

文章编号: 1004-0609(2004)07-1183-05

粉末烧结钕铁硼激光熔凝层的易磁化轴取向^①

潘 晶^{1, 2}, 刘新才^{1, 2}

(1. 宁波大学 工程力学与材料科学系, 宁波 315211; 2. 南昌航空工业学院 材料科学与工程系, 南昌 330034)

摘 要: 研究当各向异性粉末烧结 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 永磁体的磁化方向分别与 x , y , z 轴平行时, 其上激光熔凝层中 Nd₂Fe₁₄B 胞柱晶的易磁化轴的取向特征。采用 XRD, SEM, Bitter 粉纹等实验方法对粉末烧结 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 永磁体表面的激光熔凝层进行了分析。结果表明: 当磁体的磁化方向分别与 x , y 轴平行时, 其上激光熔凝层中 Nd₂Fe₁₄B 胞柱晶的易磁化轴具有与粉末烧结基体相同的取向; 而当磁体的磁化方向与 z 轴平行时, 其上激光熔凝层中的 Nd₂Fe₁₄B 胞柱晶的易磁化轴在 xoy 平面内随机分布。在激光快速熔凝条件下, 磁体表面激光熔凝层中的胞状 Nd₂Fe₁₄B 的择优生长方向为 [100] 晶向。

关键词: 激光表面熔凝; Nd₂Fe₁₄B; 易磁化轴; 晶体生长方向

中图分类号: TG 132.2

文献标识码: A

Arrangement of easy magnetization axis of cellular column Nd₂Fe₁₄B in laser melting/solidification pool on sintered Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnets

PAN Jing^{1, 2}, LIU Xincai^{1, 2}

(1. Department of Engineering Mechanics and Materials Science,
Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,
Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China)

Abstract: The arrangements of the easy magnetization axis [001] of cellular Nd₂Fe₁₄B of the cellular column zone in the laser melting/solidification pool, were investigated by XRD, SEM, and the Bitter method, on sintered Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnets. The results show that the cellular columns of Nd₂Fe₁₄B at the zone are straight and parallel to z -axis. If the magnetization direction of the magnets is originally parallel to x , y -axis respectively, the cellular Nd₂Fe₁₄B of the zone in the laser melting/solidification pool has the same arrangement of the easy magnetization axis as the magnets. But if the magnetization direction of the magnets is originally parallel to z -axis, the easy magnetization axis of the cellular Nd₂Fe₁₄B at the zone is in the xoy plane. And the preferential growth direction of all the cellular Nd₂Fe₁₄B in the laser melting/solidification pool is [100] under the condition of laser rapid solidification.

Key words: laser melting/solidification; Nd₂Fe₁₄B; easy magnetization axis; crystal growth direction

近几年来, 对铝、镁、铜、钛合金、钢以及 Co 基和 Ni 基高温合金等结构材料的激光熔凝层的凝固理论、组织演变、机械性能、耐蚀性能和耐磨性

能等方面的研究取得了许多进展^[1-10]。虽然到目前为止, 关于钕铁硼磁性功能材料的表面激光熔凝的研究报道很少, 但有关的研究已显示出通过表面激

① 基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(M502166); 江西省跨世纪学术带头人资助项目(CA99110901)

收稿日期: 2003-02-11; 修订日期: 2004-05-20

作者简介: 潘 晶(1961-), 女, 副教授。

通讯作者: 潘 晶, 副教授; 电话: 0574-87600392; E-mail: panjing@nbu.edu.cn

光扫描改变钕铁硼磁体表面层组织及其性能的可能性。Bingham 等^[11]对粉末烧结 Nd-Fe-B 磁体表面进行激光扫描,在其表面形成一层非晶态组织,以提高其表面的耐腐蚀性。Bradley 等^[12]对由快淬薄片热压成形的 Nd₁₃Fe₈₁B₆ 磁体的表面进行激光扫描,探索了用此方法提高磁体表面磁性能的可能性。但在文献[12]所获得的激光熔凝层中, Nd₂Fe₁₄B 晶粒的易磁化轴取向在平行于扫描表面的平面内随机分布,且该熔凝层的矫顽力较低。

Nd-Fe-B 永磁体的磁性对其组织中组成相的形态、分布,尤其是其中 Nd₂Fe₁₄B 相的易磁化轴的取向十分敏感。高性能 Nd-Fe-B 永磁体的易磁化轴 [001] 晶向趋于一致排列,即形成 [001] 织构。磁体在宏观上呈现磁各向异性^[13]。所以磁体中磁性相 Nd₂Fe₁₄B 晶粒的易磁化轴取向成为控制和提高磁体性能的重点。当采用激光在钕铁硼永磁体表面进行扫描从而产生一层快速熔凝层时,熔凝层中 Nd₂Fe₁₄B 相的易磁化轴的取向决定了熔凝层的磁性并将影响整个磁体的磁性。在激光熔凝这种特殊凝固条件下(冷却速率为 $10^3 \sim 10^5$ K/s)^[3],熔凝层中 Nd₂Fe₁₄B 的晶体生长方式、易磁化轴取向是否以及如何受到未熔化基体的磁化方向(磁体中 Nd₂Fe₁₄B 晶粒的易磁化轴 [001] 趋于沿磁化方向排列)的影响是一个具有理论意义和实用价值的研究问题。但此问题尚未有人研究。

由于粉末烧结钕铁硼是目前工程应用量最大的一类稀土永磁体,本文作者选择粉末烧结 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 磁体作为研究对象。作者前期的研究结果表明^[13]:粉末烧结 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 磁体表面的激光熔凝层厚度一般为 800~1 000 μm ;从未熔基体与激光熔凝层的分界面到磁体表面,依次由过渡区(50~80 μm)、胞柱区(500~700 μm)和胞枝区组成;其中胞柱区厚度最大,是构成激光熔凝层的主要组织。本实验中作者对磁化方向分别与 x , y , z 轴平行的 3 种各向异性粉末烧结 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 磁体进行激光扫描,探讨了粉末烧结基体的磁化方向对其上激光熔凝层中胞柱区 Nd₂Fe₁₄B 胞柱晶的易磁化轴取向的影响。

1 实验

实验选用的 3 种各向异性粉末烧结 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 磁体的磁化方向分别平行于 x , y , z 轴。试样的长(42 mm)、宽(20 mm)、高(8 mm)分别平行于 x , y , z 轴方向。将试样放在真空室内,先抽真空,然

后吹 Ar 气,同时采用 RS850 型 5 kW CO₂ 激光器进行激光熔凝、冷却处理。激光扫描在试样的 xoy 平面内沿 y 轴进行,激光束的入射方向为 z 轴的反方向。实验采取单道扫描的方式,每道的间距为 8 mm。激光处理工艺参数为:功率 2.5 kW,光斑直径 0.5 mm,激光扫描速度 10~30 mm/s。

采用 Leica Dmirm 图像分析仪、Philips XL FEG 场致扫描电镜及其附带的 EDAX DX-4 能谱仪对试样的 yoz 截面(位于每道激光扫描的中心线附近)的胞柱区进行组织、成分及磁畴分析。采用 D8 Discover GADDS X-ray 衍射仪(Cd 靶)对胞柱区的 xoy , yoz 截面进行衍射分析。

2 结果与分析

2.1 胞柱区组织和成分

粉末烧结 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 的激光熔凝层中胞柱区 yoz 截面的典型组织如图 1 所示。胞柱晶沿热流方向(即试样的 z 轴方向)生长,胞壁较平直并与热流(z 轴)方向基本平行。根据文献[14, 15],胞柱晶为 Nd₂Fe₁₄B。其能谱分析结果为:17.1%~17.6% Nd, 76.0%~77.4% Fe, 5.5%~6.4% B。将其与 Nd₂Fe₁₄B 相的名义成分 11.8% Nd, 82.4% Fe, 5.8% B 进行比较,发现激光熔凝层中胞柱晶 Nd₂Fe₁₄B 含更多的稀土元素 Nd。这说明在冷却速率为 $10^3 \sim 10^5$ K/s^[3] 的超高速冷却条件下,激光熔凝胞柱晶 Nd₂Fe₁₄B 实际上是一种含过饱和 Nd 的非平衡相。

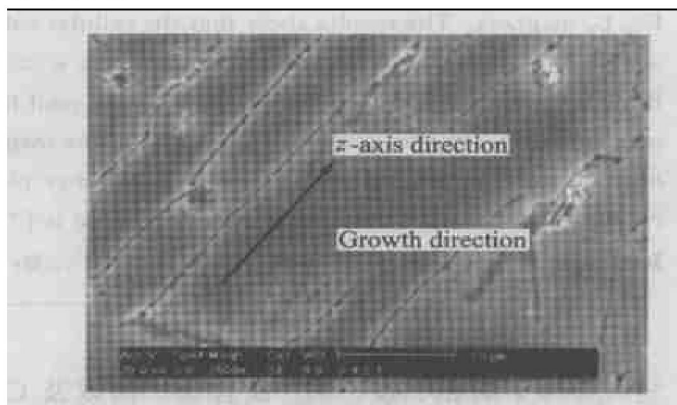


图 1 磁化方向平行于 x 轴的粉末烧结 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 磁体表面的激光熔凝池中胞柱区 yoz 截面的 SEM 像

Fig. 1 SEM image of cellular column zone (yoz section) in laser melting/solidification pool of sintered magnet Nd₁₅Fe₇₇B₈ with magnetization direction parallel to x -axis

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶晶界(即胞壁)的成分分析显示, 该处存在富钕相, 其成分(摩尔分数)为: 31.8%~39.0% Nd, 57.5%~65.1% Fe, 3.1%~3.5% B。同粉末烧结钕铁硼的晶界相的成分^[14]比较, 胞柱晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的胞壁含有较高的 B 元素。这一结果进一步表明了超高速冷却条件下, 凝固组织中各相的成分偏离平衡成分。

成分分析结果同时表明, 胞柱区内不存在初生 αFe 相。所以胞柱区组织由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶和晶界富钕相组成。

2.2 基底易磁化轴取向对胞柱区易磁化轴取向的影响

当磁体的磁化方向平行于 y 轴时, 其上激光熔凝层中胞柱区 yo 截面的磁畴见图 2(a)。可见胞柱区的磁畴与未熔的基底的磁畴花样一样, 都是片型畴, 且畴壁大致平行于 y 轴。该区 yo 截面的 X 射线衍射图见图 2(b), 可见最强峰为 (040)。这表明胞柱区中的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶沿 x 轴方向形成了 [010] 织构。由于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为正方晶格, 其 [100]、[010] 和 [001] 晶向互相垂直。因此在它的 [010] 晶向平行于 x 轴的情况下, 其易磁化轴 [001] 一定落在 yo 平面内。据此并结合胞柱区 yo 截面中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶上呈现的片状磁畴, 可知 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶的易磁化轴 [001] 趋向于与 y 轴平行, 即与粉末烧结钕铁硼基体中的等轴晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的易磁化轴 [001] 的取向相同。由于胞柱区是构成激光熔凝层的主要组织, 所以此时激光熔凝层的磁取向与粉末烧结钕铁硼基体的磁取向是一致的。这种状况有利于整块磁体的磁性均匀性, 也有利于获得高磁性能的表层。

由于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶的 [010] 晶向沿 x 轴排列, 同时其易磁化轴 [001] 晶向平行于 y 轴, 因此其 [100] 晶向必定与 z 轴平行。而在本实验中, z 轴方向恰好是熔凝层热流的传递方向, 胞柱晶沿此方向择优生长。因此 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶的晶体择优生长方向为 [100]。

当粉末烧结磁体的磁化方向平行于 x 轴时, 其上激光熔凝层内胞柱区 yo 截面的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶上的磁畴特征为迷宫型畴(图 3(a)), 与基体 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等轴晶上的磁畴类型一致。

对该试样胞柱区的 xoz 截面进行 X 射线衍射分析, 结果如图 3(b) 所示, 可见只有显著的 (312) 和 (040) 峰。在钕铁硼粉末试样的 X 射线衍射分析中, (312) 是其最强特征峰之一, 而几乎不出现

(010) 峰^[14]。因此, 在本实验的多晶体试样中出现明显的 (040) 峰表明, 胞柱晶组织沿 y 轴方向已形成了 [010] 织构。结合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶上的迷宫型磁畴特征, 说明胞柱晶的易磁化轴 [001] 趋向于同 x 轴平行, 即与粉末烧结钕铁硼基体中的等轴晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的易磁化轴 [001] 的取向相同。同样, 这种状况也有利于整块磁体的磁性均匀性, 有利于获得高磁性能的表层。

当粉末烧结磁体的磁化方向平行于 z 轴时, 对其上激光熔凝层胞柱区 xoy 截面进行 X 射线衍射

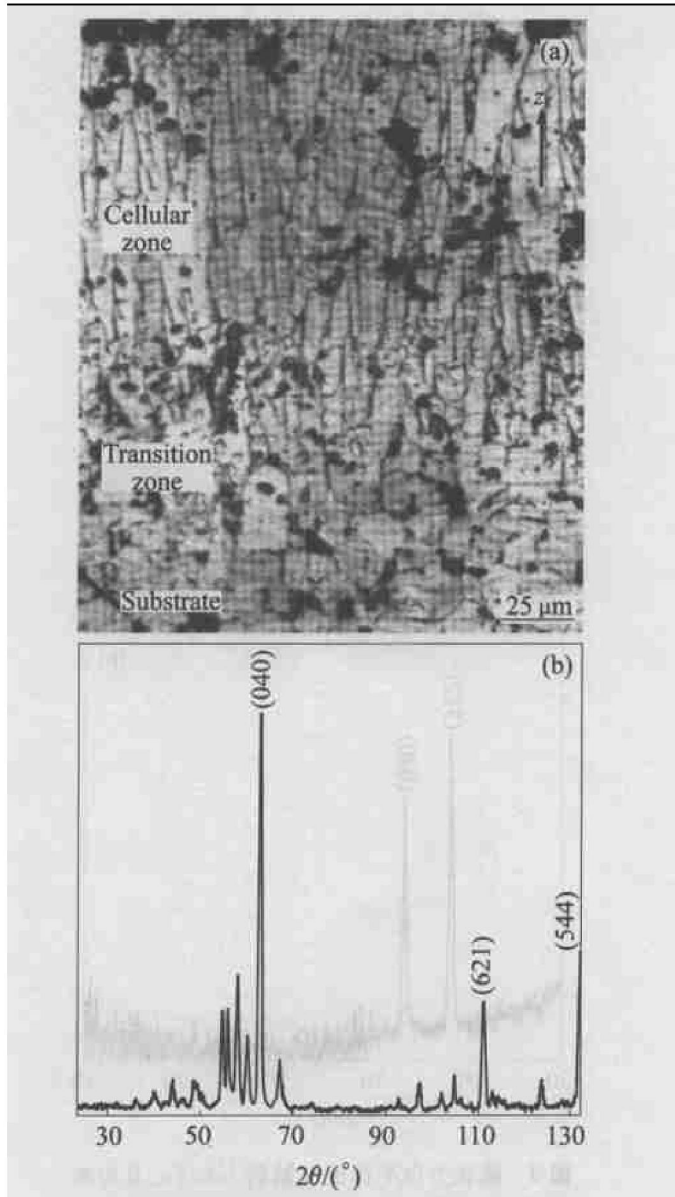


图 2 磁化方向平行于 y 轴的 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}$ 烧结磁体表面激光熔凝池中胞柱区组织 yo 截面的磁畴(a)和 yo 截面的 X 射线衍射谱(b)

Fig. 2 Plate-like pattern of magnetic domains(a) and XRD pattern in yo section(b) of cellular column zone of melting/ solidification pool on $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}$ sintered magnet with magnetization direction parallel to y -axis

分析结果见图 4(b)。需要说明的是, D8 Discover GADDS X 射线衍射仪在低于(400)峰的角度范围里找不到一个 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶面间距对应的峰值, 即在此范围内的曲线全为仪器背景信号。所以在该截面上, (400)是最强衍射峰, 也即 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶的[100]晶向沿 z 轴形成了织构。这进一步表明: 无论粉末烧结磁体的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的易磁化轴取向如何, 其上的激光熔凝层中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶的晶体择优生长方向都是[100]。

同一试样胞柱区 yoz 截面的磁畴照片见图

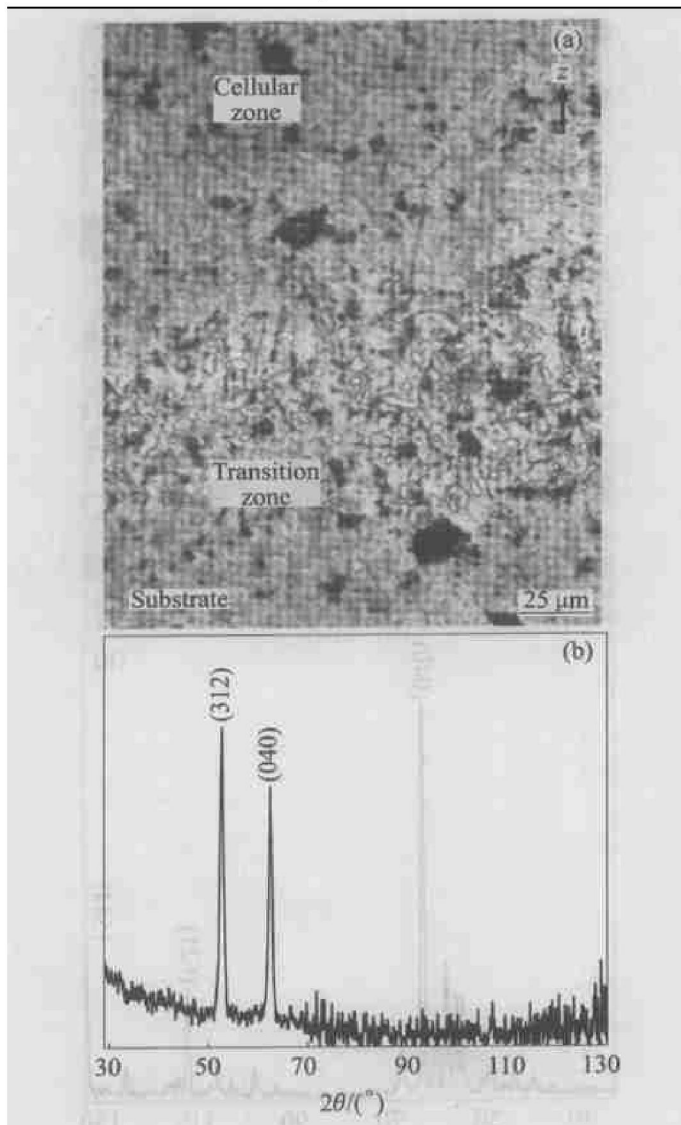


图 3 磁化方向平行于 x 轴的 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}$ 粉末烧结磁体表面的激光熔凝池中胞柱区 yoz 截面的磁畴(a)及 xoz 截面的 X 射线衍射谱(b)

Fig. 3 Maze-like pattern of magnetic domains in yoz section (a) and XRD pattern in xoz section (b) of cellular column zone of laser melting/solidification pool on $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}$ sintered magnet with magnetization direction parallel to x -axis

4(a)。可以看出, 胞柱区内一部分 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶上的磁畴为迷宫畴(图中 B 区域), 另一部分 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶上为片形畴(图中 A 区域)。而在不同的视场中, 胞柱区内分别具有片形畴和迷宫畴的胞柱晶的数量是不相同的。这表明此时胞柱区内 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶的易磁化轴[001]在 xoy 平面内分布, 不能形成一致取向。这种状况不利于整块磁体的磁性均匀性, 也不利于获得高磁性能的激光熔凝表层。所以当粉末烧结磁体的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等轴晶的易磁化轴取向为 z 轴时, 对其上激光熔凝层磁取向具有不利的影响。

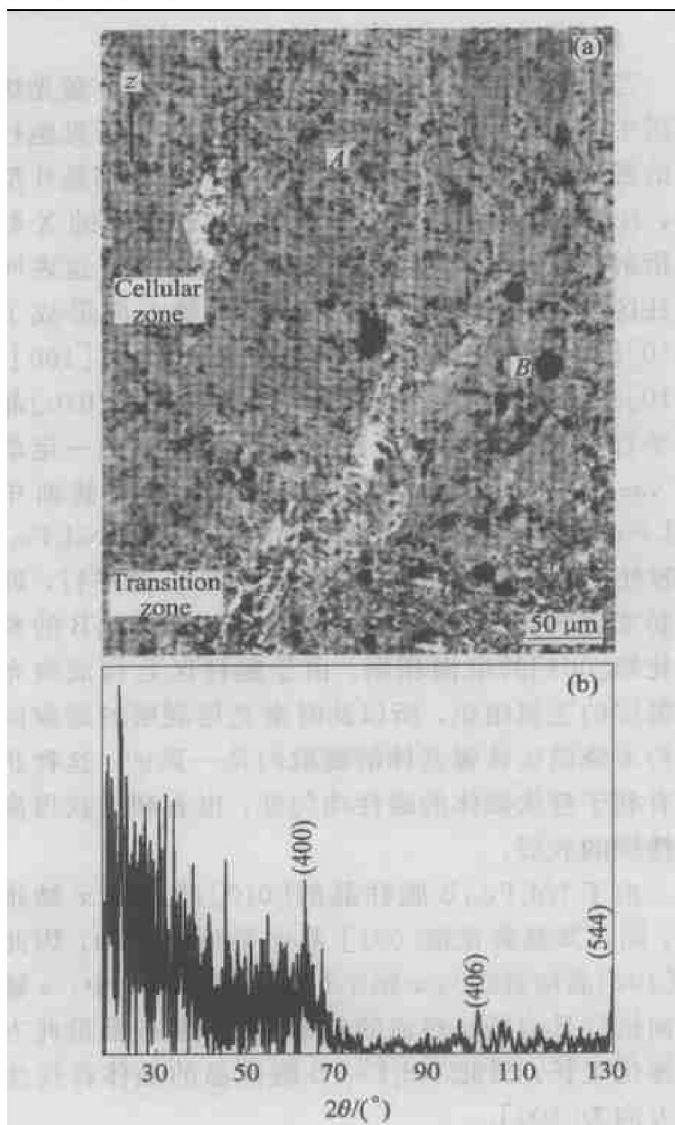


图 4 磁化方向平行于 z 轴的 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}$ 粉末烧结磁体表面的激光熔凝池中胞柱区 yoz 截面的磁畴(a)及 xoy 截面的 X 射线衍射谱(b)

Fig. 4 Magnetic domains in yoz section (a) and XRD pattern in xoy section (b) of cellular column zone of melting/solidification pool on $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}$ sintered magnet with magnetization direction parallel to z -axis

3 结论

1) 粉末烧结钕铁硼磁体表面激光熔凝层中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶快速凝固时的择优生长方向为 $[100]$ 。

2) 当粉末烧结磁体的磁化方向分别与 x 或 y 轴平行时, 其上激光熔凝层中胞柱区中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶的易磁化轴具有与未熔基体相同的取向。

3) 当粉末烧结磁体的磁化方向与 z 轴平行时, 其上激光熔凝层中胞柱区中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 胞柱晶的易磁化轴在 xoy 平面内分布。

REFERENCES

- [1] Chong P H, Liu Z, Skeldon P, et al. Large area laser surface treatment of aluminium alloys for pitting corrosion protection[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 208: 399 - 404.
- [2] Majumdar B, Galun R, Mordike B L, et al. Influence of processing parameters on morphology and structure of single spot excimer laser melted Mg alloy surfaces[J]. *Lasers in Engineering*, 2003, 13(2): 75 - 89.
- [3] 杨 森, 黄卫东, 林 鑫, 等. 激光快速凝固条件下 $\text{Cu-27.3\% Mn}$ 合金的微观组织特征[J]. *金属学报*, 2000, 36: 13 - 16.
YANG Sen, HUANG Weidong, LIN Xin, et al. Microstructure features of $\text{Cu-27.3\% Mn}$ alloy under laser rapid remelting and solidification condition[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36: 13 - 16.
- [4] Tuominen J, Vuoristo P, Mantyla T, et al. Microstructure and corrosion behavior of high power diode laser deposited Inconel 625 coatings[J]. *Journal of Laser Applications*, 2003, 15: 55 - 61.
- [5] Grum J, Slabe J M. A comparison of tool repair methods using CO_2 laser surfacing and arc surfacing[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 208: 424 - 431.
- [6] 李明喜, 何宜柱, 孙国雄. Co 基合金激光熔覆层组织及近表面结晶方向[J]. *东南大学学报*, 2002, 32(6): 932 - 935.
LI Ming-xi, HE Yi-zhu, SUN Guo-xiong. Microstructure and crystallization direction of laser cladding Co-based alloy[J]. *J Southeast University*, 2002, 32(6): 932 - 935.
- [7] Kooi B J, Pei Y T, De Hosson J T M. The evolution of microstructure in a laser clad TiB-Ti composite coating[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 831 - 845.
- [8] 斯松华, 何宜柱, 袁晓敏, 等. 激光熔覆 B_4C_p , SiC_p 钴基合金涂层的组织与耐磨性[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(2): 454 - 459.
SI Song-hua, HE Yi-zhu, YUAN Xiao-min, et al. Microstructure and wear-resistance of laser clad Co-based alloy coatings with B_4C_p and SiC_p [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(2): 454 - 459.
- [9] 冯莉萍, 黄卫东, 李延民, 等. 基体晶体对激光多层涂覆微观组织的影响[J]. *中国激光*, 2001, 28(10): 949 - 952.
FENG Li-ping, HUANG Weidong, LI Yan-min, et al. Influences of crystal orientation of substrate on microstructure of multilayer laser cladding[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2001, 28(10): 949 - 952.
- [10] 杨 森, 黄卫东, 刘文今, 等. 晶体取向对激光快凝重熔区组织形态的影响[J]. *金属学报*, 2001, 37: 571 - 574.
YANG Sen, HUANG Weidong, LIU Wen-jin, et al. Effects of crystal orientation on microstructures of molten pool during laser surface remelting[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37: 571 - 574.
- [11] Bingham D, Jing J, Campbell J S J, et al. Laser glazing of NdFeB magnets[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1993, 160(1): 107 - 111.
- [12] Bradley J R, Mishra R K, Pinkerton F E, et al. Microstructure and magnetic properties of CO_2 laser surface melted NdFeB magnets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1990, 86: 44 - 50.
- [13] 潘 晶, 刘新才. 粉末烧结钕铁硼激光熔凝过渡区组织的研究[J]. *中国稀土学报*, 2004, 22(2): 219 - 224.
PAN Jing, LIU Xin-cai. Microstructures in transition zone of a laser remelting/solidification pool of sintered NdFeB magnets[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2004, 22(2): 219 - 224.
- [14] 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, 1990. 194 - 264.
ZHOU Shou-zeng, DONG Qing-fei. Supermagnets—Rare Earth Iron System Hard Magnetic Materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 194 - 264.
- [15] 潘 晶, 刘新才. 低生长速度下定向凝固 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{81.5}\text{B}_5$ 永磁合金的磁取向[J]. *磁性材料及器件*, 2003, 34(4): 1 - 3.
PAN Jing, LIU Xin-cai. Magnetic alignment of directionally solidified $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{81.5}\text{B}_5$ alloy at lower crystal growth speeds[J]. *J Magnetic Materials and Devices*, 2003, 34(4): 1 - 3.

(编辑 陈爱华)