

TRAJNI MAGNETI Sm (Co, Fe, Cu, Zr) 7, 5

Spomenka Beseničar

Ključne besede: trajni magneti, magneti SmCo, magneti redkih zemelj, kovinski magneti, trdomagnetni materiali, magnetne lastnosti, tehnologija, laboratorijske raziskave

POVZETEK: Razvili smo postopek priprave trajnih kovinskih magnetov na osnovi zlitin redke zemlje in elementov prehoda z magnetnimi lastnostmi, ki so primerljive z lastnostmi vzorcev tujih proizvajalcev. Dosegli smo energijski produkt 198 kJ/m^3 .

PERMANENT MAGNETS Sm (Co, Fe, Cu, Zr) 7,5

Key Words : permanent magnets, SmCo magnets, rare earth magnets, magnetic alloys, hard magnetic alloys, magnetic properties, technology, laboratory researches

ABSTRACT: The preparation method for permanent magnets on the base of cobalt and transition elements was developed. The magnetic properties of the samples which were prepared on the laboratory scale, were in the range of the magnetic properties of the samples of foreign producers. The energy density product was 198 kJ/m^3 .

1. UVOD

Ko so se pred več kot dvajsetimi leti v svetu pojavili novi magnetni materiali na osnovi intermetalne zlitine Sm in Co, so v zelo kratkem času nadomestili klasične magnetne na številnih področjih uporabe. Njihove odlične magnetne lastnosti so omogočale miniaturizacijo v elektroniki, računalništvu, akustiki, aeronavtiki, industriji električnih motorjev, katerih teža je zelo pomembna predvsem v moderni avtomobilski industriji ter povsod tam, kjer se uporabljajo trajni magneti.

Tako imenovani prvi generaciji miniaturnih magnetov na osnovi zlitin samarija in kobalta, ki so zaradi vsebovanega kobalta strateškega pomena in je njihova cena visoka, je sledila pred nekaj leti nova, druga generacija trajno magnetnih materialov na osnovi zlitin redkih zemelj in elementov prehoda. Od teh materialov so glede na svoje lastnosti najpomembnejši magneti Nd-Fe-B, ki pa imajo v primerjavi s Sm-Co magneti to slabo lastnost, da je njihova Curiejeva temperatura dosti nižja ($\sim 300^\circ\text{C}$), in da so korozijsko manj odporni. Kljub višji ceni zato za določene vrste aplikacij ostajajo Sm-Co magneti še vedno nenadomestljivi.

Odlične magnetne lastnosti, predvsem visoka koercitivna sila H_{cl} SmCo₅ magnetov, so posledica visokega anizotropijskega polja; $H_a \sim 28.000 \text{ kA/m}$ (350 kOe). Vendar pa mikrostruktura teh magnetov preprečuje, da bi bilo mogoče praktično doseči koercitivno silo, ki bi bila višja kot ena desetina teoretične vrednosti.

Danes je v glavnem znana pomembnost prisotnosti drugih faz (na primer Sm₂Co₁₇, Sm₂Co₇), precipitatom ter defektov v strukturi, ki vplivajo na končne vrednosti H_{cl} . Mehanizem tega vpliva je podrobno opisan v literaturi (1).

Višje vrednosti nasičene magnetizacije Sm₂Co₁₇ zlitine v primerjavi s SmCo₅ zlitino: $4 \pi M_s$ za Sm₂Co₁₇ je \sim

$1,28 \text{ T}$ (12,8 kG) in $4 \pi M_s$ za SmCo₅ je $\sim 1,12 \text{ T}$ (11,2 kG), so vzpodbudile številne raziskovalce k iskanju možnosti uporabe Sm₂Co₁₇ magnetov kot še kvalitetnejših trajno magnetnih materialov. Vendar pa je anizotropijsko polje Sm₂Co₁₇ zlitine dosti nižje kot pri SmCo₅ magnetih $H_a \sim 6400 \text{ kA/m}$ (80 kOe). Kasneje so različni avtorji ugotovili, da je mogoče notranje magnetne lastnosti Sm₂Co₁₇ zlitine izboljšati z delno zamenjavo Co z različnimi elementi Mn, Ti, Zr(2) ali Fe, Cr (3,4). Kombinacija nestehiometrične zlitine (SmCo_{7,5}), kjer je Co delno substituiran z Fe (zvišanje nasičene magnetizacije M_s), Zr (zvišanje anizotropijskega polja H_a) ter Cu in večstopenjske termične obdelave (5), je pripeljala do večfaznega materiala z magnetnimi lastnostmi, ki prekašajo lastnosti SmCo₅ zlitine. Pri teh, s precipitacijo utrjevanih 17:2 trajnih magnetih določa koercitivno silo pripenjanje domenskih sten na 5:1 fazi, ki prepleta osnovno fazo in ji daje celično strukturo (6). To je v skladu tudi z bolj teoretičnim modelom, ki ga je razvil D. I. Paul (7) in ki kaže, da povečano razmerje A_2K_2/A_1K_1 povečuje koercitivnost. ($A_1, A_2 \dots$ je izmenjalna energija med glavno, matrično fazo in defektno fazo; K_1, K_2 pa sta anizotropiji rešetke glavne faze in defektne faze). Magnetni Co-RZ utrjevani s precipitacijo („precipitation hardened“) so tehnično izredno zanimivi, saj je mogoče z njimi doseči energijske produkte celo več kot 240 kJ/m^3 (30 MGoe). Sintrani magneti s sestavo Sm(Co, Fe, Cu, M)_z, kjer je $M = \text{Zr, Ti, Hf}$ in $6 < z < 8$ imajo višjo nasičeno magnetizacijo in zato višji energijski produkt kot SmCo₅ magneti, vendar pa je njihova koercitivna sila nižja in to omejuje nadaljnje zviševanje energijskega produkta.

Namen našega dela je bil najprej s preliminarnim študijem ugotoviti optimalno sestavo osnovne zlitine, ki bi omogočala doseganje čim boljših magnetnih lastnosti in razviti postopek izdelave trajnih magnetov SmCo 2/17.

Za doseganje visoke vrednosti koercitivne sile je potrebno poleg ustrezno izbrane sestave predvsem ugotoviti postopek termične obdelave, ki omogoča doseganje ustrezne mikrostrukture in posredno dobrih magnetnih lastnosti (13).

2. EKSPERIMENTALNO DELO

Izhajali smo iz dveh surovin različnih proizvajalcev (Th. Goldschmidt AG in Ferrolegeringar). Območje sestave, s katero je mogoče doseči optimalne magnetne lastnosti je zelo ozko in je torej treba eksperimentalno ugotoviti količino potrebnih izhodnih komponent. Kot pri SmCo_5 magnetih je tudi tu treba upoštevati odparevanje Sm med sintranjem (8,9). Prav tako je tudi v tem primeru pomembna čista atmosfera, v kateri poteka delo s prahom, občutljivim na kisik in vlago. Zato je najustreznejši način eksperimentalno ugotoviti sestavo, ki je prilagojena pogojem dela in, s katero je mogoče doseči optimalne magnetne lastnosti sintranih magnetov. Sestava in fizikalne lastnosti uporabljenih izhodnih zlitin so navedene v tabeli I. Osnovno sestavo smo izbirali delno na podlagi analize tujega vzorca Namiki ter literarnih podatkov in na osnovi preliminarnih eksperimentov.

(ut. %)	Goldschmidt AG		Ferrolegeringar
	Zlitina 1	Zlitina 2	
RZ	25,0	30,2	
Sm	23,5	30,0	25,8
Co	48,8	43,8	50,6
Fe	18,0	17,8	14,8
Cu	5,1	5,0	5,8
Zr	3,0	2,9	2,5
Al	<0,01	0,01	
Ca	0,04	0,04	
Mg	<0,01	<0,01	
O	0,16	0,21	0,04
C	0,044	0,09	0,005
$d_{\text{fSS}} (\mu\text{m})$	23	19,0	

Izhodne prahove smo v zaščitnem mediju cikloheksana (predhodno dodatno sušenega preko molekularnih sit) mleli v widia vibracijskem mlinu in attritor mlinu različne čase, da smo dosegli poprečno velikost delcev okrog 4 μm (po Fisherju). Nobeden od obeh načinov mletja za sedaj še ni optimalen. Pri vibracijskem mletju je porazdelitev velikosti delcev izhodnega mletega prahu široka (slika 1) in je kot posledica tega široka tudi porazdelitev velikosti zrn v sintranih vzorcih (slika 3), pri standardnem attritor mlinu pa prah ostaja po obodu mlevne posode in se prav tako neenakomerno melje ter je porazdelitev velikosti delcev široka. Sušenje prahu po mletju je potekalo tako kot pri delu s SmCo_5 prahom v suhi komori sušenega Ar (preko sušilnih sredstev). Prav tako tudi shranjevanje prahu (oz. priprava prahu za usmerjanje) v posodice iz silikonskega kavčuka. Po še dodatni zaščiti zaprtih posodic smo prahove usmerjali v impulznem

magnetnem polju (10) jakosti približno 4000 kA/m; to je najvišje polje, ki ga je v našem laboratoriju mogoče doseči, medtem ko je za optimalno usmeritev delcev potrebno polje jakosti približno 6000 kA/m (14) in jih nato izostatsko stiskali v komori za izostatsko stiskanje s pritiskom 600 MPa. Po stiskanju smo vzorce vzeli iz posodic v zaščitni atmosferi v suhi komori ter jih znova magnetili. Sintranje in termična obdelava sta potekali v vakuumski peči (11) v visokem vakuumu ali atmosferi He (4.9). Temperature sintranja so bile v intervalu med 1200 in 1220°C, termična obdelava pa je potekala po stopnjah na različnih temperaturah v intervalu med 900 in 400°C različne čase in se je končala s kaljenjem vzorcev s temperature popuščanja. Vzorce smo karakterizirali s magnetnimi meritvami (Permagraph dr. Steingroever Magnet - Physik GmbH) in opazovanjem mikrostruktur na optičnem mikroskopu, ki smo jih analizirali z merjenjem stereoloških parametrov (12) z aparaturo MOP Kontrol.

3. REZULTATI IN DISKUSIJA

V tabeli II. so navedene magnetne lastnosti nekaterih vzorcev različnih sestav, s katerimi smo v laboratoriju dosegli najboljše rezultate v primerjavi z lastnostmi vzorcev tujega proizvajalca (Namiki) ter vrednostmi, ki jih navaja prospekt (Namiki).

Vzorec	Br (mT)	H_{cl}^- (kA/m)	H_cB (kA/m)	$(BH)_{\text{max}}$ (kJ/m^3)
Namiki	1050	889	698	210
Zahteve po prospektu (15)	980-1050	555-1115	480-755	192-216
A	940	975	500	133
B	1080	815	605	198
C	975	1180	615	147

Diagram na sliki 2 prikazuje razmagnetilno krivuljo vzorca B, njegova mikrostruktura s pripadajočim histogramom pa je prikazana na sliki 3. Razmagnetilna krivulja, oz. njena oblika kaže na to, da je usmerjanje delcev prahu pri pripravi vzorcev še nepopolno. V primeru, ko so delci „idealno“ usmerjeni se oblika histerezne zanke približuje pravokotni obliki in se energijski produkt bistveno poveča. Z višjo jakostjo polja pri usmerjanju delcev izhodnega prahu bi bilo mogoče izboljšati tudi remanentno magnetizacijo. Prav tako tudi ni optimizirana mikrostruktura sintrane vzorca. Porazdelitev velikosti zrn je široka, to pa poleg termične obdelave vzorcev po sintranju tudi vpliva na vrednosti koercitivne sile.

Magnetne lastnosti, dosežene pri vzorcih, pripravljenih po opisanem postopku, so sicer že v okviru magnetnih lastnosti, ki jih v svojih prospektih navajajo tuji proizvajalci, vendar bi jih bilo mogoče še izboljšati, če bi imeli možnosti magnetizacije izhodnih prahov z višjim poljem in pa z optimizacijo pogojev mletja ter s tem izboljšavo kvalitete izhodnih prahov, tako da bi dosegli enakomernjšo mikrostrukturo.

4. SKLEPI

S preliminarno študijo in eksperimentalnim delom smo v laboratoriju pripravili vzorce Sm₂Co₁₇ magnetov, katerih lastnosti so že v okviru lastnosti komercialnih vzorcev. Dosežen je bil energijski produkt 198 kJ/m³. Oblika histerezne zanke, oziroma njen del v drugem kvadrantu ter mikrostruktura sintranih vzorcev pa kažeta še na določene pomanjkljivosti v postopku priprave.

To je neoptimiziran postopek mletja in prenizko magnetno polje pri magnetizaciji prahov in sintranih vzorcev.

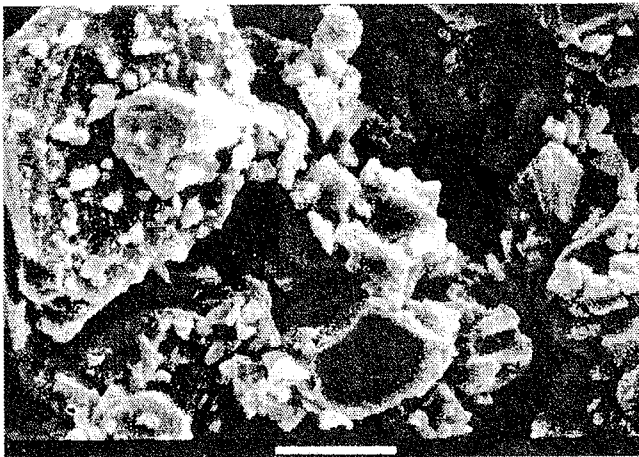
5. LITERATURA

1. H. Kronmuller, Proc. of 2nd Int. Symp. on Magn. Anisotropy, La Jolla (1978)
2. V. Kavecansky, L. Jahn, Phys. Stat. Sol. (a), 60, (1980) K 21
3. M. V. Satyanarayana, W. E. Wallace, R. S. Craig, J. Appl. Phys. 50, 3, (1979), 2324
4. R. W. Lee, J. Appl. Phys. 52, 3, (1981), 2549
5. R. L. Bergner et al., J. Appl. Phys., 50, (1979), 2352

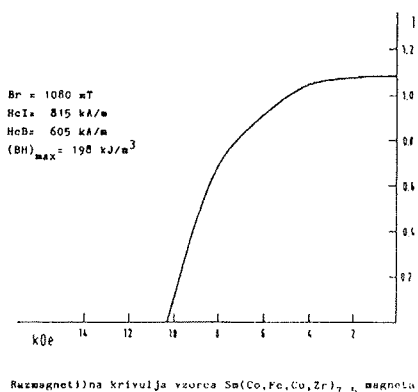
6. H. Kronmuller, Proc. of Symp. on Magn. Anisotropy, Baden (1982)
7. D. I. Paul, J. Appl. Phys., 53, (1982), 2362
8. S. Beseničar, J. Holc, D. Kolar, Proc. of 7th Inter. Powder Met. Conf., Pardubice (1987), 97
9. S. Beseničar, J. Holc, Zbornik referatov VIII. Jug. posv. o mod. anorganskih mat., ETAN Split, 1984, VII. 167
10. S. Beseničar, J. Holc, D. Fefer, Zbornik referatov SSES, SD '84, Ljubljana, (1984), 141
11. J. Holc, S. Beseničar, M. Černila, D. Sušnik, Vakuumski peči, 1987, tehnična izboljšava
12. E. E. Underwood, Quantitative Stereology, Addison Wesley Reading Ma, 1970
13. J. Fidler, R. Grossinger, H. Kirchmayr, P. Skalicky, United States Army, European Research Office of the U. S. Army, London, England, C. N. D. 37-82-C-0050, May 1983
14. Informacije proizvajalca izhodne zlitine Th. Goldschmidt AG.
15. Prospekt Namiki (Japonska firma)

*mag. Spomenka Beseničar, dipl. ing.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana*

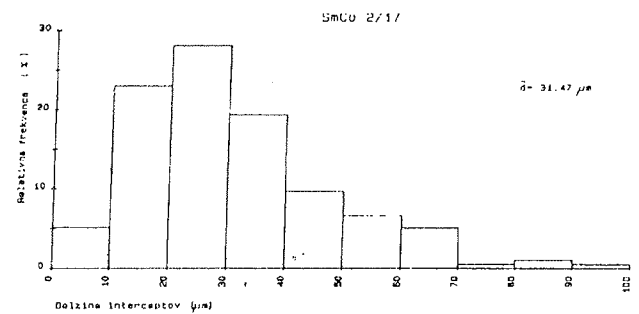
Prispelo: 16.05.1989 Sprejeto: 06.06.1989



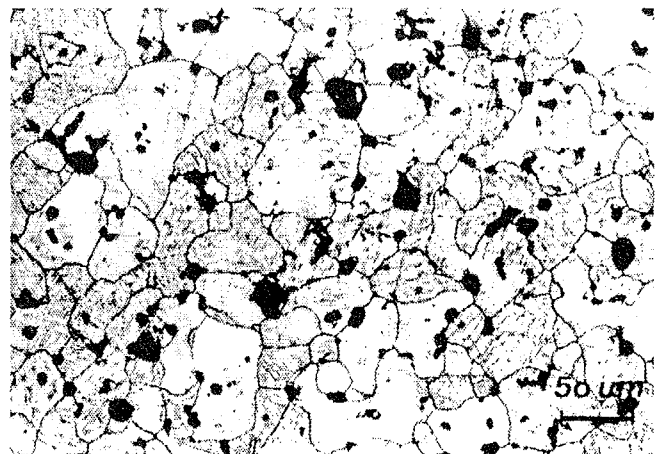
Slika 1: SEM posnetek prahu mletega v vidia vibracijskem mlinu



Slika 2: Razmagnetilna krivulja vzorca Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_{7,5} magneta (B)



Slika 3: Dolžina interceptov (μm)



Slika 4: Mikrostruktura (povečava 180 X) in pripadajoč histogram vzorca B.