17/21

ARCHIWUM ODLEWNICTWA
Rok 2006, Rocznik 6, Nr 21(1/2)
ARCHIVES OF FOUNDARY
Year 2006, Volume 6, Nº 21 (1/2)
PAN – Katowice PL ISSN 1642-5308

KOMPOZYTOWE MATERIAŁY MAGNETYCZNIE TWARDE Nd-Fe-B O OSNOWIE POLIMEROWEJ

L.A. DOBRZAŃSKI[1], M. DRAK[2]
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska,
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono charakterystykę magnesów trwałych Nd-Fe-B. Zamieszczono wyniki badań struktury, własności magnetycznych i mechanicznych materiałów kompozytowych magnetycznie twardych oraz omówiono możliwości modyfikacji technologii wytwarzania tych materiałów.

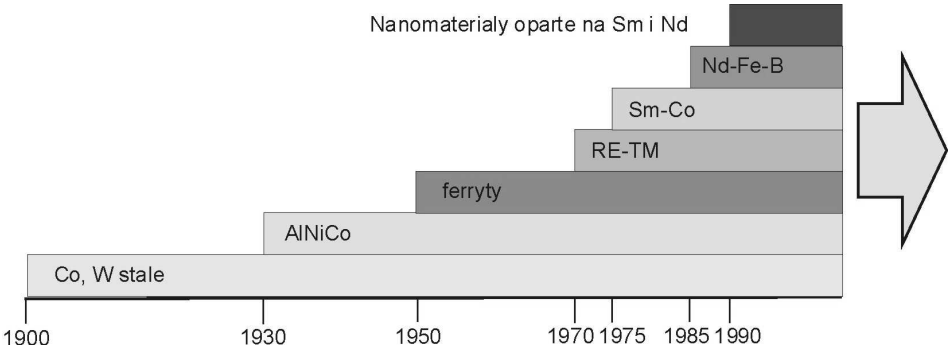
Keywords: hard magnetic materials, composite materials

1. WPROWADZENIE

Materiały magnetycznie twarde charakteryzują się dobrymi własnościami magnetycznymi takimi jak remanencja, koercja i maksymalny iloczyn energii magnetycznej. W zależności od sposobu wytwarzania, materiały magnetycznie twarde można podzielić na trzy podstawowe grupy: magnesy spiekane, magnesy odlewane, magnesy wiązane materiałami polimerowymi zwane magnesami wiązanymi, ferroplastami lub dielektromagnesami. Ze względu na rodzaj materiału magnetycznie twardego magnesy dzieli się na: magnesy AlNiCo, magnesy ferrytowe, magnesy ze stopów kobaltu z pierwiastkami z grupy ziem rzadkich, magnesy ze stopów Nd-Fe-B [1-3]. W ostatnim pięćdziesięcioleciu obserwuje się dynamiczny wzrost w dziedzinie magnesów trwałych. Zrozumienie zjawisk fizycznych odpowiedzialnych za własności magnetycznie twarde pozwoliło na odkrycie nowoczesnych magnesów opartych na intermetalicznych fazach pierwiastków ziem rzadkich i metali przejściowych (rys. 1). Do produkcji materiałów magnetycznie twardych wykorzystywane są fazy – $SmCo_5$,

[1] *dr h.c. prof. zw. dr hab. inż., leszek.dobrzanski@polsl.pl*
[2] *dr inż., malgorzata.drak@polsl.pl*

Sm_2Co_{17}, $Nd_2Fe_{14}B$. Są one materiałami wyjściowymi do produkcji materiałów magnetycznie twardych spiekanych i łączonych materiałami polimerowymi [3-7].



Rys. 1. Rozwój materiałów magnetycznie twardych
Fig. 1. Development of hard magnetic materiale

W tablicy 1 zestawiono przykładowe własności magnetyczne podstawowych grup materiałów magnetycznie twardych opartych na pierwiastkach ziem rzadkich. Materiały magnetycznie twarde wiązane materiałami kompozytowymi są obecnie jedną z szybko rozwijających się gałęzi rynku magnesów trwałych. Materiały kompozytowe o szczególnych własnościach magnetycznych są stosowane praktycznie we wszystkich dziedzinach życia. Bez tych materiałów trudno sobie wyobrazić nowoczesną technikę, która w coraz to większym stopniu wykorzystuje urządzenia przetwarzające prąd elektryczny. W wielu z nich zastosowanie znajdują materiały magnetycznie twarde.

Celem pracy jest charakterystyka materiałów kompozytowych magnetycznie twardych Nd-Fe-B oraz omówienie możliwości modyfikacji technologii ich wytwarzania.

Tabela 1. Porównanie własności magnetycznych nowoczesnych materiałów magnetycznie twardych
Table 1. Comparison of magnetic parameters of modern hard magnetic materials

Magnesy	Koercja H_c [kA/m]	Remanencja B_r [T]	Iloczyn energii BH_{max} [kJ/m^3]	Temperatura Curie [°C]
Nd-Fe-B spiekane	850	1,16	255	310
Nd-Fe-B wiązane	550	0,7	85	310
Nd-Fe-B prasowane na gorąco	800	0,8-1,2	110	310
Sm-Co wiązane	650-800	0,6-0,8	55	870
Sm-Co spiekane	700-900	0,9-1,05	170-215	870

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

2.1. Materiał

Badania wykonano na próbkach materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej (żywica epoksydowa – 2,5% masowo) wzmacnianych cząstkami magnetycznie twardymi ze sproszkowanej szybko chłodzonej taśmy Nd-Fe-B ($Nd_{14,8}Fe_{76}Co_{4,95}B_{4,25}$).

2.2. Technologia

Materiały magnetycznie twarde są zazwyczaj wytwarzane w postaci proszków lub cienkich taśm. W tej formie geometrycznej ich zastosowanie jest ograniczone. Dlatego też w celu zwiększenia ich potencjalnych możliwości zastosowania proszek magnetyczny można łączyć z innym materiałem otrzymując materiał kompozytowy. Do tego celu stosowane są żywice termo i chemoutwardzalne, których udział masowy zwykle nie przekracza 2,5-3% oraz niskotopliwe metale – o udziale masowych około 15% [1, 3-8].

Materiały kompozytowe są wytwarzane metodą prasowania jednostronnego jednoosiowego. Na technologię ich wytwarzania wpływają: udział osnowy, środka poślizgowego, ciśnienie prasowania, temperatura i czas utwardzania materiału polimerowego. Rysunek 2 przedstawia wybrane parametry operacji materiałowych i technologicznych pozwalających na uzyskanie materiału kompozytowego o najlepszej

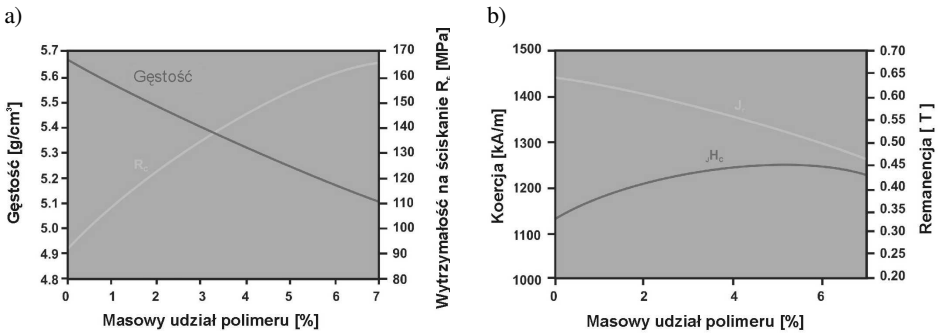
Składniki	
$Nd_{14,8}Fe_{76}Co_{4,95}B_{4,25}$ proszek średnia wielkość ziarna 178,6 μm kształt płatkowy	żywica epoksydowa (EP) wielkość ziarna 50-500 μm udział masowy 2,5%
Mieszanie składników	
Czas mieszania 0,25h	
Prasowanie jednostronne jednoosiowe	
Temperatura pokojowa ciśnienie 800-900MPa utwardzanie osnowy polimerowej po prasowaniu 180°C przez 2 godziny	
Materiał kompozytowy Nd-Fe-B - EP	

Rys. 2. Parametry operacji materiałowych i technologicznych pozwalających na uzyskanie materiału kompozytowego o najlepszej kombinacji własności magnetycznych i mechanicznych

Fig. 2. Schematic diagram of the materials and technological operations for manufacturing the composite materials with the most advantage combination of its mechanical and magnetic properties

kombinacji własności magnetycznych i mechanicznych. Własności te zależą głównie od udziału proszku magnetycznego, rodzaju osnowy, kształtu cząstek i zastosowanej technologii. Własności mechaniczne zwiększają się wraz ze wzrostem udziału materiału polimerowego, jednak wzrost ten ma niekorzystny wpływ na własności magnetyczne. Zwykle udział materiału polimerowego wynosi około 2,5-3% masowo (15-20% objętościowo) natomiast ciśnienie prasowania około 800-900MPa [5-8] (rys. 3, 4).

Przy wyborze technologii wytwarzania materiałów kompozytowych wzięto pod uwagę, fakt że umożliwia ona otrzymanie elementu o skomplikowanym kształcie, proces prasowania przebiega w temperaturze, która uwzględnia metastabilną strukturę proszków, a podczas prasowania cząstki zbliżają się do siebie i następuje ich mechaniczne zazębianie.



Rys. 3. Wpływ udziału osnowy polimerowej na własności: a) mechaniczne, b) magnetyczne materiałów kompozytowych

Fig. 3. Influence of the portion of polymer matrix on: a) mechanical, b) magnetic properties of composite materials

2.3. Metodyka badań

W celu ustalenia zależności między składem chemicznym, strukturą a własnościami wytworzonych materiałów kompozytowych wykonano następujące badania:

- własności magnetycznych: remanencji B_r, koercji H_{cB} maksymalnego iloczynu energii magnetycznej BH_{max}, przenikalności rewersyjnej μ_{rev},
- struktury materiałów kompozytowych z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej,
- własności mechanicznych: wytrzymałości na ściskanie, twardości.

Badania własności magnetycznych wykonywano na urządzeniu typu MCS przeznaczonym do badania magnesów trwałych w obwodzie magnetycznym ze szczeliną powietrzną. Metoda badania oparta jest na pomiarze indukcji magnetycznej B_0 w szczelinie między biegunem elektromagnesu, a powierzchnią czołową próbki za

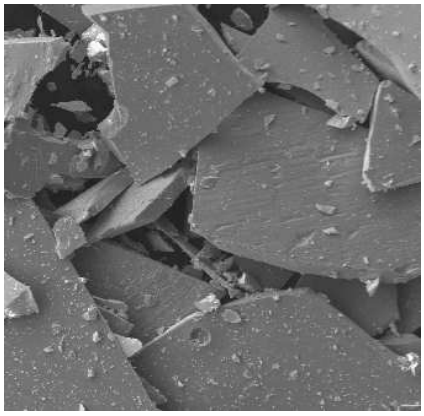
pomocą hallotronu oraz na pomiarze natężenia zewnętrznego pola magnesującego H_0 wytwarzanego przez elektromagnes. Próbki przed pomiarem magnesowano w magneśnicy, a następnie rejestrowano krzywą odmagnesowania i wyznaczano remanencję B_r, koercję H_{cB}, H_{cJ}, maksymalny iloczyn energii magnetycznej BH_{max} oraz przenikalność rewersyjną μ_{rev}. Wielkości te określano na podstawie zmierzonej indukcji magnetycznej B_0, natężenia zewnętrznego pola magnesującego H_0.

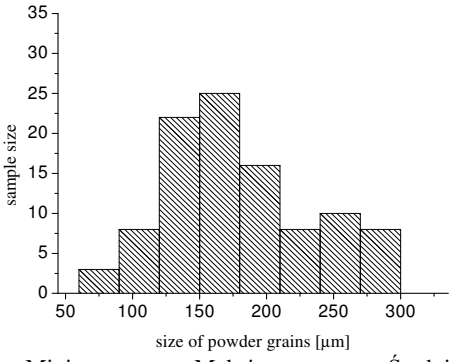
Badania metalograficzne wykonano na mikroskopie świetlnym LEICA MEF4A wyposażonym w komputerowy system analizy obrazu. Wykonano pomiary wielkości ziarna proszku materiału magnetycznie twardego, a wyniki badań opracowano statystycznie z wykorzystaniem programu Leica-Qwin i programu komputerowego Microcal Origin 6.0. W skaningowym mikroskopie elektronowym DSM 940 OPTON wykonano obserwacje morfologii ziarn proszku, struktury materiału kompozytowego i topografii powierzchni przy maksymalnym powiększeniu 400 razy z wykorzystaniem detekcji elektronów wtórnych przy napięciu przyspieszającym 20kV.

Próby wytrzymałości na ściskanie wykonano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej INSTRON 1150 w temperaturze pokojowej. Badania twardości materiałów kompozytowych wykonano metodą Brinella przy zastosowaniu kulki 2,5 mm i obciążenia 31,25 N. Gęstość materiałów kompozytowych określono wyznaczając masę próbki z zastosowaniem wagi analitycznej z dokładnością $\pm 10^{-4}$g oraz objętość na podstawie pozornej straty masy przez zanurzenie w wodzie.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Rysunek 4 przedstawia morfologię, rozłożenie i wielkość ziarn proszku $Nd_{14.8}Fe_{76}Co_{4.95}B_{4.25}$ obserwowanych w skaningowym mikroskopie elektronowym. Proszek ma kształt płatkowy i charakteryzuje się ziarnami od 75.3 µm do 281.4 µm. Na podstawie badań wykonanych na mikroskopie świetlnym określono rozłożenie proszków w materiale kompozytowym. Proszek Nd-Fe-B jest rozłożony równomiernie w osnowie polimerowej, ziarna mają kształt nieregularny i są wydłużone w jednym kierunku układając się równolegle do siebie większymi płaszczyznami, prostopadle do kierunku prasowani (Rys.5a.). Na podstawie badań mikroskopowych zaobserwowano, że podczas prasowania następuje zbliżanie się cząsteczek co powoduje zwiększenie powierzchni kontaktu i mechaniczne zazębianie cząstek proszku umożliwiając działanie sił adhezji. Stwierdzono występowanie niewielkiego udziału porów co świadczy o dobrym sprasowaniu proszku co potwierdzają badania gęstości. Stosunek gęstości rzeczywistej do gęstości teoretycznej wynosi ok. 75%. Rysunek 5b przedstawia topografię powierzchni materiału kompozytowego obserwowaną w skaningowym mikroskopie elektronowym.





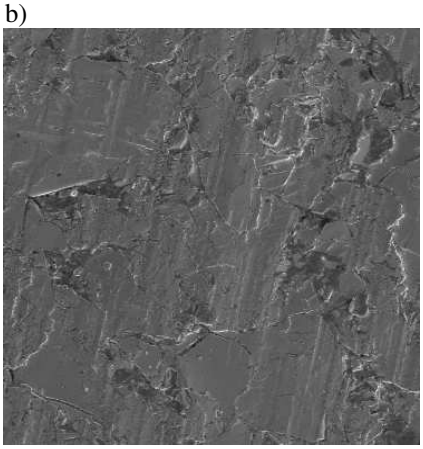
Minimum	Maksimum	Średnia
281,4μm	75,3μm	178,6μm

Rys. 4. Morfologia, rozłożenie i wielkość ziarn proszku $Nd_{14.8}Fe_{76}Co_{4.95}B_{4,25}$
Fig. 4. Morphology, distribution and particle size of $Nd_{14.8}Fe_{76}Co_{4.95}B_{4,25}$ powder

a)

200 μm

b)



100 μm

Rys. 5. a) Struktura (LM), b) topografia powierzchni materiału kompozytowego (SEM).
Fig. 5. a) Structure (LM), b) surface topography of composite materials (SEM).

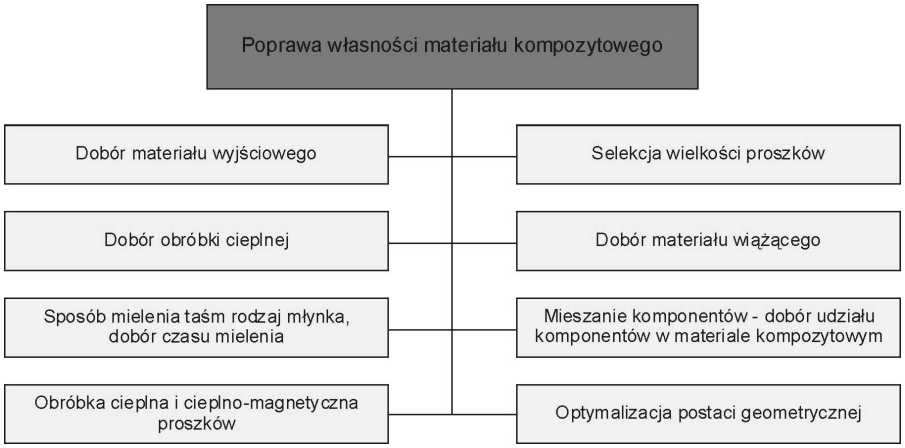
Wyniki badań własności magnetycznych zamieszczono w tabeli 2. Magnesy wykazują własności: remanencja ($B_r = 0,724$ T), koercja ($H_{cB} = 448,5$ kA/m), maksymalny iloczyn energii magnetycznej ($BH_{max} = 84,6$ kJ/m^3), porównywalne z komercyjnymi magnesami wiązanymi [9-12]. Parametry te są wynikiem dużej gęstości materiałów spowodowanej homogenicznym rozłożeniem proszku neodymowego w osnowie polimerowej co potwierdziły badania na mikroskopie świetlnym i w skaningowym mikroskopie elektronowym. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie materiału kompozytowego wynosi 112 MPa

natomiast twardość – 35 HBW (tabela 2). Własności magnetyczne wytworzonych materiałów kompozytowych wykazują gorsze własności magnetyczne w porównaniu z materiałami proszkowymi jednakże możliwość formowania materiałów o dowolnych, skomplikowanych kształtach posiadających stosunkowo dobre własności mechaniczne oraz możliwość poprawy ich własności przez modyfikację procesu technologicznego zwiększa możliwość ich zastosowania.

Proces technologiczny otrzymywania materiałów kompozytowych składających się z proszków materiału magnetycznie twardego oraz polimeru może stanowić podstawę do stosowania różnych modyfikacji technologicznych umożliwiających wybór operacji pod kątem oczekiwanych własności mechanicznych i magnetycznych materiałów kompozytowych. Modyfikacja ta może polegać zarówno na doborze materiałów jak i na zmianie operacji i zabiegów technologicznych (rys. 6.).

Tabela 2. Własności materiałów kompozytowych
Table 2. Properties of composite materials

Remanencja B_r, [T]	0,724
Koercja H_{cB}, [kA/m]	448,5
Iloczy energii magnetycznej BH_{max} [kJ/m^3]	84,6
Przenikalność rewersyjna μ_{rev}	1,19
Wytrzymałość na ściskanie R_c, [MPa]	112,1
Twardość, [HBW]	35,0



Rys. 6. Schemat operacji materiałowo-technologicznych wpływających na kształtowanie własności materiałów kompozytowych
Fig. 6. Schematic diagram of the materials and technological operations having influence on the composite materials properties

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że materiały kompozytowe charakteryzują się homogenicznym rozłożeniem proszku neodymowego w osnowie polimerowej oraz dobrym zagęszczeniem - zaobserwowano niewielki udział porów.

Wyniki badań własności mechanicznych i struktury materiałów kompozytowych pozwalają na rozszerzenie możliwości ich zastosowania przez właściwą korelacje z własnościami magnetycznymi. Własności magnetyczne materiałów kompozytowych są niższe niż proszków jednakże możliwość formowania dowolnych kształtów z dużą dokładnością wymiarową pozwala na zwiększenie możliwości ich zastosowania.

Własności mechaniczne materiałów kompozytowych magnetycznie twardych o osnowie polimerowej także odgrywają znaczącą rolę i są równie ważne jak własności magnetyczne magnesów. Wynika to z faktu, że materiały magnetyczne są coraz częściej wykorzystywane w urządzeniach narażonych na obciążenia mechaniczne. Urządzenia te dzięki miniaturyzacji są coraz częściej stosowane w codziennym życiu. Głównymi kierunkami miniaturyzacji są przemysł motoryzacyjny, elektrotechnika, przemysł lotniczy i kosmiczny, urządzenia powszechnego użytku, urządzenia gospodarstwa domowego, medycyna.

LITERATURA

[1] H.J. Fastenau, E.J. Loenen: *Aplication of rare earth permament magnets*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1570158 (1996) 1-6.

[2] D.C. Jiles: Acta Materialia, *Recent advances and future directions in magnetic materiale*, 51 (2003) 5907.

[3] B. Ślusarek: *Dielektromagnesy NdFeB*, Wrocław, 2001.

[4] J.M.D. Coey: *Magnetic materials*, Journal of Alloys and Compounds,326, 2001, 2-6.

[5] B. M. Ma, J.W. Herchenroeder, B. Smith, M. Suda, D.N, Brown, Z. Chen: *Recent development in bonded Nd-Fe-B magnet*, J. Magn, Magn, Mat., 239 (2002) 418-423.

[6] L.A. Dobrzański M. Drak: *Structure and properties of composite materials with polymer matrix reinforced NdFeB hard magnetic nanostructured particles*. Journal of Materials Processing Technology 157-158 (2004) 650-657.

[7] L.A. Dobrzański, M. Drak, B. Ziębowicz: *New possibilities of composite materials application – materials of specific magnetic properties*, Proceedings of the AMPT Conference, Las Vegas, USA, (in print).

[8] L.A. Dobrzański, M. Drak: *Permament Magnets Nd-Fe-B*, Proceedings of CAM3S'2005 Conference, Gliwice-Zakopane, 2005, 193-201.

[9] M. Drak: *Struktura i własności użytkowe materiałów kompozytowych magnetycznie twardych o osnowie polimerowej wzmacnianych nanokrystalicznymi cząstkami Nd-Fe-B z dodatkami metali*, Praca doktorska, Biblioteka Główna, Politechnika Śląska w Gliwicach (niepublikowana), 2004.

[10] L.A. Dobrzański, M. Drak, B. Ziębowicz: *Materials with specific magnetic properties*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 17 (1-2) (2006) 37-40.
[11] L.A. Dobrzański, B. Ziębowicz, M. Drak: *Mechanical properties and the structure of magnetic composite materials*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 18 (1-2) (2006) 79-82.
[12] Magnequench – technological catalog.

HARD MAGNETIC COMPOSITE MATERIALS Nd-Fe-B ON POLYMERIC MATRIX

SUMMARY

The paper presents characteristic of permanent magnets Nd-Fe-B. Results of examination of the structure, magnetic and mechanical properties of hard magnetic composite materials are shown. The possibilities of manufacturing technology modification are discussed.

Recenzował: prof. Jan Szajnar
.