



POLISH ACADEMY OF SCIENCES - COMMITTEE OF MATERIALS SCIENCE
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY OF GLIWICE
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS
ASSOCIATION OF ALUMNI OF SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Conference
Proceedings

12th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE

ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Wpływ temperatury wyżarzania na strukturę i właściwości magnetyczne nanokompozytowych magnesów $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{W}_x\text{B}_6$ ($0 < x < 33$ %at.)

A. Przybył, J.J. Wysocki

Instytut Fizyki, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej,
Politechnika Częstochowska
Al. Armii Krajowej 19, 42- 200 Częstochowa

W pracy przedstawiono wpływ temperatury wyżarzania proszków na strukturę fazową i właściwości magnetyczne nanokompozytowych magnesów $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{W}_x\text{B}_6$, wytworzonych metodą mechanicznej syntezy, w których zawartość wolframu zmieniała się w szerokim zakresie od 0 do 33%at.

1. WPROWADZENIE

Materiały magnetycznie twarde są coraz szerzej stosowane w wielu dziedzinach życia (np.: przemysł elektroniczny – głowice, przetworniki, czujniki; przemysł motoryzacyjny – wskaźniki, rozruszniki, silniki napędowe; przemysł lotniczy i kosmiczny – sprzęgła, magnetry, łożyska beztarciowe; medycyna – separatory komórek nowotworowych, elementy sztucznego serca; jak również artykuły powszechnego użytku – magnetowidy, zegary, głośniki itp.).

Prawdziwym przełomem w rozwoju materiałów magnetycznie twardych okazało się odkrycie w 1984 roku związku $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, charakteryzującego się silną anizotropią magnetokrystaliczną [1, 2]. Właściwości magnetyczne związków $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R – pierwiastek ziem rzadkich) wynikają z ferromagnetycznego sprzężenia momentów magnetycznych podsieci metali z grupy ziem rzadkich i żelaza dla lekkich lantanowców i antyferromagnetycznego sprzężenia dla ciężkich. Mechanizm koercji w tych magnesach związany jest z zarodkowaniem i rozrostem domen przeciwnego namagnesowania [3]. Bardzo dobre właściwości magnetyczne, przy stosunkowo niskich kosztach wytwarzania, są niewątpliwie zaletą magnesów neodymowych. Magnesy te jednak mają niską - w porównaniu z magnesami samarowymi - temperaturę Curie $T_c=588$ K [4] oraz małą odporność korozyjną [5], co znacznie ogranicza możliwości zastosowania tych magnesów w praktyce.

Podjęto więc próby modyfikacji składu podstawowego, zastępując np. neodym innymi pierwiastkami ziem rzadkich, a żelazo kobaltem, glinem, galem, i innymi metalami przejściowymi, otrzymując całą rodzinę nowych magnesów typu R-(Fe,M)-B, gdzie R jest pierwiastkiem ziemi rzadkiej, a M jest metalem przejściowym [6]. Poszukiwano również drogi udoskonalenia mikrostruktury poprzez optymalizację procesu technologicznego. Uzyskane dzięki temu nanokompozytowe magnesy Nd-Fe-B stanowią nową grupę materiałów magnetycznie twardych charakteryzujących się rekordowo wysokimi właściwościami magnetycznymi [7].

Ze względu na swoje właściwości bardzo interesującym pierwiastkiem badanym jako dodatek stopowy jest wolfram [8-12].

Celem niniejszej pracy jest określenie wpływu temperatury wyżarzania proszków na strukturę i właściwości magnetyczne nanokompozytowych magnesów Nd-Fe-B, w których część atomów żelaza została zastąpiona atomami wolframu.

2. MATERIAŁ I METODY DOŚWIADCZALNE PRZEBIEG BADAŃ

Badania przeprowadzono na nanokompozytowych magnesach o podstawowym składzie $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$, w których część atomów żelaza została zastąpiona wolframem. Zawartość wolframu w próbkach zmieniana była w szerokim zakresie od 0 % at. do 33 % at. Magnesy do badań wytworzone zostały metodą mechanicznej syntezy z proszków Nd, Fe, FeB i W. Proszki poddane były długotrwałemu mieleniu w czasie 90 h w młynach wibracyjnych. Aby zapobiec niepożądanym reakcjom proces mielenia zachodził w ochronnej atmosferze argonu. Następnie przemielone proszki poddane zostały wygrzewaniu w piecu próżniowym w czasie 0,5 h w temperaturach 923K i 1123K.

Badania rentgenowskie wykonano za pomocą skomputeryzowanego dyfraktometru rentgenowskiego DRON 2. Jakościową analizę fazową przeprowadzono przy zastosowaniu standardowej metody rentgenowskiej analizy strukturalnej

Właściwości magnetyczne materiału badane były przy zastosowaniu magnetometru wibracyjnego firmy LakeShore w polu magnetycznym do 1,67 MA/m oraz przy użyciu histerezografu impulsowego w polu magnetycznym 4,8 MA/m na magnesach $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{W}_x\text{B}_6$ prasowanych pod ciśnieniem 150 MPa. Próbkę do badań otrzymano w ramach współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

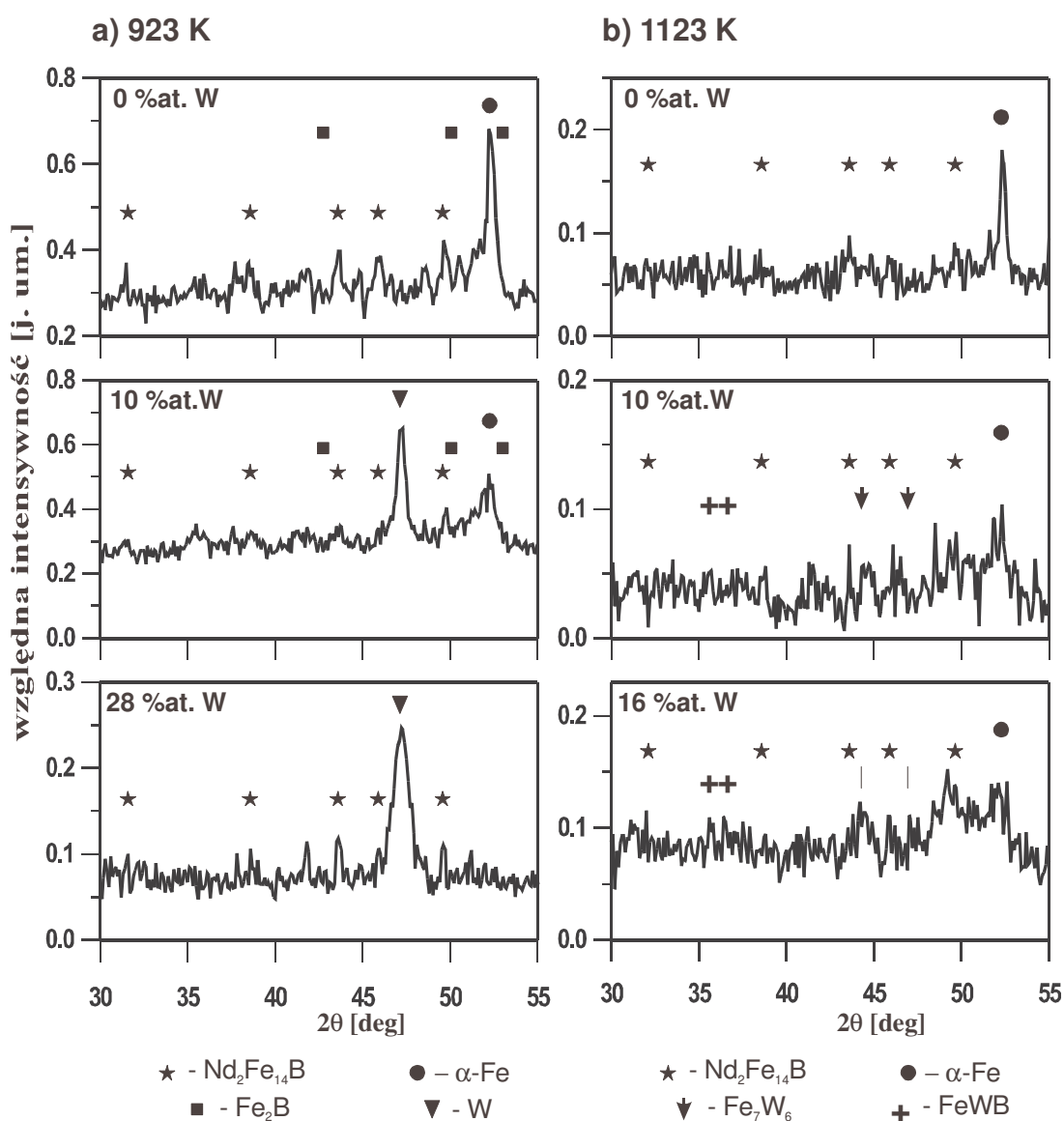
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W wyniku przeprowadzonej analizy składu fazowego magnesów $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{W}_x\text{B}_6$ stwierdzono, że temperatura wyżarzania proszków wywiera znaczący wpływ na strukturę fazową badanych materiałów. Na rys.1a przedstawiono przykładowe dyfraktogramy uzyskane dla stopów wyżarzanych w temperaturze 923K o różnej zawartości wolframu odpowiednio 0; 10; i 28% at. W stopie nie zawierającym wolframu obok magnetycznie twardej fazy $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ występują fazy magnetycznie miękkie $\alpha\text{-Fe}$ i niewielka ilość Fe_2B . Zastąpienie części atomów żelaza atomami wolframu powoduje pojawienie się na dyfraktogramie nowych, wyraźnych refleksów o układzie i intensywnościach odpowiadających wolnemu wolframowi. W miarę wzrostu zawartości wolframu intensywność linii widmowych pochodzących zarówno od fazy magnetycznie twardej $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, jak i magnetycznie miękkiej $\alpha\text{-Fe}$ ulega znacznemu osłabieniu, co wskazuje na zmniejszenie udziału objętościowego tych faz. I tak, np. dla stopu o zawartości 28% at. W refleksy pochodzące od fazy magnetycznie miękkiej $\alpha\text{-Fe}$ nie są rejestrowane.

Natomiast na rys.1b przedstawiono widma rentgenowskie obserwowane w stopach $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{W}_x\text{B}_6$ (gdzie $x = 0; 10; 16\%$ at. W) wyżarzanych w temperaturze 1123 K. Dyfrakcyjna analiza fazowa wykazała, że skład fazowy stopu nie zawierającego wolframu ($\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$) nie zależy, w badanym zakresie temperatur, w istotny sposób od temperatury

wyżarzania. W obu przypadkach badanych magnesów występują dwie fazy: magnetycznie twarda $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ oraz magnetycznie miękka $\alpha\text{-Fe}$.

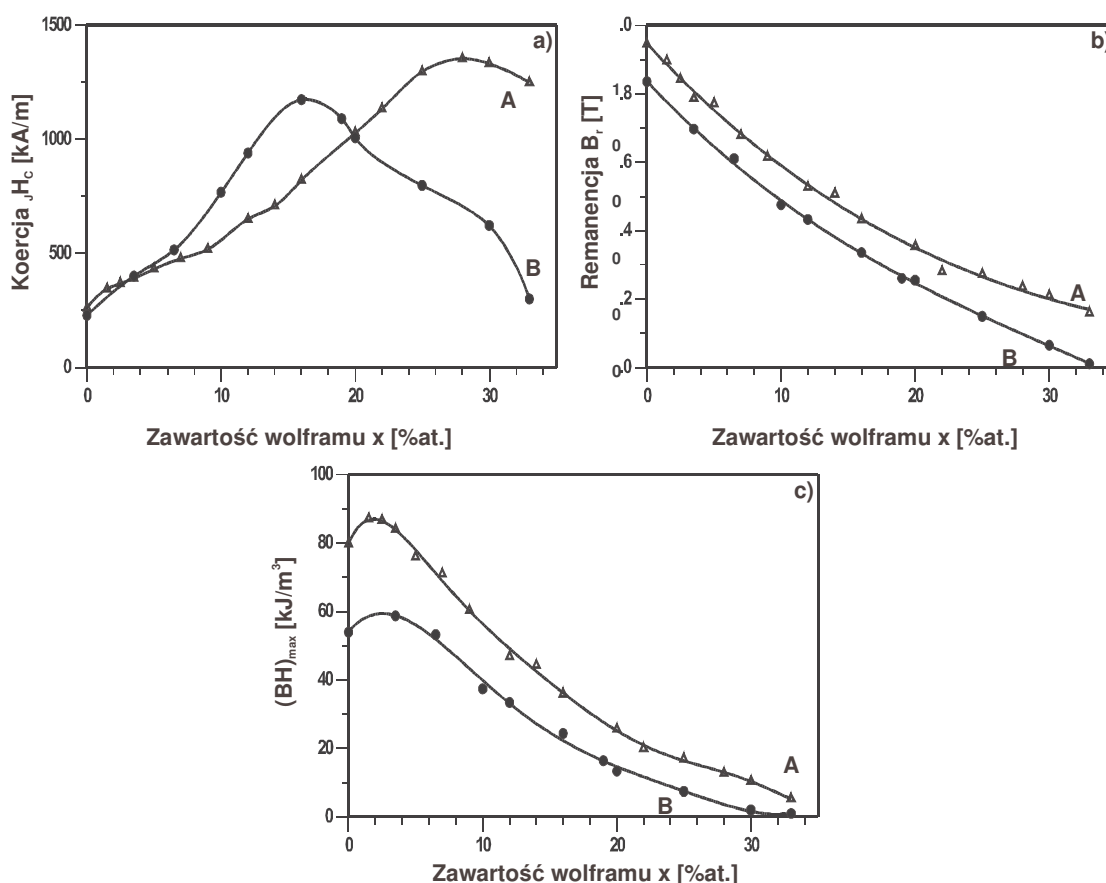
Dopiero wprowadzenie wolframu do składu podstawowego powoduje różnice w strukturze fazowej stopów. I tak, w magnesach wyżarzanych w temperaturze 1123 K obserwowane są szerokie refleksy pochodzące od faz: FeWB oraz Fe_7W_6 , a nie od czystego wolframu, jak to było w przypadku stopów wyżarzanych w temperaturze 923 K. Wyższa temperatura wyżarzania proszków powoduje związanie wolframu z żelazem, tworząc dwie fazy: FeWB i Fe_7W_6 . Część żelaza pozostaje jednak w stanie wolnym nawet w stopie o zawartości 30% at. W. Refleksy te nie były obserwowane w stopach o wyższej zawartości wolframu, wyżarzanych w temperaturze 923 K.



Rys.1. Dyfraktogramy rentgenowskie magnesów $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{W}_x\text{B}_6$ o różnej zawartości wolframu wyżarzanych odpowiednio w temperaturze 923K (a) i 1123K (b).

Przeprowadzone badania właściwości magnetycznych magnesów $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{W}_x\text{B}_6$ o różnej zawartości wolframu ($0 < x < 33\%$ at.) wyżarzanych w temperaturach odpowiednio 923K i 1123 K wykazały, że temperatura wyżarzania w istotny sposób wpływa również na parametry magnetyczne tych magnesów. Na rys.2a przedstawiono wpływ wolframu na wartość koercji $J_H C$ stopów wyżarzanych w temperaturze 923K (krzywa A) oraz 1123K (krzywa B). W magnesach wyżarzanych w temperaturze 923 K zaobserwowano ponad pięciokrotny wzrost wartości koercji $J_H C$ w stopie zawierającym 28% at. wolframu w porównaniu ze stopem bez tego pierwiastka. Natomiast w magnesach wyżarzanych w temperaturze 1123K wzrost koercji był niższy, a maksymalna jej wartość wynosiła 1170 kA/m dla zawartości 16% at. wolframu w stopie. Natomiast na rys. 2b przedstawiono wpływ wolframu na wartość pozostałości magnetycznej B_r magnesów $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{W}_x\text{B}_6$. Widoczny jest stały spadek remanencji w całym zakresie zawartości wolframu, niezależnie od temperatury wyżarzania.

Ponadto stwierdzono, że stopy wyżarzane w wyższej temperaturze (1123 K) wykazują niższe wartości remanencji w całym zakresie zawartości wolframu. I tak w miarę wzrostu zawartości wolframu, remanencja magnesów wyżarzanych w temperaturze 923 K maleje od wartości maksymalnej $B_r = 0,95$ T (dla próbki nie zawierającej wolframu) do wartości $B_r = 0,16$ T (dla stopu zawierającego 33% at. wolframu), natomiast dla wyższej temperatury wyżarzania (1123 K) wartości te wynoszą 0,84 T i 0,01 T dla magnesów zawierających odpowiednio 0 i 33% at. W.



Rys.2 Wpływ temperatury wyżarzania na właściwości magnetyczne nanokompozytowych magnesów $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{W}_x\text{B}_6$ (\blacktriangle – 923K, \bullet – 1123K): a) koercja, b) remanencja, c) $(BH)_{\max}$.

Istotnym parametrem, charakteryzującym materiały magnetycznie twarde, z uwagi na ich zastosowanie, jest maksymalny iloczyn energii magnetycznej $(BH)_{\max}$. Na rys.2c przedstawiono zależność $(BH)_{\max}$ od zawartości wolframu w magnezie. Iloczyn energii magnetycznej jest wielkością ściśle związaną z koercją i remanencją materiału. Przy niskich zawartościach wolframu w badanych stopach iloczyn energii magnetycznej nieznacznie wzrasta, osiągając maksimum przy zawartości około od 2 do 3% at. wolframu. Natomiast dalszy wzrost udziału wolframu w tych magnesach prowadzi do obniżenia wartości energii magnetycznej $(BH)_{\max}$ niezależnie od temperatury wyżarzania.

W tabeli 1 dla porównania podano wartości koercji jH_c , remanencji B_r oraz iloczynu energii $(BH)_{\max}$ magnesów Nd-Fe-W-B o zawartości wolframu 0; 16 i 28% at. dla dwu temperatur wyżarzania.

Tabela 5.1.

Właściwości magnetyczne wybranych stopów

Nd ₁₀ Fe _{84-x} W _x B ₆				
Temperatura wyżarzania [K]	Zawartość wolframu x [%at.]	Koercja jH_c [kA/m]	Remanencja B_r [T]	Iloczyn energii $(BH)_{\max}$ [kJ/m ³]
923	0	260	0,95	80
	16	820	0,43	36
	28	1350	0,24	13
1123	0	230	0,84	54
	16	1170	0,34	24
	28	700	0,09	2,4

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że temperatura wyżarzania proszków wywiera znaczący wpływ zarówno na strukturę jak i na właściwości magnetyczne magnesów Nd-Fe-W-B. Struktura fazowa stopów wyżarzanych w temperaturze 923K składa się z faz: magnetycznie twardej Nd₂Fe₁₄B oraz magnetycznie miękkich α -Fe i Fe₂B. W stopach zawierających wolfram na dyfraktogramach widoczne są refleksy wskazujące na występowanie w tych stopach wolnego wolframu. Wyżarzanie w temperaturze 1123K powoduje wiązanie wolframu w związki z żelazem i borem i tak w stopach zawierających wolfram nie stwierdzono wolnego wolframu lecz fazy: Fe₇W₆ oraz FeWB.

Magnes wyżarzane w temperaturze 923K charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami magnetycznymi. W stopach tych zaobserwowano około pięciokrotny wzrost koercji dla magnesu zawierającego 28 %at. W stopach wyżarzanych w temperaturze 1123K wzrost koercji był nieco mniejszy, i po osiągnięciu wartości maksymalnej wynoszącej 1170 kA/m w stopie zawierającym 16%at. W, obserwowany był znaczący spadek tego parametru.

W całym zakresie prowadzonych badań stwierdzono spadek remanencji oraz po początkowym wzroście z maksimum dla około 2%at. W stały spadek energii magnetycznej $(BH)_{\max}$, jednakże stopy wyżarzane w niższej temperaturze tj. 923K wykazywały wyższe wartości zarówno remanencji jak i energii magnetycznej $(BH)_{\max}$ w całym zakresie badań zawartości wolframu.

BIBLIOGRAFIA

1. Sagawa M., Fujimura S., Togawa M., Yamamoto H., Matsuura Y., J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083-2087.
2. Croat J. J., Herbst J. F., Lee R. W., Pinkerton F. E., J. Appl. Phys. 55 (1984) 2078-2082.
3. Kronmüller H., Schrefl T., J. Magn. Magn. Mater. 129 (1994) 66.
4. Buschow K. H. J., Materials Science Reports 1 (1986) 1-64.
5. Bala H., Szymura S., Wysocki J. J., Journal of Materials Science 24 (1990) 571-574.
6. Stadelmaier H. H. Henig E. T. Petzof G., Zeitschrift für Metallkunde 82 (1991) 163-168.
7. Kaszuwara W.: Rola składu chemicznego i procesu wytwarzania w kształtowaniu właściwości nanokrystalicznych magnesów typu RE-M, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003
8. Rodewald W, Schrey P, J. Magn. Magn. Mater. 83 (1990) 206-208.
9. Bernardi J., Fidler J., Födermayr F., IEEE Trans. Magn. 28 (1992) 2127-2129.
10. Yan A., Song X., Wang X., IEEE Trans. Magn. 36 (2000) 2033-2036.
11. Yan A., Song X., Song M., Wang X., J. Alloys and Compounds 257 (1997) 273-277.
12. Kaszuwara W., Leonowicz M., Kozubowski J, Proc. 16th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Ed. H. Kaneko, M. Homma, M. Okada, Sendaj, 2000, 711.