

UTICAJ SADRŽAJA NEODIJUMA NA FORMIRANJE NANOKOMPOZITNIH PERMANENTNIH MAGNETA NA BAZI BRZO HLAĐENIH Nd-Fe-B LEGURA

N. Talijan¹, V. Čosović¹, J. Stajić-Trošić¹, A. Grujić¹, T. Žák²

¹Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, SCG

²Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno, Czech Republic

Sadržaj – Na osnovu obrade i korelacije eksperimentalnih rezultata dobijenih analizom faznih transformacija sa izmerenim magnetnim svojstvima, brzo hlađenih Nd-Fe-B legura sa redukovanim sadržajem Nd (4.5 i 10.8 at %), razmotren je uticaj formiranih nanokompozita i interaktivnih faznih mehanizama na magnetna svojstva posle optimalnog termičkog tretmana.

1. U V O D

Savremena istraživanja u oblasti magnetnih materijala na bazi Nd-Fe-B su usmerena u tri osnovna pravca: povećanje magnetne energije odnosno optimizacija magnetnih svojstava, poboljšanje otpornosti na koroziju i redukovanje sadržaja retke zemlje (Nd) u cilju sniženja cene finalnog magnetnog materijala, ali sa zadržavanjem visokih vrednosti magnetne energije.

Nanokompozitni permanentni magnetni materijali tipa Nd-Fe-B sa redukovanim sadržajem Nd predstavljaju novi tip permanentnih magnetnih materijala. Istraživačke aktivnosti u razvoju nanokompozitnih permanentnih magnetnih materijala usmerene su u dva pravca: optimizacija procesnih parametara u kojima se postiže optimalna nanokompozitna struktura magnetnog matriksa i izučavanje i kvantifikacija interaktivnih mehanizama između prisutnih faza u nanokompozitnom magnetnom matriksu koji dominantno utiču na magnetna svojstva.

Najznačajnija metoda kojom se dobijaju nanokompozitni permanentni magneti je metoda brzog hlađenja. Prednost primene metode brzog hlađenja za dobijanje nanostrukturnih Nd-Fe-B magnetnih legura ogleda se u mogućnosti da se preko brzine hlađenja direktno utiče na veličinu zrna i time na mikrostrukturu u cilju povećanja koercitivnosti ovih magnetnih materijala. Permanentni magnetni materijali na bazi Nd-Fe-B sa redukovanim sadržajem Nd dobijaju se kristalizacijom iz rastopa postupkom brzom hlađenja [1,2,3]. Mikrostruktura ovih legura je višefazna, pored glavne tvrde magnetne faze Nd₂Fe₁₄B, egzistiraju i meko magnetne faze visoke magnetizacije tipa α-Fe i/ili Fe₃B faza, kao i čitav set faza tipa Fe-B. U zavisnosti od sadržaja bora, egzistira i boridna faza Nd₁₁Fe₄B₄. Veličina zrna iskristalisanih faza je na nano skali što omogućava formiranje nanokompozita Fe₃B / Nd₂Fe₁₄B i/ili α-Fe / Nd₂Fe₁₄B [4,5,6].

Osnovni uslov za postizanje nanokompozitne strukture je uniformna distribucija meke i tvrde faze. Srednja veličina zrna prisutnih faza treba da bude manja od 40 nm jer se efekat feromagnetnog kuplovanja tzv. "exchange coupling" efekat između meke i tvrde faze postiže samo na nano skali [6].

Efekat ovog kuplovanja je povećanje remanence odnosno remanentnog odnosa Jr/Js iznad teorijskog limita 0.5.

Ključ za optimizaciju magnetne mikrostrukture je termička obrada. Termičkom obradom se pospešuje koercitivni mehanizam i kristalizacioni tok usmerava u pravcu stvaranja optimalnog faznog sastava koji rezultuje optimalnim magnetnim karakteristikama. Primenom odgovarajućeg termičkog tretmana moguće je uticati na povećanje udela nanokompozita u magnetnom matriksu. Formirani nanokompozitni parovi tipa Fe₃B / Nd₂Fe₁₄B i α-Fe / Nd₂Fe₁₄B u legurama sa redukovanim sadržajem Nd su direktno odgovorni za poboljšanje magnetne energije [5,6].

Prednost nanokompozitnih Nd-Fe-B magnetna su visoka remanenca, velika magnetna energija (BH)_{max} (95-100 kJ/m³), uprkos činjenici da je sadržaj skupe retke zemlje Nd čak za više od 50% smanjen u odnosu na konvencionalne brzo hlađene i sinterovane magnete ovog tipa sa stehiometričkim sadržajem Nd tipa. U zavisnosti od sadržaja Nd u brzo hlađenim Nd-Fe-B legurama u toku termičkog tretmana dešavaju se različite vrste međufaznih interakcija u veoma kratkom vremenskom intervalu koje imaju direktan uticaj na magnetna svojstva [5].

Korelacijom eksperimentalnih rezultata dobijenih analizom faznih transformacija u toku termičke obrade sa izmerenim magnetnim osobinama za brzo hlađene legure Nd-Fe-B sa redukovanim sadržajem Nd (4.3 i 10.8 at % Nd) razmotreni su interaktivni mehanizmi među prisutnim fazama i njihov uticaj na magnetna svojstva istraživanih legura. Deo rezultata istraživanja prikazan je u ovom radu.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Istraživane Nd-Fe-B legure sa 4.5 i 10.8 at % Nd dobijene su kristalizacijom iz rastopa sa optimalno odabranim brzinama hlađenja [1,2,3]. U eksperimentalnom delu korišćene su različite savremene eksperimentalne tehnike i metode: SEM analiza, Micro X-Ray analiza, XRD analiza, Mossbauer ⁵⁷Fe spektroskopska fazna analiza MS, termomagnetna analiza. Magnetna svojstva termički obrađenih uzoraka merena su na VSM (Vibrating Sample Magnetometer) i na SQUID magnetometru (Superconducting Quantum Interference Device) sa definisanom jačinom magnetnog polja. Prikaz korišćenih metoda i uslova ispitivanja dat je u ranije objavljenim publikacijama [1,2,5].

Deo eksperimentalnih rezultata relevantan za optimizaciju uslova pri kojima se formira nanokompozitni sastav i definisanje interaktivnih faznih mehanizama koji dominantno utiču na magnetna svojstva istraživanih Nd-Fe-B legura, a u zavisnosti od sadržaja Nd, prikazan je u ovom radu.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

U Tabeli 1. sumarno su prikazani rezultati fazne analize, primenom XRD i MS fazne analize, zajedno sa izmerenim magnetnim osobinama na VSM za legure sa različitim sadržajem Nd, termički obrađenih u optimalno odabranim režimima [2,5].

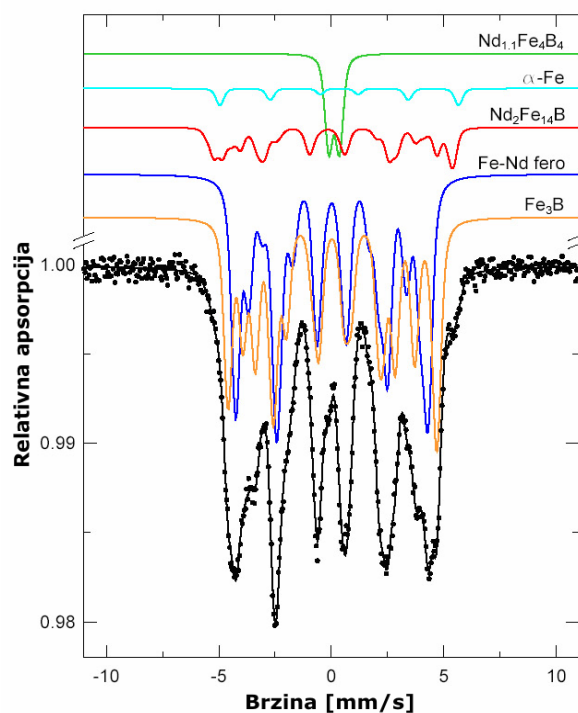
TABELA 1. Korelacija hemijskog sastava Nd-Fe-B legura, faznog sastava posle optimalne T.O. i magnetnih osobina

Hemijski sastav	FAZNA ANALIZA		Magnetne osobine		
	XRD	MS ⁵⁷ mas%	He (kOe)	Br (kG)	(BH) _{max} (MGOe)
Nd _{12,5} Fe _{82,5} B ₅	Nd ₂ Fe ₁₄ B Nd _{1,1} Fe ₄ B ₄ Fe-Nd fero	Nd ₂ Fe ₁₄ B 72 % Nd _{1,1} Fe ₄ B ₄ 4 % Fe-Nd fero 20 % Fe-Nd para 4 %	8.1	8.6	13.2
Nd _{10,8} Fe _{84,2} B ₅	Nd ₂ Fe ₁₄ B Nd _{1,1} Fe ₄ B ₄ α-Fe Fe-Nd fero	Nd ₂ Fe ₁₄ B 54 % Nd _{1,1} Fe ₄ B ₄ 5 % α-Fe 12 % Fe-Nd fero 27 % Fe-Nd para 1 % Fe-O 1 %	7	9.8	13.8
Nd _{4,5} Fe ₇₇ B _{18,5}	Nd ₂ Fe ₁₄ B Fe ₃ B α-Fe Fe-Nd fero	Nd ₂ Fe ₁₄ B 6 % Fe ₃ B 39 % α-Fe 2 % Fe-Nd fero 49 %	2.8	10.9	10.7

Magnetna legura Nd_{10,8}Fe_{84,2}B₅ je uslovno granična legura kada je reč o legurama sa redukovanim sadržajem Nd u odnosu na stehiometrijski sastav (sadržaj Nd 11.8 at%). Kod ovog tipa legura posle optimalnog termičkog tretmana udeo tvrde magnetne faze Nd₂Fe₁₄B smanjen je u odnosu na stehiometrijsku Nd-Fe-B leguru. Faznom analizom, pored tvrde magnetne faze Nd₂Fe₁₄B identifikovan je i značajan maseni udeo feromagnetičnih Fe-Nd faza, kao i meko magnetna faza α-Fe u količini od 12 mas%. Izmerene vrednosti za remanencu i maksimalnu magnetnu energiju u optimalnu odabranom režimu termičke obrade su bliske magnetnim svojstvima legure sa stehiometrijskim sadržajem Nd i ukazuju na intergranularno kuplovanje između jednorodnih zrna glavne tvrde Nd₂Fe₁₄B faze [5]. Dalje povećanje Br i (BH)_{max} se objašnjava činjenicom da i pored smanjenog udela tvrde magnetne faze Nd₂Fe₁₄B, zahvaljujući prisustvu mekomagnetne faze (α-Fe -12 mas%), koja ima veću magnetnu saturaciju od glavne tvrde magnetne faze (2.15 T prema 1.6 T) stvoreni su uslovi za međusobnu interakciju. Formirani nanokompozitni parovi tipa α-Fe / Nd₂Fe₁₄B u magnetnom matriksu preovlađujućeg Nd₂Fe₁₄B sastava i ostvareno interaktivno kuplovanje između tvrde faze Nd₂Fe₁₄B i meko magnetne faze visoke magnetizacije (α-Fe) je dodatno uticalo na zadržavanje visokih vrednosti remanence i magnetne energije.

Dalje povećanje remanence i magnetne energije postignuto je za nestehiometrijsku višefaznu leguru sa još nižim sadržajem neodijuma (Nd_{4,5}Fe₇₇B_{18,5}) stvaranjem nanokompozitne strukture posle primenjenog optimalnog termičkog tretmana.

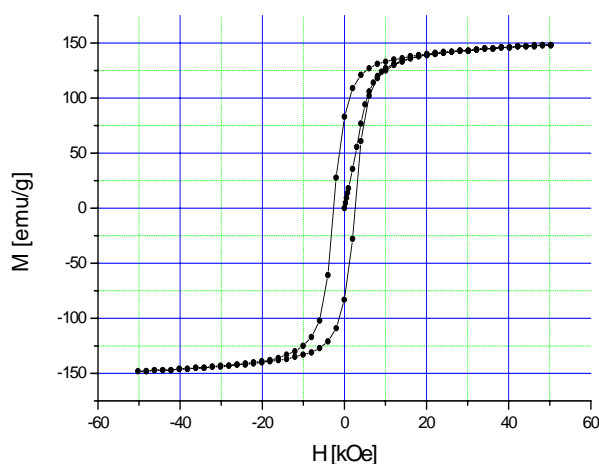
Na sl. 1. ilustrativno je prikazan MS spektar za višefaznu leguru Nd_{4,5}Fe₇₇B_{18,5} sintetizovanu metodom brzog hlađenja. Obrada MS spektara vršena je korišćenjem CONFIT programa, poređenjem sa MS parametrima za identifikovane faze prema publikovanim literaturnim podacima [7,8]. Relativni maseni odnosi identifikovanih faza MS analizom za istraživane legure, prikazani su u Tabeli 1.



Slika 1. Mössbauerov spektar BH legure

Faznom analizom optimalno termički obrađene legure identifikovan je sadržaj mekomagnetne faze visoke magnetizacije Fe₃B od 39 mas%, zatim tvrde magnetne faze Nd₂Fe₁₄B i čitav set feromagnetičnih Fe-Nd faza (tab.1). Na osnovu merenja magnetnih osobina utvrđeno je povećanje remanence (Br 10.9 kG) u odnosu na legure sa dominantnom tvrdom magnetnom fazom Nd₂Fe₁₄B (Br 8,6 kG).

Korelacijom faznog sastava dobijenog posle optimalnog režima termičke obrade i izmerenih magnetnih osobina može se zaključiti da je visoka vrednost maksimalne magnetne energije (BH)_{max} od 10.7 MGOe posledica formiranja nanokompozitne strukture tipa Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B. Zrna mekomagnetne faze Fe₃B koja poseduju veću saturacionu magnetizaciju od tvrde magnetne Nd₂Fe₁₄B faze (2.2 T prema 1.6 T) se potpuno kupluju sa susednim zrnima magnetno tvrde faze što direktno utiče na povećanje magnetne energije. Na sl. 2. prikazan je histerezis dobijen magnetnim merenjima BH Nd_{4,5}Fe₇₇B_{18,5} legure na SQUID magnetometru.



Slika 2. Histerezis BH Nd-Fe-B legure sa redukovanim sadržajem Nd dobijen pomoću SQUID magnetometra

Merenje je vršeno na sobnoj temperaturi, a primenjeno magnetno polje je bilo u opsegu od -5 do 5 T. Izračunata vrednost remanentnog odnosa J_r/J_s sa histerezisa dobijenog merenjima na SQUID magnetometru iznosi 0,58 i prelazi teorijski limit od 0,5, što nedvosmisleno ukazuje na formiranje nanokompozitne strukture. Ovakav remanentni odnos takođe ukazuje i na prisustvo i uticaj efekta feromagnetnog kuplovanja između identifikovane meke i tvrde magnetne faze ma magnetna svojstva ispitivane legure [6,7,8].

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu korelacije faznog sastava i izmerenih magnetnih svojstava za brzo hlađene legure Nd-Fe-B sa redukovanim sadržajem Nd može se zaključiti da formirani nanokompoziti posle optimalnog termičkog tretmana imaju uticaja na povećanje remanence i magnetne energije. Dodatno, na povećanje ovih vrednosti ima efekat feromagnetnog kuplovanja između mekih i tvrdih magnetnih faza u istraživanim Nd-Fe-B legurama. Kao potvrda nanompozitne strukture optimalno termički obrađene višefazne $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ legure je i eksperimentalno ostvaren remanentni odnos veći od teorijskog limita.

LITERATURA

[1] N. Talijan, V. Čosović, J. Stajić-Trošić, T. Žák, J. Magn. Mat. 272–276 (2004) e1911–e1912.

- [2] J. Stajić-Trošić, Ispitivanje uticaja procesnih parametara na svojstva Nd-Fe-B legura dobijenih metodom brzog hlađenja, magistarska teza, TMF Beograd, (2001).
- [3] N. Talijan, T. Žák, J. Stajić-Trošić, V. Menushenkov, J. Magn. Mat. 258–259 (2003) 577–579.
- [4] H.A. Davies, J. Magn. Mat., 157-158 (1996) 11.
- [5] V. Čosović, Uticaj režima termičke obrade na magnetna svojstva Nd-Fe-B legura sa redukovanim sadržajem neodijuma, magistarska teza, TMF Beograd, 2004.
- [6] E.F. Kneller, R. Hawig, IEEE Trans. Magn., 27 (1991) 3589.
- [7] T.Žák: CONFIT for Windows® 95, in Mössbauer Spectroscopy in Material Science, M. Miglierini and D. Petridis (eds.), Bratislava 1999, 385-390.
- [8] T. Hinomura, S. Nasu, H. Kanekiyo, S. Hiroswawa, J. Japan. Inst. Metals, 61 (1997), 184-190.

Abstract - Influence of the nanocomposite structures formed after optimal heat treatment and exchange coupling interactions on the magnetic properties of rapid quenched Nd-Fe-B alloys with reduced Nd content (4.3 and 10.8 at %) was studied by processing and correlation of experimental results of investigation of phase transformations with measured magnetic properties.

THE INFLUENCE OF THE Nd CONTENT ON FORMATION OF THE NANOCOMPOSITE PERMANENT MAGNETS BASED ON RAPID QUENCHED Nd-Fe-B ALLOYS

N. Talijan, V. Čosović, J. Stajić-Trošić, A. Grujić, T. Žák