

SINTRANI TRAJNI NdFeB MAGNETI

Janez Holc, Boris Saje in Spomenka Beseničar

KLJUČNE BESEDE: trajni magneti, magneti NdFeB, sintrani magneti, magneti redkih zemelj, magnetne zlitine, magnetne lastnosti, tehnologija, sintranje

POVZETEK: S taljenjem osnovnih komponent smo pripravili osnovno zlitino za izdelavo trajnih magnetov NdFeB. Iz nje so bili po postopku prašne metalurgije pripravljeni magneti.

SINTERED PERMANENT NdFeB MAGNETS

KEY WORDS: permanent magnets, NdFeB magnets, sintered magnets, rare earth magnets, magnetic alloys, magnetic properties, manufacturing process, sintering

ABSTRACT: Basic alloy for permanent magnets NdFeB was prepared by arc melting of elementary components. Sintered magnets using this alloy were prepared with powder metallurgy methods.

1. UVOD

Leta 1984 so se pojavile prve publikacije in patenti o odkritju nove trdomagnetne faze v sistemu Fe-Nd-B (1). Intermetalna spojina $Nd_2Fe_{14}B$, ki so jo odkrili v tem sistemu, kot zglada precej slučajno, ima v primerjavi s spojinami v sistemu Sm-Co večjo remanentno magnetizacijo, kar je za uporabo trajnih magnetov poleg visoke koercitivne sile bistvenega pomena. Imajo pa ti magneti še nekaj prednosti pred generacijo Sm-Co magnetov to so: v zlitini se ne pojavlja kobalt, ki postaja na svetovnem tržišču strateški material, zato je drag in samarij je nadomeščen z neodimom, ki ga je v večini mineralov, iz katerih pridobivajo redke zemlje skoraj 10 x več kot samarija.

Magneti, izdelani iz teh zlitin so lažji kot Sm-Co magneti hkrati pa imajo še večjo mehansko trdnost. Tej množici dobrih lastnosti pa moramo dodati še nekaj slabosti; to sta predvsem slaba temperaturna in korozijska obstojnost. Zaradi teh značilnosti te magnetne uporabljajo v sklopih, kjer je potrebna miniaturizacija, napovedujejo pa, da se bo uporaba teh magnetov razširila tudi npr. na področja avtomobilske tehnike in strojev za domačo uporabo. Kot primer navajamo General Motors, ki je razvil motor za Sunraycer, to je vozilo, ki uporablja kot izvor sončno energijo (2). Motor z močjo dveh konjskih moči je težak samo 3,7 kg, izdelan je iz sintranih Magnaquench (op) *segmentov in ima izkoristek 92 % v primerjavi s klasičnimi elektromotorji, ki imajo izkoristek od 75 - 85 %.

Trendi razvoja NdFeB magnetov gredo v smer odpravljanja slabosti, ki so predvsem nizke Curiejeve temperature in veliki temperaturni koeficienti remanentne magnetizacije in koercitivne poljske jakosti. Trdomagnetna spojina $Nd_2Fe_{14}B$ ima relativno nizko Curiejevo temperaturo, ki je okoli 300°C. Zato zlitini dodajajo elemente, ki nadomestijo Fe v večini primerov Co, dodajajo pa tudi Ni, Si in Ga (3,4). Druga skupina elementov, ki imajo atomski radij večji kot Fe zmanjšujejo Curiejevo temperaturo, toda povečujejo koercitivno poljsko jakost. Ti dodatki so Al, Cr, Mn in drugi (4). Najboljši način za izboljšanje magnetnih lastnosti sintranih magnetov NdFeB pa je kombinirano dodajanje legirnih elementov. K osnovni sestavi, ki je v večini primerov $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (1) dodajajo Al, Nb, Mo, Zr, Ga in Dy (4). Vsi ti dodatki bistveno povečajo koercitivno poljsko jakost, če ima osnovna zlitina polarizacijsko koercitivno poljsko jakost okoli 800 kA/m se s temi dodatki poveča na 1500 - 2000 kA/m. Namen našega dela je bil pripraviti osnovno zlitino, ki bi ustrezala za izdelavo sintranih magnetov, razviti postopek izdelave magnetov ter raziskati vpliv nekaterih parametrov priprave na končne magnetne lastnosti.

2. POSTOPEK IZDELAVE ZLITINE IN SINTRANIH MAGNETOV

Za pripravo zlitine smo uporabili predzlitine FeDy, FeNd in FeB ter Fe proizvajalca Treibacher Chemische Werke AG iz Avstrije. Zatehtano količino komponent smo pretalili v elektro obločni peči v atmosferi prečiščenega

* Magnaquench je komercialno ime za magnetne NdFeB, ki jih proizvaja firma General Motors

argona (5). Po taljenju smo pretaljene kose zlitine zdrobili na manjše kose, tako da so ustrezali za nadaljnje mletje. Uporabljali smo tudi komercialni prah zlitine NdFeB proizvajalca Goldschmidta iz ZRN. Kemijska sestava obeh zlitin je podana v tabeli I. Iz tabele je razvidno, da sta sestavi obeh zlitin precej podobni. Vsebnost kisika v izdelani zlitini je povprečje med sredino in robom ingota, sredina je vsebovala okoli 0,1 ut. % kisika rob pa 0,8 ut. % kisika.

Tabela I: Kemijska sestava zlitin NdFeB.		
Element	Komercialna zlitina (ut.%)	Izdelana zlitina (ut.%)
Nd	30,6	31,0
Dy	3,0	3,1
B	1,2	1,3
Fe	64,2	64,6
O	0,3	0,5

Zlitine NdFeB, posebno če so v prahasti obliki, so zelo občutljive na kisik in vlago. Zmlet prah pa je celo piroforen tako, da je pri delu s temi prahi potrebna maksimalna pazljivost. Delo s prahi je zato potekalo v posebnih, za to izdelanih suhih komorah napolnjenih s čistim argonom (6).

Prahe smo mleli v krogelnem in attritorskem mlinu do povprečne velikosti po Fisherju okoli 3 mikrometre, kot mlevni medij pa smo uporabljali očiščen heksan. Posušeni prah smo usmerili v impulznem magnetnem polju 5 T in ga izostatsko stisnili s pritiskom 500 MPa.

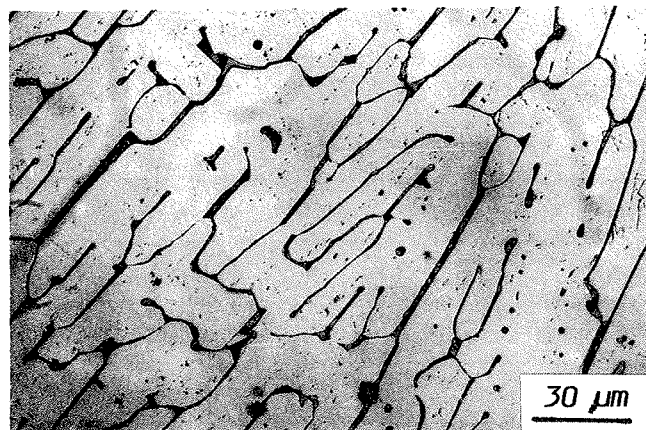
Vzorci smo sintrali in toplotno obdelali v vakuumski peči (7). Temperatura sintranja je bila od 1050 do 1100 °C eno uro, toplotna obdelava pa v območju od 600 do 950 °C, različno dolgi časi. Po toplotni obdelavi smo vzorce zakalili.

Sintrane in popuščene vzorce magnetov smo karakterizirali z meritvami gostote, magnetnih lastnosti pri sobni in povišani temperaturi, kemijsko analizo, vsebnostjo kisika in metalografijo.

3. REZULTATI IN DISKUSIJA

Na sliki 1 je mikrostruktura vzorca zlitine NdFeB, staljene v elektro obločni peči. Usmerjena zrna magnetne faze Nd₂Fe₁₄B (T1) kažejo, da poteka strjevanje po taljenju zelo hitro. V podolgovatih zrnih magnetne faze so dendriti α -Fe, ki nastanejo med neravnotežnim strjevanjem taline, na mejah med zrnji pa se nahaja mehko magnetna faza NdFe₄B₄ (8).

Sestava zlitine, ki ustreza za pripravo sintranih magnetov ni enaka sestavi trdomagnetne faze T1, ampak se v tej zlitini nahaja višek redkih zemelj in bora; ta sestava je Nd₁₅Fe₇₇B₈ (1). Pribitek redkih zemelj in bora je dodan zato, da poteka sintranje v prisotnosti tekoče faze (1), hkrati pa se kompenzirajo izgube elementov redkih zemelj zaradi oksidacije zlitine med pripravo prahu in sintranjem. V primeru ko sestava zlitine postane siromašnejša na elementih redkih zemelj se sestava zlitine pomakne v območje obstojnosti α -Fe (8), ki pa kot mehkomagnetni vključek predstavlja center za pripenjanje domen z nasprotno magnetizacijo in se zato magnet že ob najmanjšem zunanem polju razmagnetni.

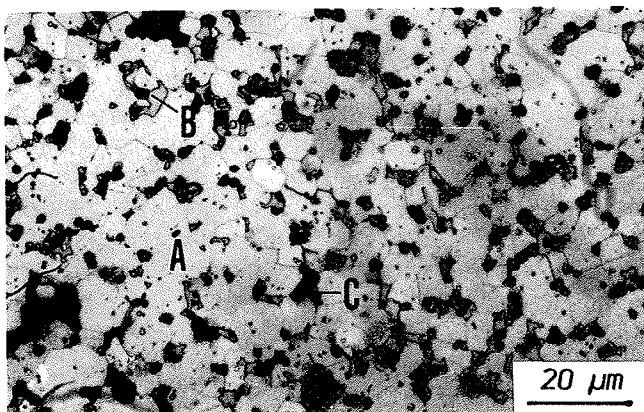


Slika 1: Mikrostruktura taljenega vzorca NdFeB zlitine

Poseben problem pri pripravi sintranih magnetov NdFeB predstavlja mletje. Zlitina ima za mletje dve slabi lastnosti, to sta velika občutljivost na oksidacijo in kovnost zaradi prisotnega elementarnega Nd. Za mletje se uporablja attritorski ali jet mlin, kot medij za mletje pa brezvodne organske spojine (heksan, cikloheksan itd.). Mi smo uporabljali krogelni mlin zato so se časi potrebni za doseganje potrebne povprečne velikosti zrn gibali tja do 24 ur, kar je za tehnološko uporabo predolg čas. Attritorski mlin zmelje prah NdFeB zlitine do ustrezne velikosti že v pol ure ali celo manj, hkrati pa je tudi porazdelitev velikosti delcev ožja. Tovrstni mlin smo uporabljali za mletje komercialne zlitine NdFeB firme Goldschmidt.

Najnovejši postopek priprave prahu NdFeB zlitin je hidriranje osnovne zlitine po taljenju (9). Ker ima hidrid večji molski volumen kot osnovna zlitina, kosi zlitine sami razpadejo na manjše kose. Zaradi notranjih razpok v zlitini je prah zelo krhek, zato ga je lahko zmleti do ustrezne velikosti delcev v attritorskem ali jet mlinu. V našem laboratoriju so že v teku uvodni poskusi hidriranja zlitine NdFeB ter mletja hidrirane zlitine v attritorskem mlinu.

Gostota izostatsko stisnjenih vzorcev iz komercialne in izdelane zlitine NdFeB je bila okoli 5,4 g/cm³, po sintranju pri 1080 °C eno uro pa je 7,3 do 7,4 g/cm³, kar ustreza skoraj 99 % teoretični gostoti. Gostote po sintranju so malo odvisne od temperature sintranja v območju od 1060 do 1100 °C. Mikrostruktura sintranega vzorca



Slika 2: Mikrostruktura sintranega vzorca NdFeB magneta (1080° C 1 uro) pripravljenega iz prahu IJS. (A - trdomagnetna faza Nd₂Fe₁₄B, B - NdFe₄B₄ faza , C - pore)

Po sintranju smo magnetne termično obdelali. V tabeli II so podane magnetne lastnosti magnetov pripravljenih iz komercialne in izdelane zlitine, ki smo jih sintrali, nekatere pa še toplotno obdelali.

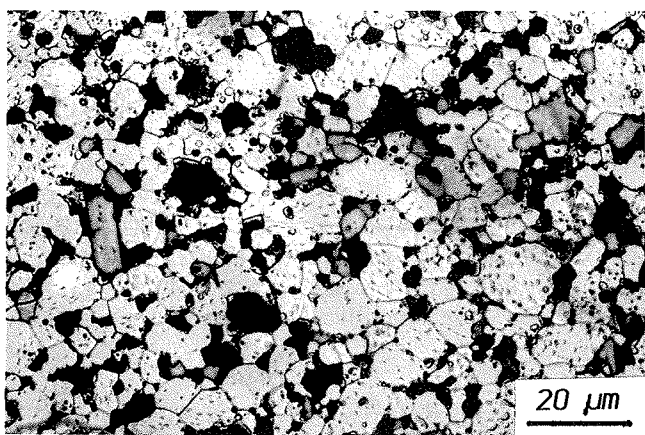
Magneti, izdelani iz komercialnega prahu, imajo višjo remanentno magnetizacijo kot magneti izdelani iz domačega prahu. To je posledica večje količine oksidov v izhodnem prahu. Ti oksidi razredčujejo trdomagnetno fazo T1 in zmanjšujejo remanentno magnetizacijo. Po toplotni obdelavi sintranih NdFeB magnetov se poveča koercitivna poljska jakost.

Komercialno izdelani magneti iz prahu take sestave imajo remanentno magnetizacijo v mejah od 1050 do 1250 mT, polarizacijsko koercitivno poljsko jakost od 800 do 1250 kA/m in energijski produkt od 200 do 280 kA/m³.

Tabela II: Magnetne lastnosti sintranih NdFeB magnetov iz različnih prahov, sintranih in toplotno obdelanih.

prah	B _r (mT)	H _{cl} (kA/m)	H _{CB} (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	opomba
Goldschmidt	1210	680	660	265	sintran
Goldschmidt	1210	860	750	275	+ popuščan
Izdelan	1060	1080	800	214	sintran
IJS	1050	1175	795	210	+ popuščan

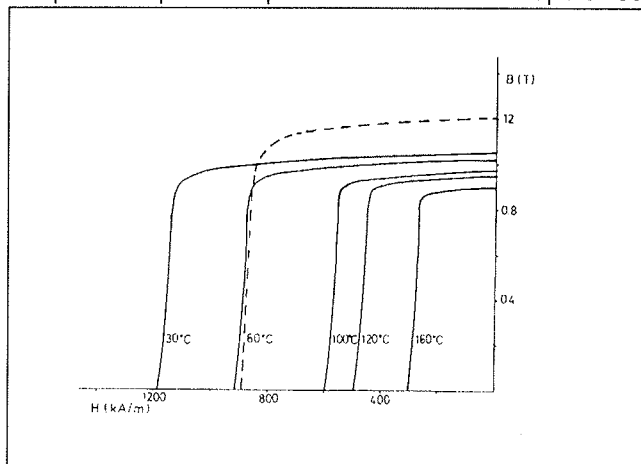
NdFeB magneta pripravljenega iz komercialne in izdelane zlitine sta na sliki 1 in 2. Na sliki 2 so označene posamezne faze in sicer A - je trdomagnetna faza T1, B - NdFe₄B₄ faza in C - so pore, ki so že v materialu ali pa nastanejo z izluževanjem Nd₂O₃ in z Nd bogate tekoče faze med pripravo vzorcev za metalografijo. Vzorec magneta iz komercialne zlitine ima manj por kot sintran vzorec iz pripravljene zlitine. Te pore v pripravljene zlitini so verjetno posledica večje količine prisotnega Nd₂O₃.



Slika 3: Mikrostruktura sintranega vzorca NdFeB magneta (1080° C 1 uro) pripravljenega iz prahu Goldschmidt.

NdFeB magneti imajo, kot je znano, nizko Curiejevo temperaturo in zato se magnetne lastnosti s temperaturo zelo hitro zmanjšujejo. Zato smo izmerili temperaturno odvisnost magnetnih lastnosti sintranih NdFeB magnetov, ki so podane v tabeli III.

Na sliki 4 pa so prikazane razmagnetilne krivulje za posamezne prahove in temperaturna odvisnost za magnet pripravljen iz domačega prahu. Iz tabele III je razvidno, da so magneti izdelani iz domačega prahu termično stabilnejši. Meja uporabe za trajne magnetne je tista temperatura pri kateri pade koercitivna sila na polovico.



Slika 4: Razmagnetilne krivulje vzorcev NdFeB magnetov, polna črta IJS prah ter odvisnost od temperature, prekinjena črta Goldschmidt prah.

Tabela III: Temperaturna odvisnost magnetnih lastnosti sintranih NdFeB magnetov.

prah	T (°C)	Br (mT)	HCl (kA/m)	HCB (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
Goldschmidt	30	1160	660	630	249
	60	1120	438	430	199
	80	1100	334	326	121
	120	1000	183	179	38
Izdelan IJS	30	1050	1170	795	211
	60	1020	907	764	199
	80	970	593	565	179
	120	950	489	461	171

Magnetni, ki smo jih izdelali, so uporabni do temperature od 100 do 120 °C.

Magnetne lastnosti pripravljenih NdFeB magnetov so v mejah komercialnih magnetov te kvalitete. Pri pripravi zlitine bi morali uporabiti postopek taljenja, s katerim bi bilo možno v eni šarži pripraviti večji ingot, s tem pa bi se izognili veliki površinski kontaminaciji ingota. Boljše magnetne lastnosti pa je mogoče doseči z ustrežnejšim mletjem prahu, to je hidriranjem in mletjem ter z večjim dodatkom Dy, ki povečuje koercitivno poljsko jakost in s tem temperaturno stabilnost magnetov NdFeB.

4. SKLEPI

Iz komercialne in v laboratoriju izdelane zlitine smo pripravili sintrane magnetne NdFeB, katerih lastnosti so v okviru lastnosti komercialnih magnetov. Magnetni so uporabni od 100 do 120 °C, mejo uporabnosti pa bi lahko dvignili z ustrežnejšo pripravo zlitine ter prahu in večjim dodatkom Dy.

5. LITERATURA

1) M. Sagawa in ostali, " Permanent magnets materials based on the Rare Earth - Iron - Boron tetragonal compounds ", IEEE Trans. Mag., vol. MAG - 20, (1984), 1584

2) W. D. Corner, " Permanent magnets ", Phys. Teholog., vol. 19, (1988), 158

3) J. Q. Xie in ostali, " Effect of Ga and Nb addition on the magnetic properties of the Nd₂(Fe,Co)₁₄B compound ", J. Mag. and Mag. Mater., vol.75, (1988), 361

4) C. Abache, H. Oesterreicher, " Structural and magnetic properties of R₂Fe_{14-x}T_x (R= Nd, Y ; T= Cr, Mn, Co, Ni, Al) ", J. Appl. Phys., vol 60, (1986), 1114

5) B. Saje, S. Beseničar, J. Holc, S. Spaić, " Priprava in preiskave magnetne zlitine Fe - Nd - B ", Rudarsko - metalurški zbornik, vol. 36(1), (1989), 47

6) J. Holc, S. Beseničar, M. Černila, " Suhe komore za delo z NdFeB prahom ", IJS - DP 4697, 1987

7) J. Holc, S. Beseničar, M. Černila, D. Sušnik, " Vakuumski peči ", IJS - tehnična izboljšava, 1987

8) G. Schneider in ostali, " Phase relations in the system Nd - Fe - B ", Z. Metallkunde, vol. 11, (1986), 755

9) P. J. McGuinness in ostali, " A study of Nd - Fe - B magnets produced using a combination of hydrogen decrepitation and jet milling ", J. Mat. Sci., vol. 24, (1989), 2541

*dr. Janez Holc, dipl.ing.,
Inštitut Jožef Stefan,
Jamova 39, 61111 Ljubljana
Boris Saje, dipl.ing.,
Iskra TOZD Magneti,
Stegne, 61000 Ljubljana
mgr. Spomenka Beseničar, dipl.ing.,
Inštitut Jožef Stefan,
Jamova 39, 61111 Ljubljana*

Prispelo: 30.09.1989 Sprejeto: 25.10.1989