

Materiały magnetycznie twarde Nd-Fe-B

1. WPROWADZENIE

Materiały magnetyczne i magnesy trwałe są jedną z najważniejszych grup materiałów używanych w elektronice i elektrotechnice. Znajdują one zastosowanie zarówno w urządzeniach specjalnych i peryferiach komputerowych jak i w sprzęcie domowego użytku. W świetle aktualnych wymagań dotyczących miniaturyzacji urządzeń oraz budowy wysokoefektywnego sprzętu elektrotechnicznego i elektronicznego zrodziła się konieczność podwyższania własności materiałów magnetycznych.

W końcu ubiegłego wieku były w użyciu wyłącznie magnesy ze stali węglowej. Około 1890 roku nastąpił pewien postęp w wyniku zastosowania stali wolframowej. Jednak znaczące polepszenie własności uzyskano dopiero przez zastąpienie ok. 35% żelaza kobaltem. Ze względu na wysoką cenę kobaltu znaczenie technologiczne tej stali było jednak niewielkie. Poważne obniżenie kosztów z jednoczesnym polepszeniem własności przyniosło wprowadzenie stopów Alnico.

Kolejny etap rozwoju magnesów nastąpił dopiero wtedy, gdy uświadomiono sobie, że dla polepszenia koercji konieczne są duże wartości anizotropii magnetokrystalicznej. Stanowiło to punkt wyjścia do powstania ferrytów - materiałów o ogólnym wzorze $M(Fe_2O_3)_6$, gdzie M jest reprezentowane przez jeden lub więcej metali typu Ba, Sr, Pb oraz magnesów typu ziemia rzadka-metal. Do tej ostatniej grupy należą materiały typu $SmCo_5$ [1, 2], Sm_2Co_{17} [3] oraz Nd-Fe-B [4].

Obecnie w grupie magnesów trwałych są produkowane i stosowane materiały Alnico, twarde ferryty, magnesy ziemia rzadka-kobalt i ziemia rzadka-żelazo-bor.

Najnowszym materiałem magnetycznie twardym jest stop ziemia rzadka-żelazo-bor. W składzie swym nie zawiera on kobaltu, a z grupy ziem rzadkich są stosowane neodym i prazeodym, występujące w stosunkowo dużej ilości.

Znakomite własności tych magnesów jak również dostępność surowców pozwalają sądzić, że w stosunkowo krótkim czasie mogą one wyprzeć z wielu zastosowań magnesy samar-kobalt, Alnico, a nawet ferryty. W tabeli 1 zestawiono przeciętne własności poszczególnych typów magnesów w temperaturze otoczenia.

Tabela 1. Porównanie własności magnetycznych niektórych magnesów trwałych

Materiał	BH maks.	B _r	J ^H _c	B ^H _c
	kJ/m ³	T	kA/m	
Ferroxdure S _r Fe ₁₂ O ₁₉	28,5	0,39	275	265
Alnico	83,5	1,04		124
RES 190 SmCo ₅	154	0,89	1100	668
REC 26 Sm(Co, Fe, Cu, Zr) ₁₇	215	1,08	800	796
NEOMAX 35 Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈	279	1,22	995	891

2. CHARAKTERYSTYKA MAGNESÓW TYPU Nd-Fe-B

Podstawę własności magnetycznych stanowi związek Nd₂Fe₁₄B mający strukturę tetragonalną o parametrach sieci a₀=8,8 Å, c₀=12,03 Å [5] oraz pole anizotropii magnetokrystalicznej H_A=7,5 T, namagnesowanie nasycenia M=1,6 T [6] i temperaturę Curie T_c=595 K [7]. Materiały techniczne na magnesy są wielofazowe, przy czym związek Nd₂Fe₁₄B stanowi prawie 90% objętości magnesu. Stopy takie zawierają 14+20% at neodymu, ok. 1,3% at boru i resztę żelaza. Nadmiar neodymu, w stosunku do stechiometrii związku, konieczny jest z dwóch przyczyn. Pierwszą jest wytworzenie struktury wielofazowej o wymaganej morfologii, dla uzyskania dużej siły koercji. Drugą przyczynę stanowi konieczność kompensacji strat neodymu na skutek utleniania podczas procesu technologicznego. Najczęściej stosowanym obecnie materiałem jest stop o składzie Nd₁₅Fe₇₇B₈. Struktura magnesu składa się z następujących podstawowych faz:

- związek magnetyczny Nd₂Fe₁₄B - 85+90% objętości,
- związek paramagnetyczny NdFe₄B₄ - ok. 5% objętości,
- faza bogata w Nd - 10+15% objętości.

Związek Nd₂Fe₁₄B, dzięki dużej anizotropii magnetokrystalicznej, daje możliwość uzyskania dużej siły koercji, a także, z powodu wysokiego namagnesowania nasycenia - dużej remanencji. Wykorzystanie tych możliwości stanowi sztukę inżynierii materiałowej kształtowania mikrostruktury i własności materiału.

Gotowy magnes powinien składać się z ziarn związku $Nd_2Fe_{14}B$, o wielkości kilku do kilkunastu mikrometrów, zorientowanych osią łatwego namagnesowania w jednym kierunku. Powiązanie wielkości ziarna z siłą koercji polega na dążeniu do uzyskania ziarna monokrystalicznego, mającego jedną oś łatwego magnesowania i monodomenowego. Występowanie wielu ścian domenowych w obrębie jednego ziarna powoduje łatwe jego rozmagnesowanie na skutek ruchu ścian i zarodkowania domen odwrotnych. W ziarnach monodomenowych rozmagnesowanie odbywa się na skutek rotacji wektora namagnesowania w polu równemu polu anizotropii, w warunkach idealnych.

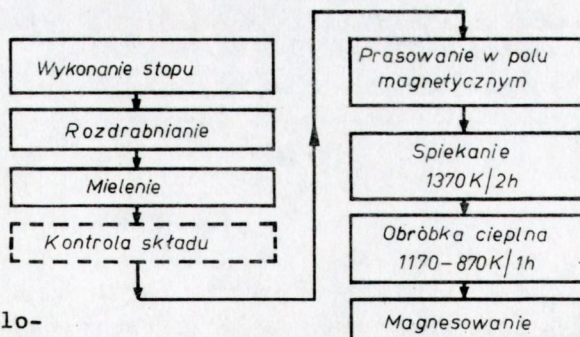
Z pozostałych składników faza bogata w neodym jest rozłożona na granicach ziarn stwarzających zapórę dla ruchu ścian domenowych. Obecność fazy $NdFe_4B_4$ jest niekorzystna i jej ilość powinna być ograniczona do minimum.

3. TECHNOLOGIA MAGNESÓW

Stosowane są obecnie na skalę techniczną równolegle dwie technologie. Pierwsza wykorzystuje metodę metalurgii proszków, druga polega na szybkim chłodzeniu ciekłego stopu przez jego natryskiwanie na wirujący metalowy bęben, a następnie dwustopniowym prasowaniu uzyskanej w ten sposób taśmy.

3.1. Metoda metalurgii proszków

Procedura stosowana przy produkcji magnesów typu Nd-Fe-B jest podobna do tej, jakiej używa się do wytwarzania ferrytów lub magnesów samar-kobalt. Poszczególne etapy obejmują: wytworzenie stopu, kruszenie go, mielenie do wielkości ziarna poniżej $10 \mu m$, prasowanie w polu magnetycznym, spiekanie przy ok. $1370 K$ i obróbkę cieplną w zakresie $1170+900 K$ (rys. 1).



Rys. 1. Schemat procesu technologicznego spiekanych magnesów typu Nd-Fe-B

Wszystkie etapy powinny być wykonywane w atmosferze ochronnej, co znacznie komplikuje cały proces.

Ostatnią czynnością jest magnesowanie i ewentualnie wykańczająca obróbka mechaniczna.

3.2. Metoda szybkiego chłodzenia

Uzyskiwanie materiału magnetycznego metodą szybkiego chłodzenia ze stanu ciekłego wykorzystuje możliwość wytworzenia tym sposobem drobnoziarnistej, wysokokoercyjnej struktury o ziarnach mniejszych od wielkości domen magnetycznych. Właściwie dobrana szybkość obrotowa bębna przy odlewaniu taśm pozwala uzyskać materiał wykazujący siły koercji przewyższające otrzymywane w metodzie metalurgii proszków. Początkowo rozdrobnione taśmy prasowano z żywicą tworząc izotropowe, wiązane magnesy o małej gęstości energii magnetycznej. Drogę ku anizotropowym magnesom o dużej energii otworzyło opracowanie metody dwustopniowego prasowania w temperaturze około 1000 K [8, 9]. W pierwszej operacji taśmy lub ich odcinki są prasowane w atmosferze ochronnej, w temperaturze 1000 K, pod dużym ciśnieniem, dla uzyskania litego materiału o dużej gęstości. Następnie wypraska taka podlega ponownemu prasowaniu, w takich samych warunkach, z tym wyjątkiem, że matryca ma średnicę większą niż wypraska, co powoduje redukcję grubości materiału i jego płynięcie prostopadle do kierunku prasowania. Jest to więc obróbka plastyczna na gorąco. Taśma poddawana dwustopniowemu prasowaniu powinna być wytworzona przy szybkości chłodzenia większej niż optymalna, aby w wyniku obróbki cieplnej podczas prasowania uzyskała strukturę odpowiadającą najwyższym własnościom.

Dążenie do omijania ograniczeń patentowych skłania do szukania nowych metod wytwarzania magnesów. Wśród nich najciekawszy wydaje się sposób polegający na długotrwałym, rzędu kilkudziesięciu godzin, mieleniu elementarnych proszków. Produktem tej operacji jest drobnodispersyjny twór złożony z wzajemnie ze sobą spojonych ziarenek żelaza i neodymu z wbudowanymi w nie cząstkami boru. Cechą tego materiału jest możliwość uzyskania, w stosunkowo niskich temperaturach rzędu 1000 K i czasie kilkunutowym, warunków dyfuzji zapewniających powstanie związku magnetycznego $Nd_2Fe_{14}B$ [10].

Zastosowanie procedury prasowania w wysokiej temperaturze, jak w przypadku metody z wykorzystaniem szybkiego chłodzenia, pozwala uzyskać dobrej jakości magnesy anizotropowe [11].

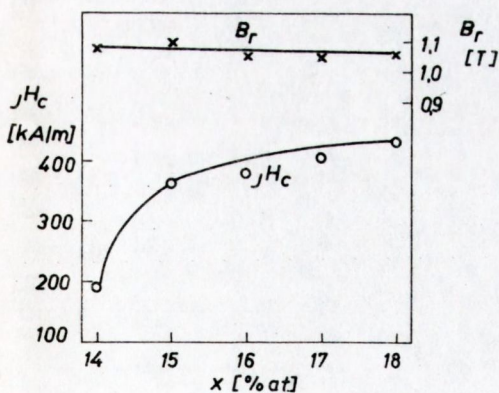
4. ROLA SKŁADU CHEMICZNEGO W KSZTAŁTOWANIU WŁASNOŚCI MAGNETYCZNYCH

Oprócz wielu parametrów wyróżniających magnesy Nd-Fe-B, jak np. duża siła koercji czy wysokie namagnesowanie nasycenia, nie są one pozabawione pewnych wad. Są nimi stosunkowo niska temperatura Curie

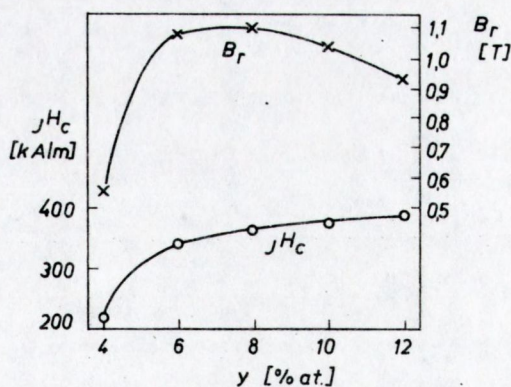
(590 K) i duże współczynniki temperaturowe remanencji i koercji. Polepszenie tych własności można uzyskać przez modyfikację składu chemicznego. Również proporcje samych składników podstawowych Nd, Fe i B mają wpływ na własności magnetyczne. Na rys. 2 przedstawiono wpływ stężenia neodymu w zakresie składów 14+18% at. Obserwuje się ciągły wzrost siły koercji związany z tworzeniem większej ilości fazy przejściowej, bogatej w Nd, stanowiącej element mikrostruktury, kotwiczący ruch ścian domenowych z jednego ziarna do drugiego. Jednocześnie wzrost ilości neodymu powoduje zmniejszenie ilości lub zanik niekorzystnej, paramagnetycznej fazy $NdFe_4B_4$. Polepszeniu koercji towarzyszy spadek remanencji.

Rys. 3 przedstawia zależność podstawowych parametrów magnetycznych od ilości boru. Przebiega ona podobnie jak w przypadku neodymu. Wzrost stężenia boru powoduje polepszenie koercji i spadek remanencji. Obniżenie zawartości boru poniżej 6% at. prowadzi do powstania wydzielań dodatkowej, miękkiej magnetycznie gazy Nd_2Fe_{17} i gwałtownego pogorszenia parametrów.

Modyfikacja własności przez wprowadzenie czwartego lub więcej składników ma na celu przede wszystkim poprawę temperatury Curie i współczynników temperaturowych. W tym zakresie są stosowane powszechnie dwa dodatkowe składniki: dysproz i kobalt. Dysproz w ilości 10+20% wprowadza się na miejsce neodymu, natomiast kobalt w takiej samej ilości na miejsce żelaza. Dodatek dysprozu lub innych ciężkich ziem rzadkich (Tb, Ho) zwiększa pole anizotropii magnetycznej oraz siłę koercji i przez to poprawia współczynniki temperaturowe i temperaturę Curie. Kobalt jest podstawowym dodatkiem podwyższającym temperaturę Curie. Na rys. 4 pokazano zmiany siły koercji i remanencji przy wprowadzaniu kobaltu, a w tabeli 2 jego wpływ na temperaturę Curie.



Rys. 2. Wpływ stężenia neodymu, x, na własności magnetyczne magnesów $Nd_xFe_{92-x}B_8$



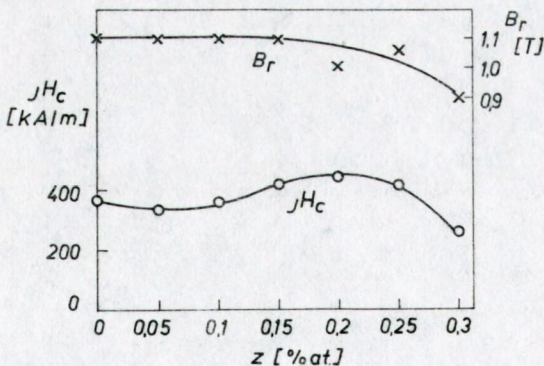
Rys. 3. Wpływ stężenia boru, y, na własności magnetyczne $Nd_{15}Fe_{85-y}B_y$

Tabela 2. Wpływ dodatku kobaltu na wartość temperatury Curie magnezów $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_{77}\text{B}_8$

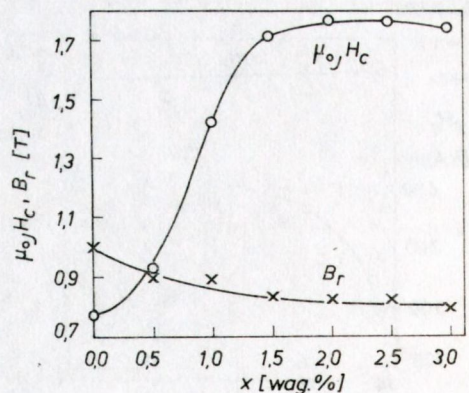
z [% at.]	Temperatura Curie [K]
0,00	586
0,05	638
0,10	671
0,15	718
0,20	747
0,25	790
0,30	820

Znaczne przekroczenie 20% at. Co prowadzi do spadku koercji i remanencji. Magnesy o najlepszych aktualnie współczynnikach temperaturowych mają skład $(\text{Nd}_{0,8}\text{Dy}_{0,2})(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,12}\text{B}_{0,08})_{5,5}$, a ich współczynniki temperaturowe wynoszą odpowiednio: remanencji $\alpha(B_r) = -0,068\%/K$ i koercji $\beta(jH_c) = -0,54\%/K$ [12].

Wprowadzenie aluminium powoduje znaczny wzrost siły koercji (rys. 5). Oprócz wymienionych już zmian dodatek aluminium prowadzi również do obniżenia temperatury Curie (rys. 6) oraz remanencji, na skutek zmiany struktury elektronowej związku $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Al})_{14}\text{B}$. Wzrost siły koercji jest związany z powstaniem dodatkowej fazy bogatej w Nd i Al, która gromadząc się na granicach ziarn związku $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Al})_{14}\text{B}$ stanowi element kotwiczący ruch ścian domenowych.

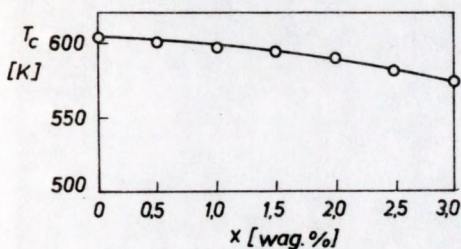


Rys. 4. Wpływ zawartości kobaltu, z, na własności magnetyczne magnezów $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z)_{77}\text{B}_8$



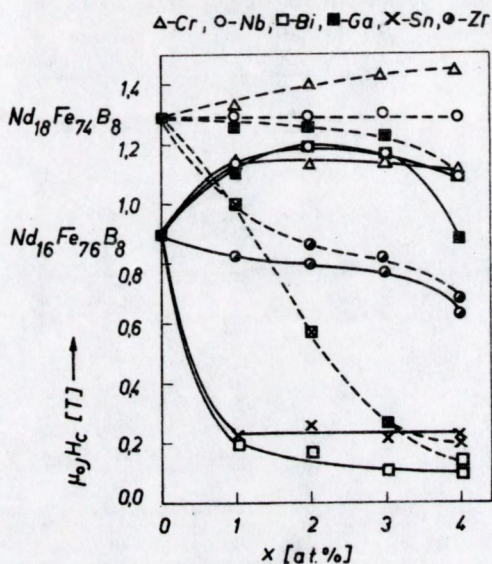
Rys. 5. Wpływ dodatku Al w postaci proszku na własności magnezów $[(\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1})_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8]_{100-x}\text{Al}_x$

Na rys. 7 pokazano wpływ częściowego zastąpienia żelaza przez Cr, Nb, Ga, Zr, Bi i Sn na własności magnetyczne w dwóch układach o różnym stężeniu neodymu. Przy większej zawartości neodymu (18% at.) tylko dodatek Cr wywołuje ciągły wzrost siły koercji, Nb nie powoduje żadnego efektu, a inne składniki prowadzą do obniżenia koercji. Dla układu zawierającego 16% at. Nd nie obserwuje się wzrostu siły koercji przy wprowadzeniu Nb, Ga i Cr z wyraźnym maksimum około 2% at. dodatkowego składnika. Dodatek Zr powoduje obniżenie koercji, chociaż już nie tak gwałtowne jak w przypadku 18% Nd. Można więc sądzić, że przy dalszym zmniejszaniu stężenia Nd nastąpi podwyższenie siły koercji, co było już sygnalizowane w literaturze [13, 14].



Rys. 6. Temperatura Curie magnesów $[(Nd_{0,9}Dy_{0,1})_{15}Fe_{77}B_8]_{100-x}Al_x$

Rys. 7. Siła koercji w funkcji x dla magnesów $Nd_{16}Fe_{76-x}M_xB_8$ (linia ciągła) oraz $Nd_{18}Fe_{74-x}M_xB_8$ (linia przerywana)



Jest powszechnie wiadomo, że wzrost zawartości neodymu w magnesach typu Nd-Fe-B powoduje podwyższenie koercji [4]. Dzieje się tak na skutek zwiększenia grubości niemagnetycznej, bogatej w Nd fazy przejściowej, która rozdziela twarde magnetycznie ziarna związku $Nd_2Fe_{14}B$, blokując ruch ścian domenowych z ziarna do ziarna. Zależność efektu wprowadzenia dodatkowych składników od ilości fazy przejściowej wskazuje, że wzrost siły koercji jest kontrolowany przez zjawiska na granicach ziarn, które są wzbogacane przez te dodatki. Świadczy o tym również fakt obniżania się stałej anizotropii magnetokrystalicznej związku $Nd_2Fe_{14-x}Cr_xB$ ze wzrostem wartości x [15].

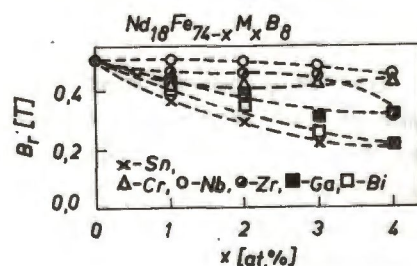
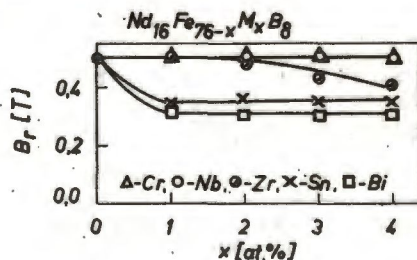
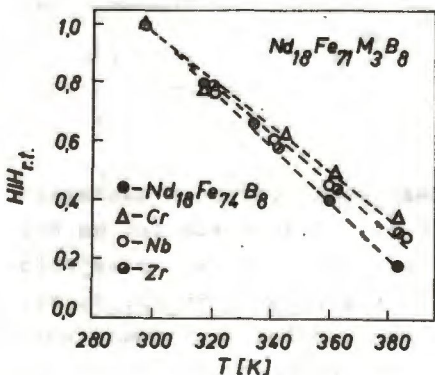
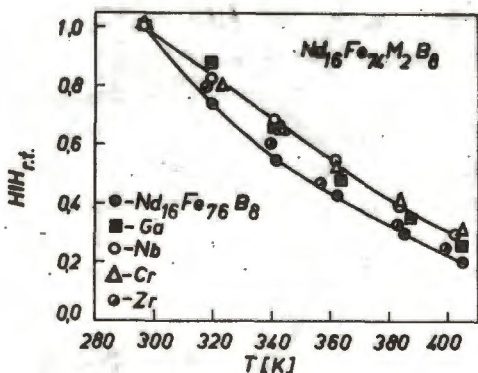
Dalszy wzrost ilości dodatku powoduje obniżenie siły koercji w wyniku powstania wydzielań miękkich magnetycznie faz, co jest demonstrowane przez uskok na krzywej odmagiesowania obserwowany dla niektórych

próbek z zawartością 4% at. M. Wydzielenia te w magnesach z Nb, Ti, Zr i Ga są określane przez niektórych autorów jako międzymetaliczny związek typu Nd_2M_{17} [13, 16].

Zależności temperaturowe siły koercji dla materiałów domieszkowanych Ga, Nb, Cr i Zr pokazano na rys. 8. Nie zaobserwowano znacznych różnic pomiędzy materiałem zawierającym 18 i 16% at. Nd. Próbkki domieszkowane wykazują nieznacznie lepsze charakterystyki temperaturowe, co w połączeniu z większą siłą koercji (Cr, Nb, Ga) jest zjawiskiem korzystnym.

Wpływ dodatków na remanencję tych izotropowych magnesów zależy zarówno od ilości Nd, jak i od rodzaju domieszki (rys. 9).

Dla układu $Nd_{16}Fe_{76-x}M_xB_8$ dodatek Cr i Nb do 4% nie powoduje zmiany remanencji. W przypadku układu $Nd_{18}Fe_{74-x}M_xB_8$ wszystkie dodatkowe elementy powodują obniżenie remanencji.



Rys. 8. Zredukowana wartość koercji, $H/H_{r.t.}$, w funkcji temperatury dla różnych dodatków i zawartości neodymu

Rys. 9. Remanencja, B_r , w funkcji x dla izotropowych magnesów $Nd_{16}Fe_{76-x}M_xB_8$ i $Nd_{18}Fe_{74-x}M_xB_8$

5. ZASTOSOWANIA MAGNESÓW

Główne działy zastosowań magnesów z ziem rzadkich przedstawiono w tabeli 3. Materiały te stanowią podstawę budowy silników elektrycznych, począwszy od miniaturowych, o mocy kilku μW , stosowanych do zegarków, do dużych, przemysłowych, o mocy powyżej 100 kW. Przykładem generatorów produkowanych masowo są prądnice samochodowe i rowerowe. Dużą część stanowią zastosowania w telekomunikacji. Pozostałe udziały są podzielone równo pomiędzy urządzenia magnetomechaniczne i akustyczne. Zastosowania różne, to np. soczewki magnetyczne, części urządzeń pomiarowych, jak np. spektrometrów masowych. Rozpatrując możliwości dalszego rozwoju materiałów magnetycznie twardych należy spodziewać się, że ferryty, ze względu na konkurencyjną cenę, zachowują swoją wysoką pozycję na rynku.

Tabela 3. Podstawowe obszary zastosowań magnesów trwałych

Silniki i generatory	Telekomunikacja i informatyka. Urządzenia pomiarowe i kontrolne	Urządzenia akustyczne	Zastosowania magnetomechaniczne
Silniki prądu stałego Silniki krokowe Silniki asynchroniczne	przełączniki sensory falowody	głośniki słuchawki mikrofony	uchwyty sprzęgła łożyska, separatory magnetyczne

Ekspansja magnesów Nd-Fe-B może być tu spowodowana jedynie koniecznością miniaturyzacji, zmniejszenia objętości i masy urządzenia. Nastąpi natomiast wypieranie z rynku magnesów Sm-Co i Alnico, szczególnie w zastosowaniu do silników, gdzie dużą rolę odgrywa objętość i masa urządzenia. Należy tu brać pod uwagę silniki krokowe, synchroniczne z wirnikami z magnesów trwałych oraz bezszczotkowe silniki prądu stałego. Magnesy typu Alnico i Nd-Fe-B są stosunkowo odporne na działanie efektów odmagnesowujących. Ponieważ jednak gęstość strumienia magnetycznego w magnesach Nd-Fe-B jest około 50% większa, stąd również moment silnika jest o tyle procent większy. Oznacza to poprawę dynamiki silnika. Również istotne znaczenie ma zastosowanie silniejszych magnesów w silnikach zasilanych bateryjnie, gdzie niewielki prąd pobierany przez układ znacznie poprawia żywotność źródła prądu.

Materiał przygotowano w ramach CPBR 2.4.

LITERATURA

1. Strnat K., Hoffer G., Olson J., Ostertag W., Becher J.J., J. Appl. Phys., 38 (1967), 1001
2. Buschow K. H. J., Van Diepen A. M., de Wijn H. W., Solid State Comm., 15 (1974), 903
3. Mischra R. K., J. Magn. Magn. Mater., 54, 57 (1986), 450
4. Sagawa M., Fujimura S., Togawa M., Matsuura Y., J. Appl. Phys., 55 (1984), 2083
5. Croat J. J., IEEE Trans. Magn., MAG-18 (1982), 1442
6. Herbst J. F., Croat J. J., Pinkerton F. E., Yelon W. B., Phys. Rev. B. 29 (1984), 4176
7. Strnat K., Hoffer G., Ray A. E., IEEE Trans. Magn. MAG-2 (1966), 489
8. Lee R. W., Appl. Phys. Lett., 46 (1985), 790
9. Lee R. W., Brewer E. G., Schafel N. A., IEEE Trans. Magn., MAG-21 (1985), 1958
10. Stadelmaier H. H., ElMasry N. A., Stallard S. R., J. Appl. Phys., 57 (1985), 4149
11. Heisz S. - prywatna informacja
12. Xiao Y. et al., Poster BC-05, (1987), INTERMAG, będzie opublikowane w MRC Proceedings
13. Xiao Y., Strnat K. J., Mildrum H. F., Ray A. E., Proc. IX-th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Application, Bad Soden (1987), 467
14. Yoneyama T., Kohmoto O., Yajima K., ibid 495
15. Kowalczyk A., Wrzeciono A., Jurczyk M., Acta Mag. Supl. 87 (1987), 189
16. Tsutai A., Sahai I., Misoguchi T., Inomata K., Appl. Phys. Lett. 51 (1987), 1043

(Tekst dostarczony 1988.03.15)