

Wojciech LIPIEC
Dominika GAWORSKA-KONIAREK
Mariusz OZIMEK
Wiesław WILCZYŃSKI

NANOKRYSTALICZNE, DWUFAZOWE MAGNESY IZOTROPOWE OTRZYMYWANE METODĄ WYSOKOENERGETYCZNEGO ROZDRABNIANIA – ETAP I

STRESZCZENIE *W artykule przedstawiono wyniki wstępnych prac wytwarzania nanokrystalicznych proszków metodą wysokoenergetycznego rozdrabniania. Wykorzystano je następnie jako surowiec do wytwarzania nanokrystalicznych magnesów neodymowych jednofazowych. Określono wpływ parametrów procesu mielenia, w dostępnym młynku kulowo-planetarnym, na morfologię i właściwości magnetyczne wytworzonych próbek magnesów.*

Wyniki prac pokazały, że stosując długotrwałe mielenie stopu Nd-Fe-B w młynku planetarno-kulowym możliwe jest wytworzenie proszków nanokrystalicznych, a nawet o amorficznej budowie cząstek. Nadmierne rozdrobnienie cząstek proszku i jego amorfizacja wpływa niekorzystnie na gęstość i właściwości magnetyczne magnesów otrzymanych metodą zagęszczania na gorąco.

Słowa kluczowe: *magnesy nanokrystaliczne, Nd-Fe-B, wysokoenergetyczne rozdrabnianie, odkształcanie na gorąco.*

dr inż. Wojciech LIPIEC, mgr inż. Dominika GAWORSKA-KONIAREK, mgr inż. Mariusz OZIMEK
e-mail: lipiec@iel.wroc.pl, gaworska@iel.wroc.pl, m.ozimek@iel.wroc.pl

Zakład Materiałoznawstwa i Diagnostyki
Instytut Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa
Elektrotechnicznego we Wrocławiu

doc. dr hab. Wiesław WILCZYŃSKI
e-mail: w.wilczyński@iel.waw.pl

Instytut Elektrotechniki w Warszawie

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 248, 2010

1. WSTĘP

Magnesy trwale odgrywają ważną rolę we współczesnej technice. Stosowane są między innymi w urządzeniach informatycznych, telekomunikacji, technikach pomiarowych i kontrolnych, silnikach elektrycznych oraz w medycynie. Jednym z kluczowych problemów w rozwoju tych materiałów jest miniaturyzacja obwodów magnetycznych, co wiąże się z potrzebą zwiększenia gęstości energii $(BH)_{max}$ wytwarzanych magnesów.

Obecnie, prace koncentrują się raczej na ulepszaniu istniejących materiałów, niż na poszukiwaniu nowych. Najwięcej uwagi poświęca się udoskonalaniu magnesów Nd-Fe-B i Sm-Co. Aby zwiększyć ich gęstość energii magnetycznej, konieczne jest zwiększanie wartości remanencji J_r lub koercji JH_c magnesów, albo obu tych parametrów jednocześnie.

Interesującą grupę magnesów trwałych, stanowią izotropowe, nanokrystaliczne materiały magnetycznie twarde charakteryzujące się podwyższoną remanencją. Jedną z metod ich wytwarzania jest stosowanie proszków o nanokrystalicznej budowie. Otrzymuje się je wskutek generowania dużej liczby defektów struktury krystalicznej, w materiałach polikrystalicznych, poprzez długotrwałe mielenie w atmosferze ochronnej, pierwiastków wchodzących w skład docelowego stopu (synteza mechaniczna) lub stopu docelowego (wysokoenergetyczne rozdrabnianie). Obie metody pozwalają, przy stosunkowo niskich kosztach, otrzymać proszki stopów o nanokrystalicznej strukturze. Na strukturę i właściwości końcowego produktu, wytworzonego w procesie mechanicznej syntezy i wysokoenergetycznego rozdrabniania mają wpływ następujące parametry: sposób, prędkość i czas mielenia, czystość atmosfery ochronnej, materiał młyników, ich masa itp. Ze względu na dużą liczbę parametrów, decydujących o przebiegu procesu, bardzo trudne jest uzyskanie zadowalających rezultatów, opierając się tylko na danych dostępnych w literaturze. Wdrożenie powyższych metod wytwarzania nanokrystalicznych proszków wymaga wielu prób, w celu optymalizacji parametrów mielenia dla dostępnego sprzętu i założonych warunków.

W artykule przedstawiono wyniki wstępnych prac nad technologią wytwarzania proszków magnetycznych Nd-Fe-B metodą wysokoenergetycznego rozdrabniania – HEBM. W następnym procesie proszki te stanowiły surowiec do wytwarzania nanokrystalicznych magnesów neodymowych jedno i dwufazowych. Badania miały na celu określenie wpływu parametrów procesu mielenia, w zastosowanym w badaniach młynku kulowo-planetarnym, na morfologię i właściwości magnetyczne wytworzonych próbek magnesów.

Zakres prac obejmował:

- badania wpływu czasu mielenia na morfologię otrzymanych proszków,
- próby otrzymania proszków o budowie nanokrystalicznej metodą wysokoenergetycznego rozdrabniania stopu Nd-Fe-B,
- badania wpływu czasu mielenia surowca na strukturę i właściwości magnetyczne magnesów wytworzonych metodą prasowania na gorąco.

2. MAGNESY NANOKRYSTALICZNE

2.1. Właściwości magnesów nanokrystalicznych

Materiałami nanokrystalicznymi nazywane są ciała stałe, polikrystaliczne, złożone z ziaren, których wymiar, przynajmniej w jednym kierunku, nie przekracza 100 nm. Materiały te składają się z takich samych atomów, jak ich mikrokryystaliczne lub monokrystaliczne odpowiedniki, jednak tworzące je ziarna mają wielkość mniejszą od 100 nm, co sprawia, że zawierają mniej niż kilkadziesiąt tysięcy atomów, podczas gdy ziarna mikrometryczne utworzone są z miliardów atomów. Oddzielone są one od siebie granicami o zwiększonej (w stosunku do wnętrza ziarna) energii, nieuporządkowanej strukturze i o mniejszej gęstości, ułatwiającej dyfuzję masy. Zmniejszenie wymiaru ziarna poniżej pewnej granicy prowadzi zwykle do zmiany określonych właściwości fizycznych materiału. Ze względu na ich odmienne właściwości, w stosunku do materiałów o dużych krystalitach, materiały nanokrystaliczne stanowią nową, odrębną grupę materiałów, niezwykle atrakcyjną dla badaczy i inżynierów.

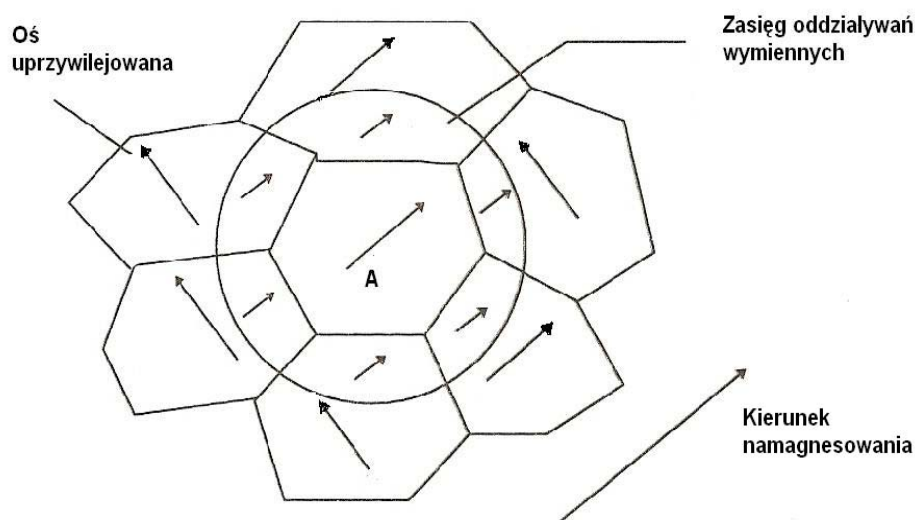
Materiały nanokrystaliczne mogą składać się z faz krystalicznych i amorficznych oraz z krystalicznej lub amorficznej osnowy, w której występują mikropory, wypełnione gazem lub próżnią, powstałe np. w wyniku napromieniowania materiału cząstkami α , lub w wyniku wyżarzania.

Niekorzystną cechą nanometrycznych kryształów jest ich metastabilny charakter. W podwyższonej temperaturze małe ziarna ulegają rozrostowi. Następuje obniżenie energii swobodnej układu wskutek redukcji energii granic ziaren. W wielu przypadkach stanowi to poważne ograniczenie zastosowań tych materiałów, np. w podwyższonej temperaturze oraz stosowania metod ich przetwarzania wymagających wysokiej temperatury.

Interesującą grupę materiałów nanokrystalicznych, stanowią jedno- i dwufazowe materiały magnetycznie twarde, z których wytwarzane są izotropowe magnesy o podwyższonej remanencji. Materiały jednofazowe są zbudowane jedynie z fazy magnetycznie twardej, natomiast te drugie – z faz: magnetycznie twardej i magnetycznie miękkiej.

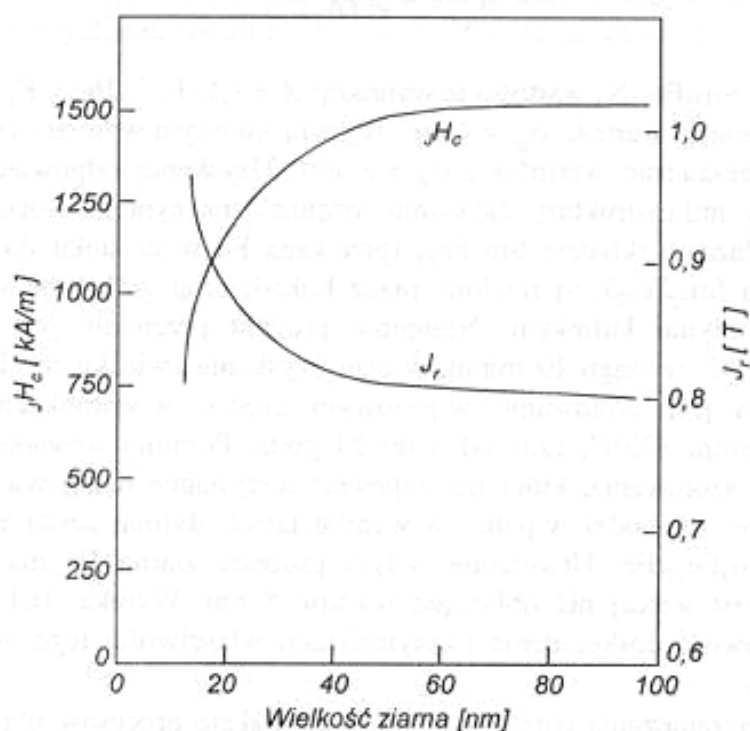
Według modelu Stonera i Wohlfartha remanencja magnesów izotropowych, zbudowanych z nieoddziałujących wymiennie, cząstek ferromagnetycznych, wyraża się zależnością $J_r = J_s/2$, gdzie: J_r – remanencja magnesu, J_s – polaryzacja nasycenia. Dla związku $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ remanencja wyliczona wg powyższego równania wynosi 0,8 T. Jednak w latach dziewięćdziesiątych zauważono, że dla magnesów o wymiarze ziaren poniżej pewnej granicznej wartości, remanencja może być wyższa niż to wynika z modelu Stonera i Wohlfartha (np. dla stopu Nd-Fe-B może ona wynosić nawet 1,2 T). Magnesy takie nazywa się magnesami o podwyższonej remanencji (*ang. spring magnets*).

Zjawisko podwyższonej remanencji J_r , występuje dla magnesu, gdy spełnione są dwa warunki: wielkość ziarna jest bardzo mała (dla stopu Nd-Fe-B ok. 30 nm) oraz ziarna mają możliwość wymiennego oddziaływania. Oznacza to, że na granicy ziaren, nie może występować izolująca je warstwa paramagnetyczna. Zjawisko podwyższonej remanencji jest skutkiem oddziaływań wymiennych atomów sąsiednich ziaren, powodujących zgodną orientację ich momentów magnetycznych, wbrew siłom anizotropii magnetycznej. W wielu związkach siła wymiany jest znacznie większa od siły anizotropii (w związku międzymetalicznym $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ok. 70 razy). W rezultacie, gdy ziarna są odpowiednio małe, większa część objętości ziaren niekorzystnie zorientowanych osią uprzywilejowaną magnetycznie, względem zewnętrznego pola, znajduje się pod wpływem oddziaływań wymiennych pochodzących od ziaren ustawionych korzystnie. Wskutek działania powyższych mechanizmów tworzy się swego rodzaju anizotropia. Schematycznie zjawisko to przedstawiono na rysunku 1 [3; 4].



Rys. 1. Schemat powstawania zjawiska podwyższonej remanencji na skutek wypadkowego oddziaływania pól wymiany i anizotropii magnetycznej w nanokrystalicznych magnesach jednofazowych (wg [3])

Zależność koercji i remanencji stopu Nd-Fe-B od wielkości ziarna związku $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, przedstawiono na rysunku 2. Zauważyć można, że wraz z obniżeniem wielkości ziarna, remanencja J_r rośnie stopniowo, podczas gdy koercja polaryzacji JH_c maleje. Trwa to do momentu, gdy wielkość ziarna osiągnie wartość mniejszą niż ok. 15 nm. Spadek koercji spowodowany jest obniżeniem efektywnej anizotropii magnetycznej, co powoduje ich kaskadowe odmagnesowanie wskutek braku magnetycznej izolacji ziaren.



Rys. 2. Zależność remanencji i koercji izotropowych nanokrystalicznych magnesów Nd-Fe-B od wielkości ziarna (wg [4])

Na wartość remanencji J_r korzystnie oddziałuje również obecność fazy magnetycznie miękkiej, o dużej magnetyzacji nasycenia (np. Fe, $J_s = 2,15$ T), rozmieszczonej wokół ziaren magnetycznie twardych. W nanokrystalicznym magnesie dwufazowym np. $\text{NdFeB}-\alpha\text{Fe}$, $\text{SmFeN}-\alpha\text{Fe}$, oddziaływania wymienne fazy magnetycznie twardej prowadzą do uporządkowania wektorów momentów magnetycznych ziaren fazy magnetycznie miękkiej. Wzrost J_r uzależniony jest w tym przypadku od wielkości ziaren fazy magnetycznie miękkiej oraz jej procentowego udziału w materiale. Obliczenia teoretyczne wykazały, że najlepsze właściwości dwufazowych magnesów powinny być uzyskane w przypadku, gdy szerokość fazy magnetycznie miękkiej, znajdującej się między nanokrystalicz-

nymi ziarnami materiału magnetycznie twardego, nie przekroczy dwukrotnej szerokości ściany domenowej fazy magnetycznie twardej. Czyli, dla magnesów neodymowych, 10 nm (szerokość ściany domenowej $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wynosi 4,2 nm) [7].

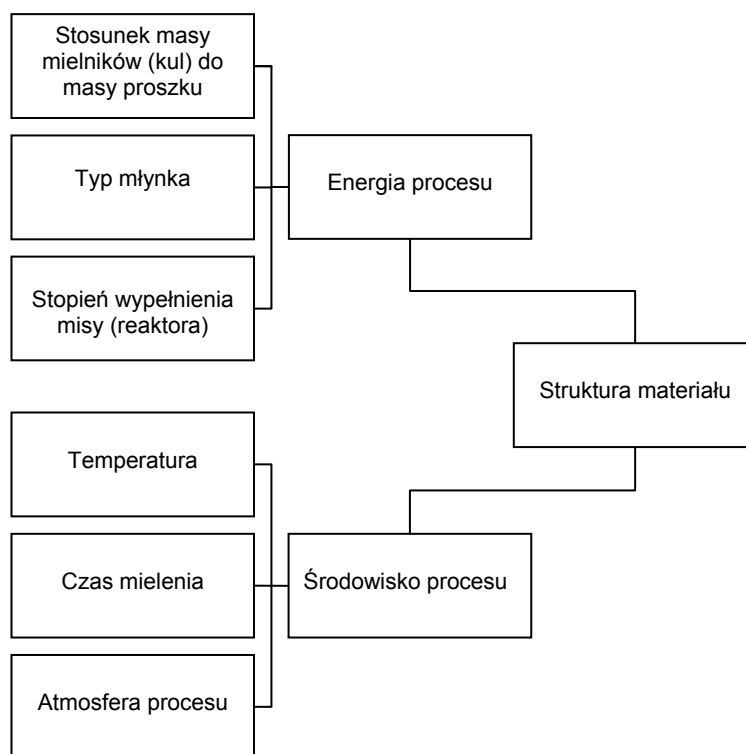
2.2. Metody otrzymywania materiałów przeznaczonych do wytwarzania magnesów nanokrystalicznych – wysokoenergetyczne rozdrabnianie

Materiały wyjściowe, przeznaczone do wytwarzania magnesów nanokrystalicznych, otrzymywane są głównie w postaci cienkich taśm w procesie szybkiego chłodzenia cieczy (*ang. melt-spinning*), lub w postaci proszków, za pomocą metod mechanicznych, fizycznych lub chemicznych, takich jak: nawodorywywanie materiału HDDR (*ang. Hydrogenation, Disproportionation, Desorption, Recombination*), synteza mechaniczna MA (*ang. Mechanical Alloying*) i wysokoenergetyczne rozdrabnianie HEBM (*ang. High-Energy Ball-Milling*). W zależności od zastosowanej metody, otrzymuje się materiał o różnym rozdrobnieniu ziaren. Dla $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ rozdrobnienie to wynosi: w przypadku HDDR – ok. 10^{-1} μm , szybkiego chłodzenia cieczy – ok. 10^{-2} μm , MA i HEBM - 10^{-3} μm [2].

W przedstawionych badaniach, w celu otrzymania materiału przeznaczonego do wytwarzania magnesów nanokrystalicznych, wykorzystano metodę wysokoenergetycznego rozdrabniania.

Materiałem wyjściowym w tej technologii jest sproszkowany wstępnie stop o określonym składzie chemicznym, o określonej strukturze krystalograficznej. W początkowym stadium procesu rozdrabniania, przeważa tendencja łączenia się cząstek proszku – ich średnica powiększa się dwu-, trzy- krotnie w stosunku do średnicy cząstek wyjściowych. W miarę trwania procesu, cząstki rosną jednocześnie umacniając się podczas odkształceń. Po osiągnięciu pewnej krytycznej wielkości oraz krytycznego umocnienia, cząstka pęka i cykl powtarza się. Duże cząstki mają większą tendencję do pęknięcia, gdyż prawdopodobieństwo pojawienia się zarodka pęknięcia jest proporcjonalne do wielkości cząstki. Cząstki małe, w których nie występują zarodki pęknięć, mogą ulec dużemu odkształceniu i łączyć się z innymi małymi cząstkami. Po długim czasie trwania procesu, nawet małe cząstki są umocnione do tego stopnia, że także pękają, co może doprowadzić do rozdrobnienia proszku na krystality (lub cząstki amorficzne) o wielkościach od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Tendencja cząstek do stąpienia i kruszenia wyrównuje się, a rozmiar cząstek pozostaje stały w wąskim zakresie wymiaru [2].

Właściwości wytrzymałościowe i fizykochemiczne produktu wysokoenergetycznego rozdrabniania zależą od parametrów i warunków procesu (rys. 3).



Rys. 3. Parametry wpływające na właściwości uzyskanego produktu otrzymanego w procesie HEBM (wg [2])

Jak wynika z rysunku 3 na efekt końcowy wysokoenergetycznego rozdrabniania wpływa wiele czynników. Dlatego też, konieczne jest optymalizowanie tego procesu przez wykonanie wielu prób mielenia, a dzięki uzyskanym rezultatom dostosowanie parametrów procesu do specyfiki używanego sprzętu i zastosowanych warunków.

3. EKSPERYMENT

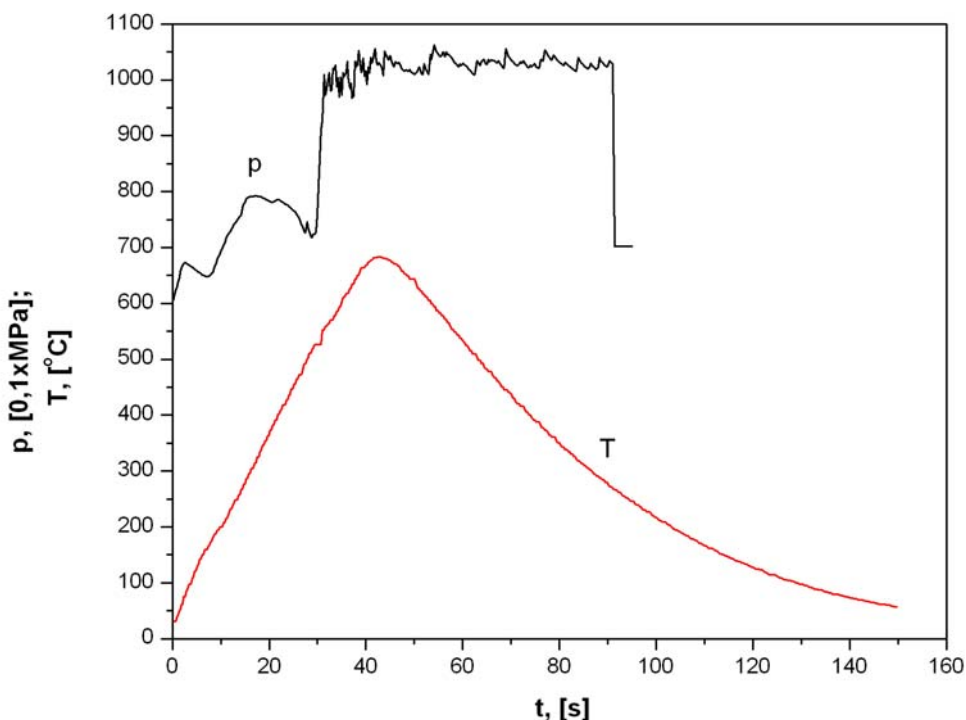
Jako surowiec, w procesie wysokoenergetycznego mielenia, wykorzystano stop o składzie chemicznym $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$. Taki skład chemiczny stopu został wybrany z uwagi na przyjętą technologię wytwarzania próbek magnesów – prasowanie na gorąco. Cechą charakterystyczną surowca stosowanego w tej technologii jest nadmiar neodymu (15% Nd) w stosunku do składu stechiometrycznego (12% Nd). Umożliwia on powstanie fazy ciekłej w wysokotemperaturowym procesie zagęszczania proszku, która stanowi tu środek poślizgowy.

Przed procesem mielenia stop był wstępnie rozdrabniany mechanicznie do średnicy cząstek ok. 1 mm. Tak otrzymany proszek, wraz z kulami, umieszczony był w misie zamykanej hermetycznie. Zarówno misa jak i kule wykonane były ze stali nierdzewnej. Proces napełniania i zamykania misy odbywał się w komorze rękawicowej wypełnionej argonem (o zawartości tlenu i wilgoci < 0,5 ppm), co zapewniało odpowiednią atmosferę ochronną podczas mielenia. Naważka wsadu, dla danej próbki surowca, wynosiła 32 g, a stosunek masy kul do masy proszku wynosił 20:1. W procesie mielenia stosowano młynek planetarno-kulowy Pulverisette 6 firmy Fritsch. Prędkość obrotowa młynka była jednakowa dla wszystkich prób i wynosiła 300 obr/min. W celu zbadania wpływu czasu mielenia na właściwości otrzymanych proszków oraz otrzymanych z nich magnezów, zastosowano różne czasy mielenia: 3, 11, 61, 100 i 150 godzin.

Otrzymane proszki poddane były badaniom rentgenograficznym. Pomiary wykonano na dyfraktometrze proszkowym DRON-2 wykorzystując do tego celu promieniowanie lampy kobaltowej Co z filtrem Fe. Pomiary były prowadzone metodą rejestracji krokowej w zakresie kątów 2θ od 10° – 70° . Morfologię otrzymanych proszków obserwowano również za pomocą mikroskopu skaningowego Tescan Vega II.

Magnezy z otrzymanych proszków wytwarzane były metodą prasowania na gorąco. W tym celu porcja proszku o masie 4 g umieszczana była w matrycy formy grafitowej (o wymiarach ϕ 11/ ϕ 40 mm), po czym forma była szczelnie zamykana stemplami. Powyższą czynność wykonywano w komorze z atmosferą argonu. Następnie forma grafitowa wraz z proszkiem umieszczana była w komorze próżniowej. Po przyłożeniu termopary do powierzchni matrycy formy, komora była zamykana, po czym wstępnie zagęszczano proszek na zimno pod ciśnieniem ok. 50 MPa. Gdy próżnia osiągnęła wartość 10^{-7} hPa załączano układ grzejny i zwiększano ciśnienie do ok. 100 MPa. Było ono utrzymywane na tym poziomie do zakończenia procesu zagęszczania. Od chwili załączenia prądu grzejnego temperatura rosła ze stałą prędkością $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ do wartości zadanej (500°C – 800°C), po czym forma wraz z wypraską były schładzane z prędkością ok. $330^\circ\text{C}/\text{min}$. Proces nagrzewania trwał ok. 40 s, a chłodzenia ok. 3,5 min. Są to ekstremalne prędkości zmian temperatury dostępne dla zastosowanego stanowiska i stosuje się je w celu skrócenia czasu oddziaływania wysokiej temperatury na materiał, co ogranicza rozrost ziarna. Przykładowe zmiany ciśnienia oraz temperatury, podczas trwania procesu prasowania na gorąco, przedstawiono na rysunku 4.

Gęstość otrzymanych wyprasek magnezów mierzono metodą cieczy immersyjnej [6]. Właściwości magnetyczne zostały zbadane metodą hallotronową [5] po namagnesowaniu w polu o indukcji 4 T.

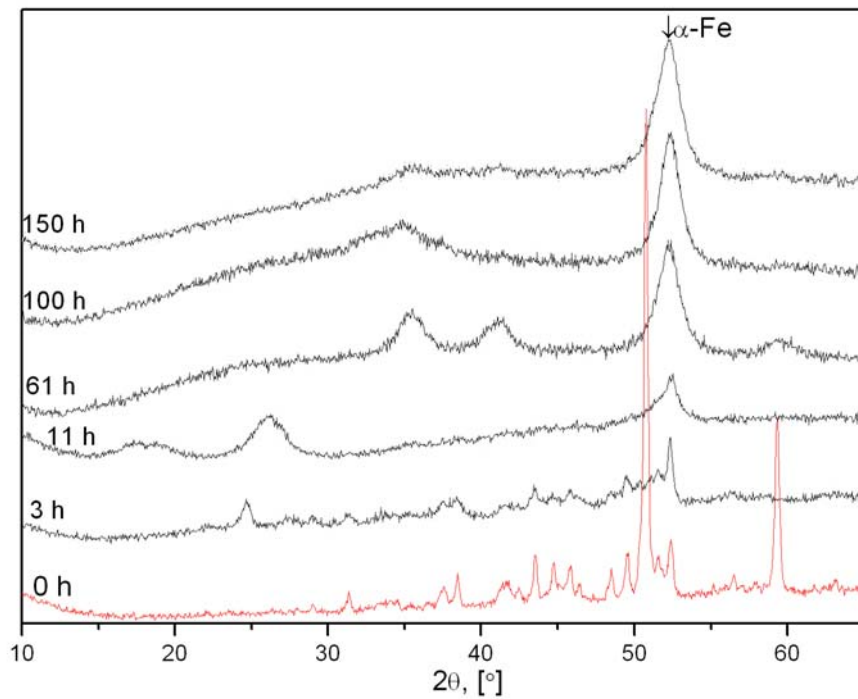


Rys. 4. Przykład zmian ciśnienia P i temperatury T w czasie procesu zagęszczenia na gorąco długotrwale mielonego proszku

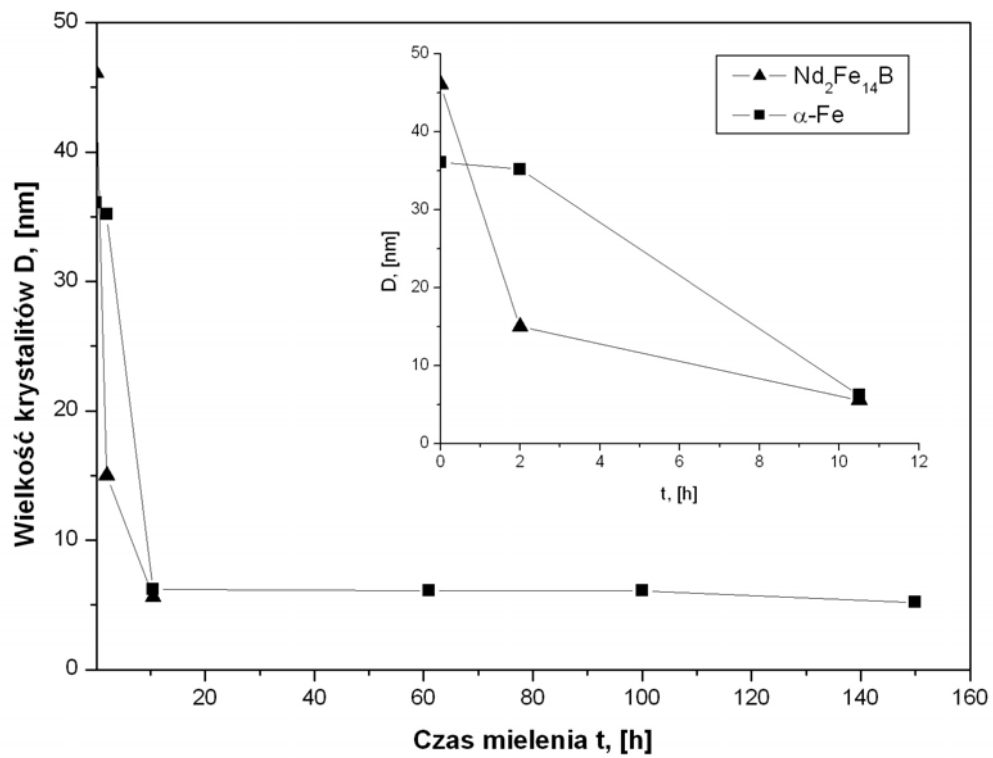
4. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Na rysunku 5 przedstawiono rentgenogramy rozdrobnionego stopu $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$ dla różnych czasów mielenia. Na rentgenogramie stopu wyjściowego zauważyć można wyraźne piki pochodzące od krystalograficznej struktury fazy $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ oraz pik od fazy $\alpha\text{-Fe}$ ($2\theta \approx 53^\circ$). Wraz ze wzrostem czasu mielenia, piki te ulegają rozszerzeniu, a intensywność ich maleje. Dla czasów mielenia powyżej 11 h, piki od fazy $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ całkowicie zanikają i zaobserwować można jedynie pik od fazy $\alpha\text{-Fe}$. Wskazuje to na amorfizację fazy $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wskutek długotrwałego mielenia. Na rentgenogramach proszków mielonych 61 h i dłużej pojawiają się również piki pochodzące od tlenków żelaza (zakres kątów 2θ : $35 - 42^\circ$).

Na podstawie połówkowej szerokości pików, wykorzystując równanie Sherrera, obliczono wielkości krystalitów faz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_6$ i $\alpha\text{-Fe}$, dla różnych czasów mielenia (rys. 6.). Zaobserwować można, że po przekroczeniu 11 h mielenia, wielkość krystalitów fazy $\alpha\text{-Fe}$ wynosi ok. 6 nm i nie ulega zmianie, mimo wydłużania czasu mielenia. Najmniejsza wielkość krystalitów wyznaczona dla fazy $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_6$, po 11-sto godzinnym mieleniu, wyniosła ok. 5,6 nm. Dla proszków o dłuższym czasie mielenia, wielkość ta nie mogła zostać wyznaczona ze względu na rozszerzenie pików i amorfizację fazy $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_6$.



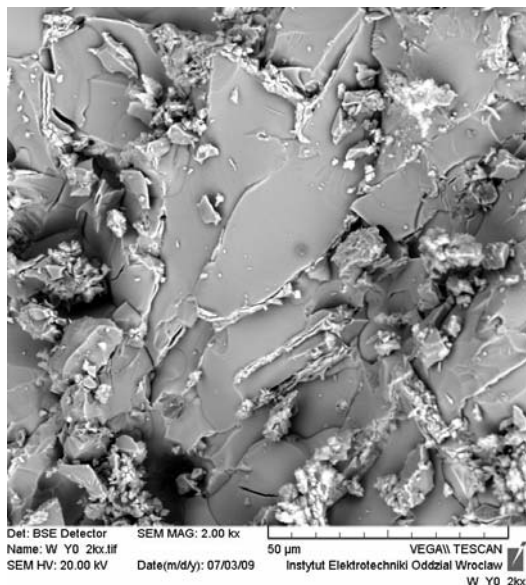
Rys. 5. Rentgenogramy proszków Nd-Fe-B po różnych czasach mielenia



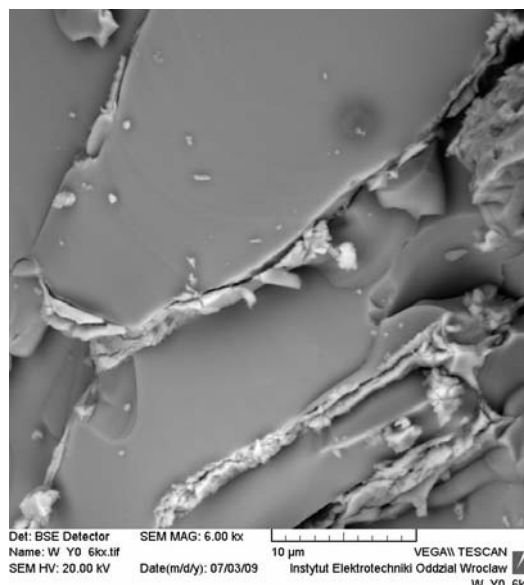
Rys. 6. Zmiana wielkości kryształitów faz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_6$ i $\alpha\text{-Fe}$ wraz ze wzrostem czasu mielenia proszku wyjściowego

Pomimo ustabilizowania się wielkości kryształitów fazy α -Fe i amorfizacji fazy $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_6$, wraz z wydłużaniem czasu mielenia, zmienił się wymiar cząstek proszku jak i ich stopień ich agregacji. Zdjęcia, wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego, proszków otrzymanych dla różnych czasów mielenia, przedstawiono na rysunkach 7 – 12.

a)



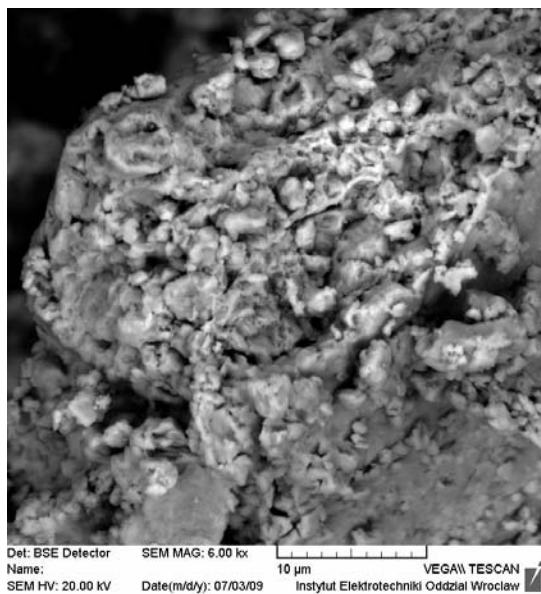
b)



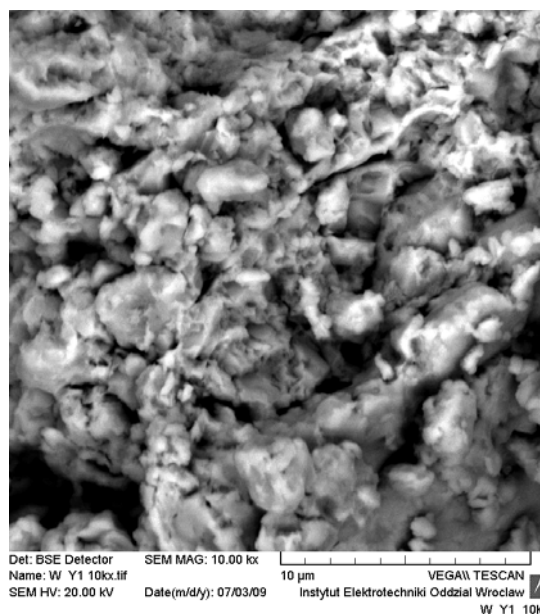
Rys. 7. Obraz z SEM proszku wyjściowego (przed mieleniem) – powiększenie:

a) 2 000 razy, b) 6 000 razy

a)



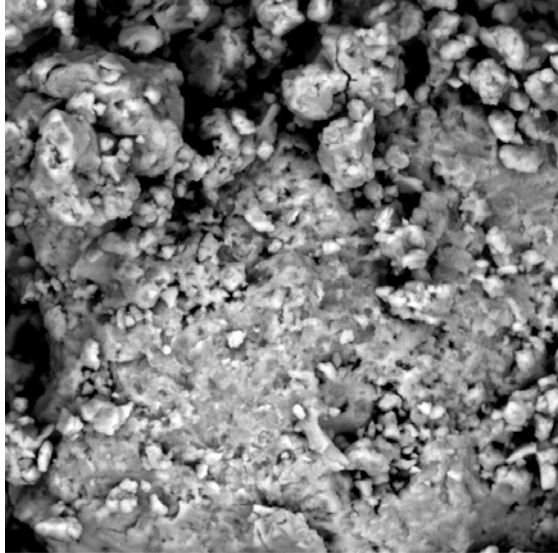
b)



Rys. 8. Obraz z SEM proszku po 3 h mielenia – powiększenie:

a) 6 000 razy, b) 10 000 razy

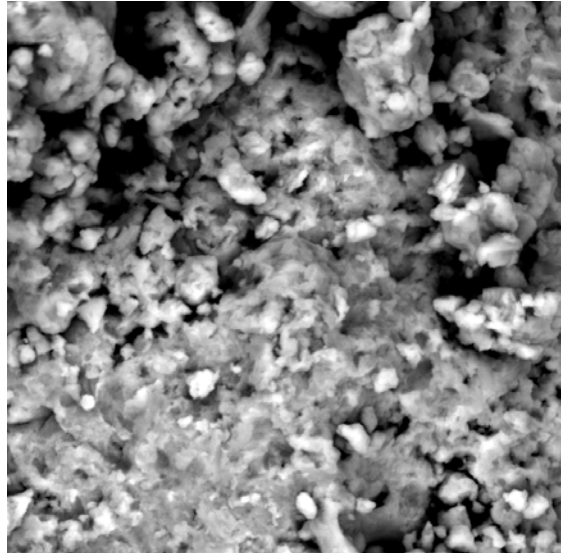
a)



Det: BSE Detector SEM MAG: 6.00 kx
Name: W Y2 6kx.tif
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 07/03/09

10 µm VEGA\\ TESCAN
Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław
W Y2 6kx

b)



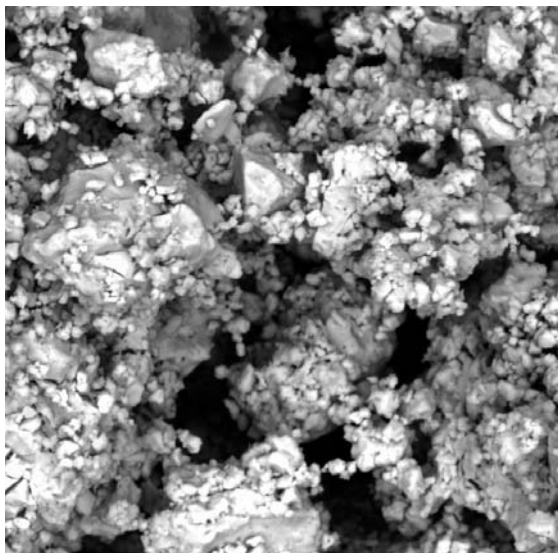
Det: BSE Detector SEM MAG: 10.00 kx
Name: W Y2 10kx.tif
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 07/03/09

10 µm VEGA\\ TESCAN
Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław
W Y2 10kx

Rys. 9. Obraz z SEM proszku po 11 h mielenia – powiększenie:

a) 6 000 razy, b) 10 000 razy

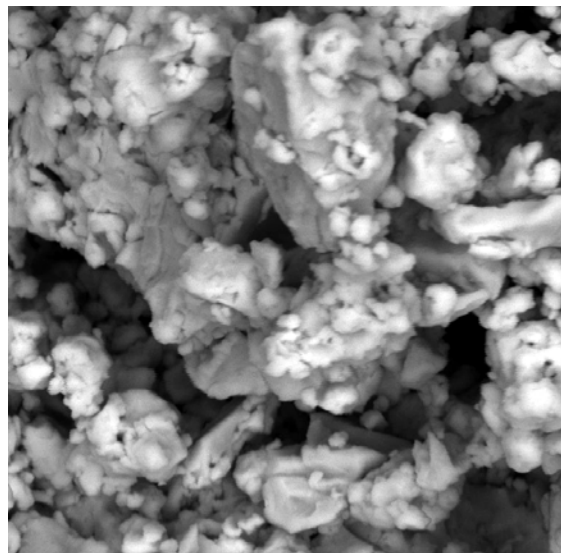
a)



Det: BSE Detector SEM MAG: 4.00 kx
Name: Y3 61h 4kx 20.10.09.tif
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 10/20/09

20 µm VEGA\\ TESCAN
Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław
Y3 61h 4kx 20.10.09.

b)



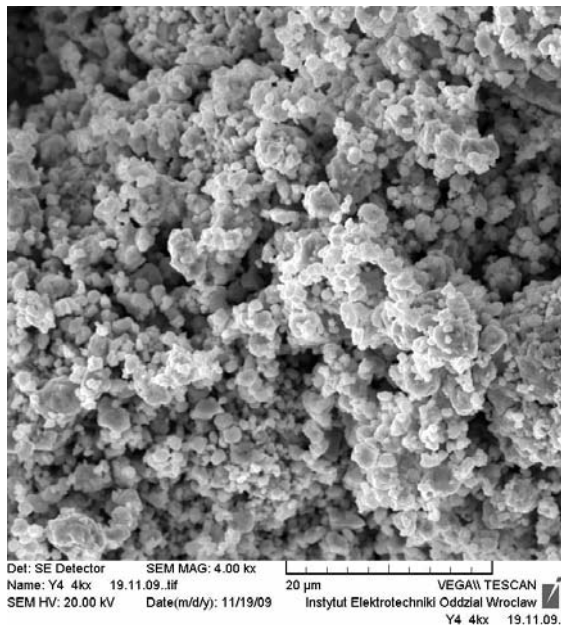
Det: BSE Detector SEM MAG: 10.00 kx
Name: Y3 61h 10kx 20.10.09.tif
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 10/20/09

10 µm VEGA\\ TESCAN
Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław
Y3 61h 10kx 20.10.09.

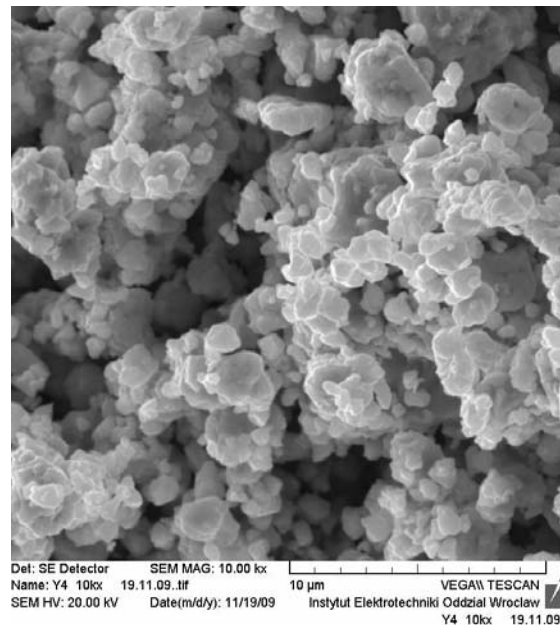
Rys. 10. Obraz z SEM proszku po 61 h mielenia – powiększenie:

a) 4 000 razy, b) 10 000 razy

a)

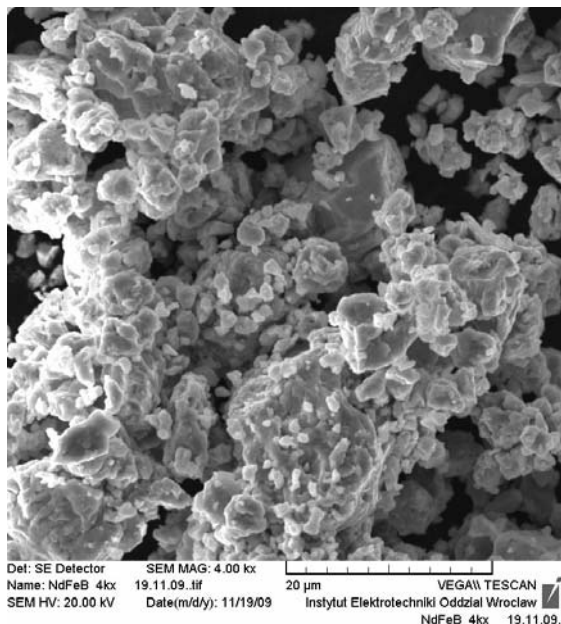


b)

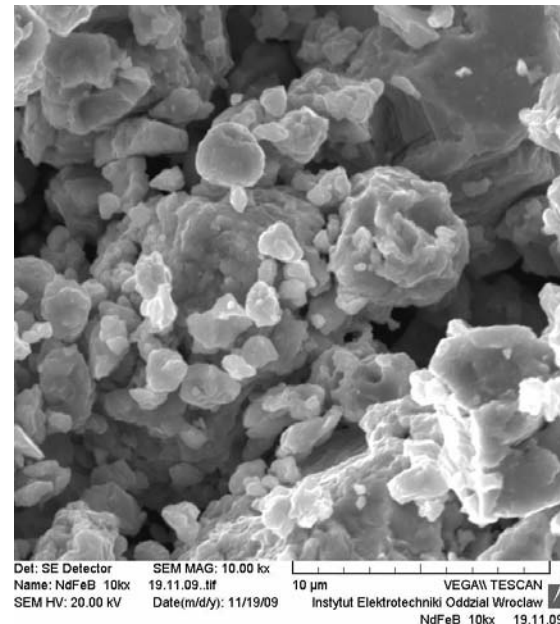


Rys. 11. Obraz z SEM proszku po 100 h mielenia – powiększenie:
a) 4 000 razy, b) 10 000 razy

a)



b)



Rys. 12. Obraz z SEM proszku po 100 h mielenia – powiększenie:
a) 4 000 razy, b) 10 000 razy

Wymiar cząstek proszku ma znaczący wpływ na stopień zagęszczenia wyprasek, a tym samym na ich gęstość. Gęstość wyprasek otrzymanych w procesie wytwarzania magnesów wynosiła od 71,0% do 99,9% wartości teoretycznej stopu ($7,60 \text{ g/cm}^3$), w zależności od czasu mielenia proszku. Zmiana temperatury zagęszczania proszku nie miała znacznego wpływu na otrzymaną gęstość wypraski. Zależała ona przede wszystkim od czasu rozdrabniania stopu, a więc wymiaru cząstek proszku i ich utwardzenia podczas mielenia. Gęstości najbliższe wartości teoretycznej otrzymano dla proszków mielonych przez 3, 11 i 61 godzin.

TABELA 1

Zestawienie gęstości oraz właściwości magnetycznych otrzymanych magnesów

Czas mielenia proszku:	Temperatura zagęszczania proszku T [°C]	Gęstość magnesu – % gęstości teoretycznej	Remanencja J_r [T]	Koercja J_Hc [kA/m]	Iloczyn $(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
3 h	690	98,6%	0,8	460	72
11 h	730	98,9%	0,8	400	50
61 h	775	99,9%	1,0	20	27
100 h	670	71%	0,5	10	1
150 h	695	82%	0,2	25	5

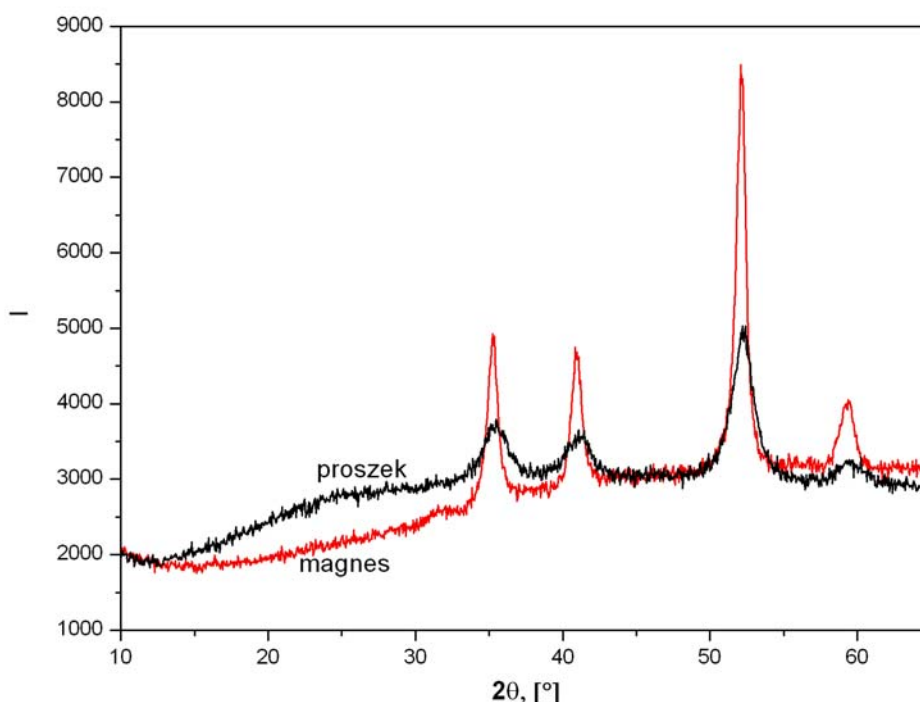
Stopień zagęszczenia proszku, znajduje swoje odzwierciedlenie we właściwościach magnetycznych otrzymanych magnesów. Dla magnesów uzyskanych z proszków mielonych w czasie od 3 do 61 godzin, remanencja rośnie. Najwyższą jej wartość to 1,0 T, odnotowana dla magnesów wytworzonych z proszku mielonego w czasie 61 godzin. Ponieważ są to magnesy nieorientowane, wynik taki należy uznać za bardzo dobry. Magnesy nieorientowane, ze stopu Nd-Fe-B, wytwarzane innymi metodami, charakteryzują się remanencją nie większą niż 0,81 T. Dalsze wydłużanie czasu rozdrabniania powoduje spadek remanencji.

Niestety, wraz ze zwiększaniem czasu rozdrabniania stopu maleje koercja magnesów. Gwałtowny jej spadek zaobserwowano dla magnesów otrzymanych z proszków mielonych powyżej 11 h. Jego przyczyną może być brak wystarczająco wykształconej struktury krystalograficznej wyprasek, otrzymanych z materiału amorficznego. Najprawdopodobniej, krótkotrwałe oddziaływanie temperatury, podczas procesu zagęszczania na gorąco, nie jest wystarczające do otrzymania odpowiednio wykryształizowanej struktury, zapewniającej wysoką koercję magnesu.

Na rysunku 13 przedstawiono rentgenogramy proszku mielonego w czasie 61 godz. oraz wytworzonego z niego magnesu. W przypadku rentgenogramu wykonanego dla magnesu, zauważyć można zwiększenie intensywności refleksów

oraz ich zwężenie w stosunku do rentgenogramu proszku. Wynika stąd, że proces prasowania na gorąco powoduje powstawanie krystalitów (jak wykazały obliczenia – o wymiarach ok. 11 nm). W próbce magnesu o takiej mikrostrukturze mogą zachodzić oddziaływania wymienne, co potwierdza podwyższona remanencja ($J_r = 1,0$ T). Niestety, niska koercja magnesu może oznaczać, że ziarna w materiale magnesu, mają zbyt małe rozmiary [1, 3]. W związku z tym, wydają się konieczne, wstępne wygrzewanie długo mielonych, częściowo lub całkowicie zamorfizowanych proszków, przed procesem prasowania, w celu wytworzenia struktury krystalograficznej i ziaren o odpowiednich rozmiarach. Czas i temperatura takiej obróbki termicznej muszą być dobrane indywidualnie dla danego surowca i dostępnego wyposażenia.

Na niską koercję materiału może mieć także wpływ jego utlenienie wskutek zwiększonej reaktywności chemicznej spowodowanej rozdrobnieniem [1].



Rys. 13. Rentgenogramy proszku mielonego w czasie 61 h oraz wytworzonego z niego magnesu

5. PODSUMOWANIE

Wyniki prac pokazują, że stosując długotrwałe mielenie stopu Nd–Fe–B w młynku planetarno-kulowym możliwe jest wytworzenie proszków o nanokrystalicznej i/lub amorficznej budowie cząstek. Nadmierne wydłużanie czasu mielenia stopu, wpływa niekorzystnie na gęstość wytworzonych magnesów. Naj-

lepsze właściwości, z punktu widzenia gęstości magnesu oraz remenencji, uzyskano dla proszku mielonego w czasie 61 godz. Niestety, próbki wytworzone z proszków mielonych ponad 11 h charakteryzują się bardzo niską koercją, która wynika najprawdopodobniej z niewystarczającej wielkości ziaren oraz intensywnego utleniania się proszku. Dlatego też wskazane jest zastosowanie obróbki cieplnej proszku w celu wstępnego wytworzenia krystalicznej fazy $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Obróbka taka musi być wykonana z zastosowaniem optymalnych parametrów: czasu i temperatury. Celowym może być również zmniejszenie ilości neodymu w stopie wyjściowym, który gromadząc się na granicach ziaren, stanowić może warstwę paramagnetyczną ograniczającą możliwość wymiennego oddziaływania ziaren. Jednak należy mieć na uwadze, iż nadmiar Nd, w stosunku do zawartości stechiometrycznej (12%), jest konieczny do wytworzenia magnesów, w procesie zagęszczania na gorąco, o zadawalającej gęstości.

LITERATURA

1. Jurczyk M., Cook J.S., Collocott S.J.: Application of high nergy ball milling to the production of magnetic powders from NdFeB – type alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 217 (1995) 65-68.
2. Jurczyk M.: *Nanomateriały. Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2001.
3. Leonowicz M.: *Nowoczesne materiały magnetycznie twarde. Wybrane zagadnienia*, Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996.
4. Leonowicz M., Wysłocki J. J.: *Współczesne magnesy. Technologie, mechanizmy koercji, zastosowania*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2005.
5. Nowak J., Dudzikowski I.: *Pomiar charakterystyk magnesów za pomocą hallotronów*, Prace Naukowe Instytutu Maszyn, Napędów i Pomiarów Elektrycznych nr 48, Seria: Studia i Materiały nr 20, Badania Maszyn Elektrycznych, Wrocław 2000, s. 319-325.
6. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Polska Norma PN – 80/C – 89035, *Tworzywa sztuczne; Oznaczanie Gęstości*, Wydawnictwo Normalizacyjne, 1980 r.
7. Rivoirard S., Givord D.: *Advanced Magnetic Nanostructures*, rozdz. 12, str. 349-350, Springer US, 2006.

NANOCRYSTALLINE TWO PHASE ISOTROPIC MAGNETS PRODUCED BY HEBM METHOD – STAGE I

Wojciech LIPIEC, Dominika GAWORSKA-KONIAREK,
Mariusz OZIMEK, Wiesław WILCZYŃSKI

ABSTRACT *The paper presents the results of preliminary work of production process of nanocrystalline powders by high-energy ball milling. These powders then were used as raw materials for the manufacturing of single-phase nanocrystalline Nd-Fe-B magnets. The influence of the milling process parameters on the morphology and magnetic properties of produced magnets were examined. The results of the work have shown that applying long-term milling of Nd-Fe-B alloy allows to obtain nanocrystalline powders or even powders with amorphous structure of particles. However, overmilling of powder, which result is its amorphousation, adversely affects the density and magnetic properties of magnets produced with the use of hot densification method.*

Dr inż. Wojciech LIPIEC jest adiunktem w Instytucie Elektrotechniki we Wrocławiu. Jest specjalistą w dziedzinie materiałów magnetycznie twardych. Przedmiotem jego prac, w ostatnich latach, było orientowanie materiałów magnetycznie twardych, ferrytowych oraz Nd-Fe-B. W ramach swej działalności, wytwarza te materiały, bada ich strukturę i właściwości magnetyczne. Projektuje i wykonuje urządzenia specjalne do prac technologicznych. Jednym z najważniejszych jego osiągnięć jest zbudowanie stanowiska do wytwarzania anizotropowych magnesów Nd-Fe-B, orientowanych w procesie odkształcenia plastycznego na gorąco oraz optymalizacja parametrów tego procesu.



Mgr inż. Dominika GAWORSKA-KONIAREK – absolwentka Politechniki Wrocławskiej Wydziału Podstawowych Problemów Techniki. Po ukończeniu studiów pracowała na Politechnice Wrocławskiej w Instytucie Maszyn, Napędów i Pomiarów Elektrycznych przy realizacji dwóch projektów UE: „Mikromaszyny, kompozyty i materiały na bazie nowej generacji dielektromagnetyków” i „Wysokonapięciowe silniki asynchroniczne pracujące w ciekłych gazach naturalnych”. Od 2008 r. pracownik Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu, gdzie zajmuje się badaniami materiałów magnetycznie miękkich oraz ich zastosowaniem w elektrotechnice.



Mgr inż. Mariusz OZIMEK – absolwent Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Obecnie doktorant Wydziału Elektrycznego oraz pracownik Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu. Za swoją pracę magisterską – „Materiały magnetyczne absorbujące promieniowanie elektromagnetyczne wysokiej częstotliwości” otrzymał drugą nagrodę w konkursie im. prof. Skowrońskiego na najlepszą pracę dyplomową. W pracy doktorskiej zajmuje się wykorzystaniem technik próżniowych do wytwarzania materiałów barierowych dla promieniowania elektromagnetycznego.

Doc. dr hab. Wiesław WILCZYŃSKI jest pracownikiem naukowym w Instytucie Elektrotechniki. Od początku do chwili obecnej zajmuje się materiałami magnetycznie miękkimi (blachami, taśmami amorficznymi i nanokrystalicznymi, ferrytami) ich badaniami, sposobami wytwarzania oraz wpływem technologii wytwarzania rdzeni magnetycznych na ich właściwości magnetyczne. Jest autorem ok. stu prac z zakresu materiałów magnetycznych i zastosowania pól magnetycznych oraz trzech patentów. Brał udział czynny na wielu konferencjach zagranicznych i krajowych. Obecnie jest Dyrektorem Instytutu Elektrotechniki w Warszawie.

