fe_{0.98}Cr_{0.02})_{17}$ 和 $Sm_2(Fe_{0.98}Cr_{0.02})_{17}N_{3-\delta}$ 和X射线衍射谱

钕铁硼的凝固行为

刘新才 潘晶 (南昌航空工业学院稀土永磁材料研究室)

史正兴 王乐仪 傅恒志 (西北工业大学)

要得到高性能的粉末烧结钕铁硼永磁材料, 要研究钕铁硼永磁材料新的制备技术(如热压、热轧、氢脆等), 弄清钕铁硼永磁合金在不同条件下的凝固行为是非常必要的。

为此, 本文对普通水冷铜模的半球形铸锭, 不同冷却条件下特制铜模的板状铸锭, 液态金属冷却(LMC)的定向凝固试棒, 区熔液态金属冷却(ZMLMC)定向凝固试棒进行了凝固组织、凝固过程、易磁化轴取向, 磁性的研究。

一、实验条件

合金成分为Nd₁₇Fe₇₅Be, 原料纯度为: 99.9%Nd、99.99%Fe、23.3%Be-Fe。

采用ZG-25型真空感应熔炼炉熔炼, 分别采取以下五种方式制备试样: (1)浇入普通水冷铜模制备半球形等轴晶铸锭; (2)浇入特制水冷铜模制备10mm厚板状的柱状晶铸锭; (3)同(2), 但用液氮代替水冷却, 先浇入耐火材料模壳, 制得 $\phi 8$ 母合金试棒, 再在自制的定向凝固装置上重熔, 制备 $\phi 8$ 柱状晶试棒, 即(4)LMC定向凝固试棒, (5)ZMLMC定向凝固试棒。

在定向凝固过程中, 采用快速液淬法保留高温时的固液界面。

采用CR-G型差热分析仪测量相变温度, 其升、降温速率均为10K/min。熔炼、定向凝固、差热分析均采取先真空后充氩的方式进行保护。

采用Bitter粉纹法观察磁畴, 用Neuphot2大型金相显微镜分析金相、磁畴。采用SEM505扫描电镜及其配套EDAX9100能谱仪分析微区成分。用D/Max- γ A型X衍射仪分析晶体生长方向。采用文献[1]介绍的方法测量晶体生长方向和试样易磁化轴之间夹角 θ 。采用DGY-1型永磁测量仪测量样品的磁性。

二、实验条件及讨论

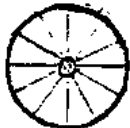
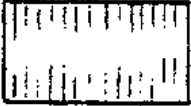
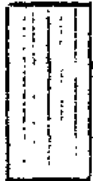
1. 柱状晶形成与形貌

不同冷却条件下, 柱状晶形貌见表1。

*本项目得到中国航空工业总公司航空自选基金资助, 项目编号EB94100537

从表1可以看出：在半球形等轴晶铸锭中，最外层为一细小等轴晶薄壳，心部为一粗大的等轴晶区；而最外层与心部之间，为一从心部辐射的树枝晶区。在板状

表1 铁碳相柱状晶形貌

冷却条件	剖面组织示意图	单个树枝晶宽度(μm)	单个树枝晶长度(μm)
$\phi 200$ 半球形等轴晶铸锭		$(3\sim 5)\times 10^4$	$(2.5\sim 5)\times 10^4$
10mm厚水冷板状铸锭		6~12	10~40
10mm厚液氮冷却板状铸锭		3~5	15~42
LNC定向凝固 $\phi 8$ 试棒		40~140	$4\times 10^3\sim 3.6\times 10^3$
ZMLNC定向凝固 $\phi 8$ 试棒		17~35	60~910

铸锭中，最外层也为一细小等轴晶薄壳，其余为从薄壳向中心线生长的两排柱状晶。在定向凝固试棒中，柱状晶取向良好，发散度 $<5^\circ$ 。

比较上述组织可以看出：液氮冷却板状铸锭组织最细小，半球形铸锭的树枝晶最连续，定向凝固试棒的柱状晶最挺直。

对比LNC和ZMLNC定向凝固试棒，可以看出，ZMLNC试棒较细。这是因为ZMLNC的

液固界面温度梯度达 $8 \times 10^4 \text{K/m}$ ，而LMC的一般只有 $1.5 \times 10^4 \text{K/m}$ 。在相同的晶体生长速度 R 下，由冷却速率 V

$$V = GR \quad (1)$$

$$\lambda \propto V^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

其中 λ 为柱状晶宽度，可知，ZMLMC定向凝固试棒组织应较细。

与定向凝固控制晶体生长所不同，半球形铸锭和板状铸锭的晶体生长均为自由生长。

在这两种铸锭的凝固过程中，从浇注到开始凝固这一阶段，熔液要释放过热的能量。对于半球形铸锭来说，熔液体积与水冷铜模的散热表面积之比 $A = R/3 = 66 \text{mm}$ ；而板状铸锭的 $A = 5 \text{mm}$ ，显然 A 值越大则散热越慢。

从凝固的历程来说，虽然熔液浇入半球形铸锭模后即在铸模表面形成许多小晶体，部分晶体在浇注冲刷，对流中脱落，使得非自发形核质点数很多。这点与板状铸锭的凝固初期相同，但因其 A 值大，一下子难以排出的熔液过热能量使部分非自发形核质点重熔，使自铸模表面一层细小等轴晶向心部的生长在一定时间内受阻。在熔液的过热释放过程中，形成垂直铸模表面由里向外的单向热流，即树枝晶生长所需的单向温度场，晶体经过择优生长，形成粗长的树枝晶。

板状铸锭的 A 值小，散热比表面积大，晶柱较细。另一方面，采取更有效的冷却方式，如液氮代替水冷却板状铸锭，因冷却速度增大，晶粒进一步细化，达到单畴尺寸。

为什么板状铸锭要比ZMLMC定向凝固试棒的晶粒还要细小呢？按理，液态金属的冷却能力比水的大，ZMLMC定向凝固试棒的晶粒应该较细才对。之所以较粗，我们认为：对于这种含有68个原子的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，其自由晶体生长速度比要得到挺直柱状晶的控制晶体生长速度快得多。

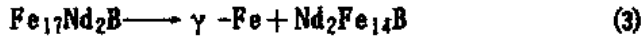
2. $\alpha\text{-Fe}$ 存在的条件

在上述五种铸锭中，只有水冷铜模半球形铸锭中发现在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 心部有岛状 $\alpha\text{-Fe}$ ，其它铸锭、试棒不存在 $\alpha\text{-Fe}$ 。

对 $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ ，文献[2]在铸态观察到 $\alpha\text{-Fe}$ ，[3]没观察到，[4]指出：其烧结毛坯冷速较慢仍会出现 $\alpha\text{-Fe}$ 。

本文认为：从烧结温度到 700°C 左右，烧结毛坯仍处在液固态。因此，可以得到这样的结论：在凝固过程中，如果冷速较小就可能出现 $\alpha\text{-Fe}$ 。不过，这种烧

结毛还可能是出现亚稳相 $Fe_{17}Nd_2B$ ，进而发生。



这和铸锭凝固过程中 $\alpha - Fe$ 出现的机制是不一样的。

3. $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ 凝固过程

对于半球形铸锭，根据差热分析和显微组织观察的结果，其凝固过程如下：



其中反应式(5)只能部分发生，在 $850 \sim 912^\circ C$ 还会发生下列反应 $\gamma - Fe \rightarrow \alpha - Fe$

这是因为差热分析冷却速率为 $10k/min$ ，试样的凝固接近平衡凝固过程，而半球形铸锭实际的冷却速率较大，在铸态发现 $Nd_2Fe_{14}B$ 的心部存在岛状 $\alpha - Fe$ ，说明包晶反应没有充足时间来完成。另一方面，实际液固转变(4)~(7)的温度可能均向低温方向移动。

因 $\alpha - Fe$ 的出现，包晶反应的发生，这是半球形铸锭晶粒异常粗大的另一个原因。而板状铸锭，定向凝固试棒的凝固过程均为：



4. 晶体生长方向和易磁化轴夹角

采用文献[1]介绍的方法测晶体生长方向和试样易磁化轴夹角 θ 。试样的制备如下：从半球形铸锭、板状铸锭上切割出 $5 \times 5 \times 10$ 大小的试样各5个，定向凝固试棒 $\phi 8 \times 10$ ，10的方向与树枝晶或柱状晶的理想方向平行。

发现上述试样 θ 均为 90° ，即晶体生长方面与试样的易磁化轴垂直。每一试样在磁场中有一稳定方向与磁场方向平行。对试样纵横剖面磁畴分析表明，对每一试样来说，并不是所有晶粒的易磁化轴与其在磁场中的稳定方向平行，而是所有晶粒的磁化强度矢量和的方向与该方向平行，即

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^n \vec{M}_i$$

(11)

其中M为试样总的沿易磁化轴方向的磁化强度， M_i 代表第i个晶粒沿该晶粒的易磁化轴的磁化强度。

5. 铸锭的磁性

沿柱状晶方向测得的磁性均很低，剩磁在0.5~2.1kGs之间。沿试样在磁场中的稳定位置测得剩磁较高，达4.5~6.3kGs，但矫顽力很低。从表2可以看出：LMC定向凝固试棒的液淬固液界面的枝晶主干成分Fe的含量比烧结 $Nd_2Fe_{14}B$ 低，Nd的含量比其高24%，远离平衡成分，这是其矫顽力低的原因之一。

表2 LMC定向凝固试棒的液固界面成分(wt%)

	Nd	Fe	B
枝晶主干	33.1	66.9	*
粉末烧结 $Nd_2Fe_{14}B$	26.7	72.3	1

*因实验条件限制未能测B

经过热处理，铸态试样磁性能见表3。从表3中可以看出：LMC定向凝固试棒的

表3 不同冷却条件的铸锭热处理态磁性能

	Br (kGs)	iHc(kOe)	(BH) _m (MGOe)
半球形铸锭	5.3	7.0	4.6
水冷板状铸锭	5.7	9.1	5.3
液氮冷却板状铸锭	5.8	12.4	7.6
LMC定向凝固试棒	6.3	8.8	6.2
ZMLMC定向凝固试棒	6.2	9.8	6.4

剩磁最高，而液氮冷却板状铸锭的内禀矫顽力最高，后者是因为晶粒接近达到 $Nd_2Fe_{14}B$ 单畴尺寸的缘故。

进一步深入全面的研究还在进行之中。

参考文献(略)