

Barbara ŚLUSAREK¹⁾**BADANIA NAD DIELEKTROMAGNESAMI ZE STOPU NdFeB O STRUKTURZE NANOKRYSTALICZNEJ**

Streszczenie. W poszukiwaniu nowych materiałów magnetycznie twardych badania koncentrują się na materiałach wykorzystujących znaczną rolę magnetycznych oddziaływań wymiennych między ziarnami. Przeznaczone na magnesy wiązane stopy NdFeB, poddane procesowi szybkiego chłodzenia ze stanu ciekłego, mają zazwyczaj strukturę zawierającą przypadkowo zorientowane krystaliczne ziarna Nd₂Fe₁₄B o wielkości 60 -100 nm. Materiały tego typu wykazują wysoką koercję, ale remanencja ich jest nie większa niż M_r/2. Stwierdzono, że zmniejszenie wielkości cząstki poniżej 50 nm prowadzi do zwiększenia remanencji, która jest wynikiem znacznego wzrostu ferromagnetycznego oddziaływania wymiennego pomiędzy ziarnami. Laboratoria ośrodków badawczych koncentrują obecnie swe prace na procesie wytwarzania taśm NdFeB o strukturze nanokrystalicznej. W Instytucie Tele- i Radiotechnicznym przy współpracy z Research Institute of Industrial Science & Technology w Pohang (Korea Płd.) rozpoczęto prace nad wytwarzaniem dielektromagnesów z nanokrystalicznej taśmy NdFeB. Praca przedstawia wyniki wstępnych badań.

TRIALS ON PREPARING NANOCRYSTALLINE NdFeB DIELECTROMAGNETS

Summary. Seeking the new hard magnetic materials the present researches are focused on materials in which magnetic inter-grains exchange coupling force play significant role. NdFeB alloys for bonded magnets after melt - spinning process have random distributed Nd₂Fe₁₄B grains of size 60 -100 nm. This type of material has high value of coercivity, but their remanence is limited to M_r/2 level. It is stated that diminishing the grain size to below 50 nm results in enhanced remanence due to significant increase of the exchange coupling force between grains. The research works of laboratories are presently focused on the manufacturing of nanocrystalline NdFeB melt-spun ribbon. In Tele & Radio Research Institute in Warsaw in co-operation with Research Institute of Industrial Science & Technology in Pohang, the works on technology of dielectromagnets from nanocrystalline NdFeB ribbon have started. The paper presents the initial results.

1. WPROWADZENIE

Gwałtowny rozwój rynku elektronicznego (między innymi napędów do dysków twardych) i rynku samochodowego zrodził potrzebę opracowania nowych materiałów magnetycznych. Pomimo upływu wielu lat i opracowania nowych materiałów magnetycznych, liderem na rynku magnesów trwałych są w dalszym ciągu magnesy ferrytowe. Ich zaletą, która decyduje o tak powszechnym zastosowaniu, jest niska cena.

Magnesami o najlepszych właściwościach magnetycznych są obecnie spleczone na gorąco magnesy NdFeB. Maksymalna gęstość energii magnetycznej tego typu produkowanych magnesów trwałych wynosi około 300 kJ/m³. Jednak barierą, która ogranicza ich zastosowanie, jest ich wysoka cena. Zapotrzebowanie rynku wymusza rozwój prac w kierunku poprawy właściwości obecnie produkowanych magnesów trwałych. Szczególnie istotne są charakterystyki termiczne, łatwość produkcji i magnesowania, a także koszty.

Ostatnie badania nad materiałami magnetycznie twardymi koncentrują się na materiałach wykorzystujących znaczną rolę magnetycznych oddziaływań wymiennych w materiałach o bardzo drobnoniej strukturze, zwykle mniejszej od 50 nm, czyli na materiałach nanokrystalicznych. Strukturę taką otrzymuje się w wyniku procesu szybkiego chłodzenia stopu ze stanu ciekłego oraz obróbki cieplnej otrzymanej taśmy.

Stopy NdFeB poddane procesowi szybkiego chłodzenia ze stanu ciekłego mają strukturę zawierającą przypadkowo zorientowane krystaliczne ziarna Nd₂Fe₁₄B o dużej jednoosiowej anizotropii. Średnia wielkość krystalitu wynosi 60 -100 nm. Wykazują one remanencję, która jest połową warto-

¹⁾ Dr inż., Instytut Tele- i Radiotechniczny, 03-450 Warszawa, ul Ratuszowa 11, tel (+48-22) 619 2241 w. 256, fax (+48-22) 619 2766, barbara@itr.org.pl

ści indukcji nasycenia [1]. Jest to zgodne z modelem Stonera i Wohlfartha pokazującym, że remanencja izotropowego zbioru ferromagnetycznych cząstek, nie oddziałujących na siebie magnetycznie, wyraża się zależnością $M_r = M_s/2$ [5, 6]. Materiały tego typu wykazują wysoką koercję, ale remanencja ich nie przekracza wartości $M_s/2$, czyli 0,8T. Kryształity są bowiem pojedynczymi domenami bez oddziaływania wymiennego. Ściany domenowe są zakotwiczone na granicach ziaren, czego wynikiem jest duża wartość H_c . Stwierdzono, że zmniejszenie wielkości cząstki prowadzi do zwiększenia remanencji, która jest wynikiem wzrostu ferromagnetycznego oddziaływania wymiennego pomiędzy ziarnami [1]. Tego typu materiały o strukturze nanokrystalicznej z oddziaływaniem wymiennym stwarzają perspektywy rozwoju proszków o remanencji przewyższającej limit $M_s/2$ określony przez Stonera i Wohlfartha dla materiałów bez oddziaływań wymiennych. Umożliwi to wytwarzanie magnesów o remanencji przekraczającej remanencję magnesów anizotropowych NdFeB bez konieczności ukierunkowywania proszku w procesie prasowania. Umożliwi to również magnesowanie gotowego magnesu we wszystkich kierunkach.

Podwyższenie remanencji w jednofazowej strukturze nanokrystalicznej jako pierwszy przedstawił McCallum [3] dla szybkochłodzonego stopu NdFeB zawierającego domieszki Si i Al ułatwiające wytworzenie struktur nanokrystalicznych. H. A. Davies [3] wykazał, że zjawisko oddziaływań wymiennych może zachodzić również w stopie NdFeB bez domieszek. Jednak w tym celu muszą być spełnione dwa warunki:

- wielkość ziarna około 20 nm,
- brak międzyziarnowych wydzielań niemagnetycznych, które osłabiają oddziaływania wymienne między krystalitami.

Z oddziaływaniem wymiennym, powodującym podwyższoną remanencję, mamy do czynienia także w strukturach dwufazowych. Oddziaływanie wymienne zachodzi pomiędzy fazą magnetycznie twardą a fazą magnetycznie miękka o dużej magnetyzacji. Dwufazowe nanostrukturale magnesy bazują na $Nd_2Fe_{14}B$. Badania prowadzone są na dwóch podstawowych materiałach. Pierwszym jest stop NdFeB o małej zawartości boru: występują wtedy fazy $Nd_2Fe_{14}B$ i αFe . Fazy te są sprzężone i zachowują się magnetycznie jako jedna faza. Drugi skład, o wyższej zawartości boru, bazuje na materiale $Nd_4Fe_{78}B_{18}$. Przy takim składzie faza $Nd_2Fe_{14}B$ jest sprzężona z Fe_3B i małą ilością αFe . Materiały te wykazują dużą remanencję i małą koercję, gdyż obecność fazy magnetycznie miękkiej Fe_3B i αFe zmniejsza koercję taśmy [2].

Aby mogło zajść zjawisko wzajemnego oddziaływania fazy magnetycznie twardej i magnetycznie miękkiej, musi być spełnionych kilka warunków, między innymi, odpowiednio małej wielkości ziarna oraz brak izolującej je warstwy paramagnetycznej. Obszar fazy magnetycznie miękkiej nie może być większy niż 10 nm, tzn. podwójnej szerokości ściany domenowej. Taka mała cząstka fazy magnetycznie miękkiej nie staje się centrum nukleacji odwrotnej magnetyzacji [4].

Największy wpływ na właściwości magnetyczne nanokrystalicznych taśm i proszków mają więc cechy mikrostrukturale, między innymi wielkość ziarna, udział fazy magnetycznie twardej i magnetycznie miękkiej oraz rozłożenie poszczególnych faz. Właściwości te zależą głównie od składu chemicznego i parametrów procesu wytwarzania taśmy [5, 8].

Taśma nanokrystaliczna jest materiałem wyjściowym do produkcji dielektromagnesów. Proces technologiczny dielektromagnesów z nanokrystalicznej taśmy NdFeB składa się z następujących etapów:

- wytworzenie stopu,
- wykonanie taśmy,
- proszkowanie otrzymanej taśmy,
- obróbka cieplna proszku,
- konsolidacja proszku metodą prasowania lub wtryskiwania.

2. WYTWARZANIE TAŚMY

Wytwarzanie taśmy metodą szybkiego chłodzenia stopu NdFeB polega na natrykiwaniu ciekłego stopu na wirujący bęben. Najważniejszym parametrem tego procesu jest prędkość liniowa powierzchni bębna. Y. Gao i C. J. Yang w swoich badaniach nad nanokrystaliczną taśmą ze stopu $Nd_4Fe_{80}B_{16}$ stosowali prędkość liniową powierzchni bębna 26 m/sek. Analiza rentgenowska wykazała, że taśma taka ma strukturę całkowicie amorficzną [5]. Analiza termiczna wytworzonych próbek

pozwoili określić temperatury tworzenia faz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe_3B i αFe , co pozwoliło ustalić zakres ich obróbki cieplnej. Obróbka cieplna otrzymanych taśm w zakresie temperatur 650 – 700°C pozwoliła stwierdzić, że największą wartość remanencji - 1,25 T otrzymano dla taśmy wyżarzanej w temperaturze 700°C w ciągu 2 min. Najmniejsze wartości uzyskano dla taśmy wyżarzanej w temperaturze 650°C w ciągu 2 min. Remanencja takiej taśmy wynosiła 0,4 T. Pomiaru właściwości magnetycznych wykonywane były na taśmach, a nie na magnesach wykonywanych z proszku z tej taśmy.

W prowadzonych badaniach nad dielektromagnesami NdFeB o strukturze nanokrystalicznej stosowano taśmę wytworzoną w Research Institute of Industrial Science & Technology w Pohang w Korei Południowej. Pierwszym etapem wytwarzania taśmy jest proces wykonania stopu. W prowadzonych badaniach stop $\text{Nd}_{4,5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18,5}$ otrzymano metodą topienia łukowego. Z otrzymanego stopu w warunkach półprodukcyjnych wykonano taśmę metodą szybkiego chłodzenia stopu ze stanu ciekłego.

Następnym etapem procesu wytwarzania dielektromagnesów jest proces proszkowania otrzymanej taśmy. Zgodnie z danymi literaturowymi i sugestią wykonawców taśmy powinna być ona sproszkowana na wielkość ziarna proszku w granicach 200 - 250 μm . Próby proszkowania taśmy prowadzono w moździerzu laboratoryjnym w atmosferze ochronnej, którą był alkohol etylowy. Wstępny czas proszkowania wynosił 1 godzinę. Następnie otrzymany proszek był przesiewany przez sito o wielkości oczek 250 μm , bez rozdzielania poszczególnych frakcji proszku. Właściwości magnetyczne magnesów proszkowych zależą od wielkości ziarna proszku, a także od udziału poszczególnych frakcji proszku.

Parametrem technologicznym, który ma największy wpływ na właściwości magnetyczne gotowych magnesów, jest temperatura wyżarzania proszku. Przeprowadzono badania wpływu temperatury wyżarzania na właściwości magnetyczne dielektromagnesów. Zgodnie z sugestią wytwórców taśmy otrzymany proszek wyżarzano w temperaturach 660 - 690°C w ciągu 2, 10 i 15 min. Proces obróbki cieplnej prowadzony był w atmosferze ochronnej argonu.

Z tak otrzymanego proszku wykonano dielektromagnesy prasowane. Parametry procesu prasowania i utwardzania ustalono na podstawie doświadczeń z wcześniej prowadzonych prac nad dielektromagnesami NdFeB [7].

3. WYNIKI BADAŃ

Czas proszkowania zmienia wielkość ziarna oraz udział procentowy poszczególnych frakcji proszku, a więc i właściwości magnetyczne gotowych dielektromagnesów. Przeprowadzono więc badania wpływu czasu proszkowania na właściwości magnetyczne gotowych dielektromagnesów. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wpływ czasu proszkowania na właściwości magnetyczne dielektromagnesów NdFeB

Czas proszkowania	B_r	H_{cJ}	H_{cB}	$(BH)_{\text{MAX}}$
	[T]	[kA/m]	[kA/m]	[kJ/m ³]
0,5 godz.	0,697	195	156	33,06
1,0 godz.	0,682	184	147	30,45
1,5 godz.	0,687	184	147	30,62

Największy wpływ na właściwości magnetyczne dielektromagnesów ma temperatura wyżarzania proszku. Od procesu obróbki cieplnej proszku zależy bowiem struktura materiału. Przeprowadzono badania wpływu temperatury wyżarzania proszku na właściwości magnetyczne gotowych dielektromagnesów. Proszek wyżarzano w temperaturach 665, 675 i 690°C w czasie 10 min. Wyniki pomiarów właściwości magnetycznych dielektromagnesów wykonanych z takiego proszku przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Wpływ temperatury wyżarzania na właściwości magnetyczne dielektromagnesów NdFeB

Temperatura wyżarzania	B_r	H_{cJ}	H_{cB}	$(BH)_{MAX}$
	[T]	[kA/m]	[kA/m]	[kJ/m ³]
665	0,650	175	139	26,69
675	0,693	191	154	32,88
690	0,687	184	147	30,45

Istotnym parametrem procesu obróbki cieplnej jest zarówno temperatura, jak i czas wyżarzania proszku. Proszek NdFeB wyżarzano w temperaturze 675°C w ciągu 2, 10 i 15 min. W tabeli 3 przedstawiono wpływ czasu wyżarzania na właściwości magnetyczne gotowych dielektromagnesów.

Tabela 3

Wpływ czasu wyżarzania na właściwości magnetyczne dielektromagnesów

Czas wyżarzania	B_r	H_{cJ}	H_{cB}	$(BH)_{MAX}$
	[T]	[kA/m]	[kA/m]	[kJ/m ³]
2 min	0,660	182	144	28,92
10 min	0,693	191	154	32,88
15 min	0,671	187	149	29,79

4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Dotychczas w dostępnej literaturze brakuje publikacji dotyczących badań magnesów trwałych wytwarzanych z dwufazowych nanokrystalicznych stopów NdFeB. Laboratoria ośrodków badawczych koncentrują obecnie swe prace na procesie wytwarzania taśm NdFeB o odpowiednich właściwościach magnetycznych. Przedstawione wyniki są badaniami wstępnymi nad tego rodzaju dielektromagnesami. Jak widać z przedstawionych wyników badań właściwości magnetycznych, remanencja nie przekroczyła limitu $M_s/2$. Prawdopodobnie temperatura i czas obróbki cieplnej nie są parametrami optymalnymi. Obecnie równolegle w Research Institute of Industry Science & Technology i w Instytucie Tele- i Radiotechnicznym trwają dalsze prace zmierzające do optymalizacji procesów wytwarzania taśmy na skalę półtechniczną, jak również nad optymalizacją procesu obróbki cieplnej proszku uzyskanego z taśmy NdFeB. Wyniki tych badań zostaną przedstawione po zakończeniu serii badań.

LITERATURA

1. Al-Khafaji M.A., Rainforth W.M., Gibbs M.R.J., Davies H.A., Bishop J.E.L.: *Magnetic force microscopy of nanocrystalline NdFeB ribbons: a study of tip-sample interaction using a well-characterised sample*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 182 (1998).
2. Coey J.M.D.: *New Materials – New Applications*. Konferencja NdFeB'99, April 1999, San Francisco.
3. Coey J.M.D.: *Perspectives in permanent magnetism*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144 (1995) 1041-1044.
4. Coey J.M.D.: *New directions in permanent magnetism*. Proceedings of the Third International Symposium on Physics of Magnetic Materials (ISPMM'95) Seoul, Korea 1995.
5. Gao Y., Zhu J.H., Yang C.J., Park E.B.: *Thermomagnetic behaviors of Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B based nanocomposite magnets*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 186 (1998) 97-103.
6. Leonowicz M.: *Nowoczesne materiały magnetyczne*. Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 1996.
7. Ślusarek B.: *Dielektromagnesy dla maszyn elektrycznych malej mocy*. Rozprawa doktorska, Warszawa 1997.
8. Yang C.J., Park E.B., Choi S.D.: *Thermal Behaviors of Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B Based Nanocomposite Magnets*. Journal of Magnetism. Korean Magnetism Society. Vol. 3 No. 1.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Wróbel

Wpłynęło do Redakcji dnia 10 marca 2001 r.

Abstract

The biggest influence on the magnetic properties of nanocrystalline ribbons and powders has character of microstructure, between others – the grain size, volume of hard and soft magnetic phases and their distribution. Magnetic properties of ribbons and powders depend mainly on their chemical composition and parameters of their heat treatment.

Technology of dielectromagnets from nanocrystalline ribbon consists of the following processes:

- preparing the NdFeB alloy
- preparing the ribbon
- powdering of the ribbon
- heat treatment of the powder
- preparing the dielectromagnets by injection or compression molding.

In the researches alloy Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} prepared in the Research Institute of Industrial Science & Technology in Pohang was used. The ribbon was powdered to 200 – 250 μm grains size. Influences of the time of powdering, temperature and time of heat treatment on the magnetic properties of dielectromagnets have been established.

Table 1 shows the influence of powdering time on the magnetic properties of dielectromagnets. Table 2 shows the influence of temperature of powder annealing on magnetic properties of dielectromagnets. Table 3 shows influence of the time of powdering on the magnetic properties of dielectromagnets.

Initial results of the research on the NdFeB nanocrystalline dielectromagnets are presented in the paper. The enhanced remanence limit of $M_r/2$ was not been passed. Authors stated that the temperature and time of heat treatment was not optimal. Works on the optimisation of the process parameters are conducted in both Institutes. The results will be presented after the research is finished.