

HDDR postopek kot metoda za pripravo visokokoercitivnih NdDyFeB prahov, dopiranih z ZrO₂

HDDR Process as a Method for Preparing High Coercive ZrO₂ Doped Nd-Dy-Fe-B Magnetic Powders

Dimc F¹, S. Kobe Beseničar, Institut Jožef Stefan, Ljubljana
B. Saje, Iskra Magneti, Ljubljana

Pozitiven vpliv dodatka cirkon oksida na magnetne lastnosti in korozijsko obstojnost Nd-Dy-Fe-B sintranih magnetov je bil že predhodno ugotovljen. Iz literature je znan tudi pozitiven vpliv dodatkov refraktarnih elementov kot so Zr, Hf in Ga pri pripravi anizotropnih HDDR prahov. Naš prispevek opisuje rezultate raziskave uporabe HDDR (hidrogenacija, dekrepitacija, disproporcionacija, rekombinacija) postopka kot metode za pripravo visoko-koercitivnih Nd-Dy-Fe-B prahov. Študirali smo vpliv parametrov postopka priprave na velikost delcev, porazdelitev velikosti delcev in morfologijo prahov, dobljenih po HDDR postopku. Prahove smo karakterizirali z merjenjem magnetnih lastnosti v različnih fazah postopka priprave in določili optimalne pogoje. Koercitivna sila Nd-Dy-Fe-B prahov z dodatkom cirkon oksida, ki smo jo dosegli pri optimalnih pogojih, je 1400kA/m in močno presega do sedaj dosežene vrednosti. Po literaturnih podatkih je bila najvišja vrednost, ki so jo dosegli tuji avtorji z Nd-Fe-B prahovi pripravljenimi po HDDR postopku, 1100kA/m.

Ključne besede: Nd-Dy-Fe-B magnetni prahovi, HDDR postopek

The beneficial influence of zirconia on microstructure and consequently the magnetic properties and corrosion resistance of sintered Nd-Dy-Fe-B magnets was established previously. It was already reported that Zr, Hf, and Ga are the most effective additions for producing anisotropic HDDR powders. The present paper deals with the use of the HDDR process as the preparative method for obtaining zirconia doped high coercive Nd-Dy-Fe-B powders. The influence of the processing parameters on the magnetic properties of the powders obtained was studied. Powders were characterized by magnetisation measurements at various stages of the HDDR process and the optimal conditions were recognized. The coercive force of the ZrO₂ doped Nd-Dy-Fe-B powders, which was reached during optimal conditions, was 1400kA/m, and is much higher than the values known from the literature. The highest coercive force of the HDDR processed Nd-Fe-B powders published so far was 1100kA/m.

Key words: Nd-Dy-Fe-B magnetic powders, HDDR process

1. Uvod

HDDR je eden od pogosto uporabljenih postopkov v procesu izdelave Nd-Fe-B magnetov. Iz osnovne zlitine - spojine redkih zemelj, železa in bora dobimo s HDDR postopkom izotropen magneten prah⁽¹⁻⁵⁾. Z dodajanjem cirkonija osnovni talini postane po HDDR postopku pripravljen prah anizotropen. Koercitivnost (H_c) samega prahu, pripravljenega po tem postopku, po literaturnih podatkih doseže vrednosti do 1100kA/m^(5,6).

V poročilih o našem dosedanjem delu smo opisali pozitiven vpliv cirkon oksida na mikrostrukturo sintranih Nd-Dy-Fe-B magnetov in s tem tudi na njihove magnetne lastnosti ter odpornost proti koroziji^(8,9).

Želeli smo torej pripraviti visokokoercitiven Nd-Dy-Fe-B magneten prah po HDDR postopku. Pripravili smo osnovno zlitino s sestavo kot je že objavljena v literaturi⁽⁹⁾ in ji dodali 1 utež. % ZrO₂. V tem prispevku smo se osredotočili samo na pripravo magnetnih prahov ter opis in meritve njihovih lastnosti. Visokokoercitivni prahovi naj bi bili kot osnovna surovina v nadaljevanju primerni za izdelavo plastomagnetov.

¹ Franc DIMC, dipl. inž. elekt.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

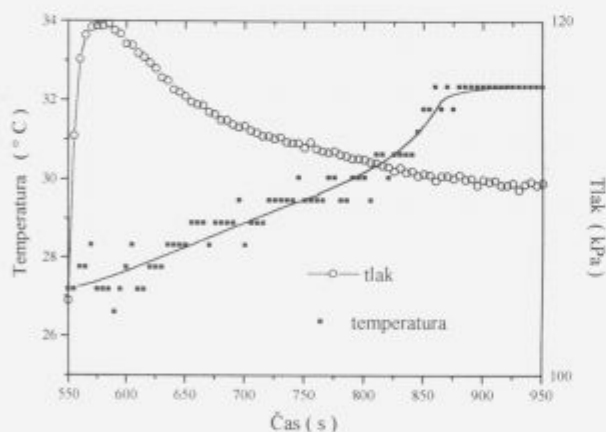
2. Izhodišča

HDDR izvira iz predhodnih HD in HDD postopkov⁽¹⁾, ki sta omogočila proces priprave magnetnega Nd-Fe-B prahu iz težko mlevne taline. Pridobljeni prahovi so finejši kot bi jih dobili z mletjem (na primer v atritorskem mlinu), predem pa so sferične oblike, kar dobro vpliva na njihovo koercitivnost. Ker HDDR postopek tudi zmanjšuje količino prostega železa v pridobljenem prahu glede na talino, izboljšuje magnetne lastnosti surovine bodočega magneta.

Magnetni momenti lahkih redkih zemelj (RZ), kamor spada Nd, se sklapljajo z magnetnim momentom Fe pod mreže v spojin $RZ_2Fe_{14}B$ feromagnetno⁽²⁾. Dopiranje te spojine s paramagnetnimi spojinami (ZrO_2) zmanjšuje njen odziv na vzbujanje z magnetnim poljem, to je magnetizacijo.

3. Eksperimentalno delo

Vzorci osnovne zlitine za HDDR postopek smo pripravili z obločnim taljenjem zlitin NdFe, DyFe, FeB, Fe prahu in dodatka ZrO_2 . Talili smo v atmosferi čistega Ar. Zaradi nagnjenosti redkih zemelj k oksidaciji smo s predhodnim taljenjem Ti kroglice atmosferi v peči odvzeli morebitni kisik. Staljene tablete smo nato obdelali po HDDR postopku. Na sobni temperaturi in majhnem nadtlaku vodika (120 kPa) smo tablete pustili do zaključka eksotermne hidrogenacijske reakcije (slika 1), nato pa segreli do različnih temperatur med 750 in 850°C. Hidrogenacija v pretoku vodika je potekala še dve uri. Po enournem evakuiranju peči na enaki temperaturi (do tlaka 10 mPa) smo vzorce skupaj s pečjo ohladili do sobne temperature.



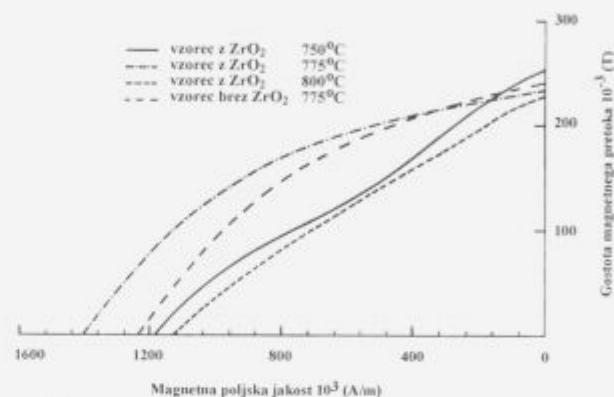
Slika 1: Časovni potek naraščanja temperature 1 cm nad vzorcem in upadanja tlaka vodika v peči med začetno hidrogenacijo
Figure 1: Temperature as a function of pressure during the hydrogenation process

Rahlo zdrobljen material smo drobili v terilnici v fin prah, kateremu smo izmerili magnetne lastnosti. Za meritve masne magnetizacije smo uporabili merilnik magnetne susceptibilnosti (DSM8, Manics). Intrinzično koercitivno magnetno poljsko jakost smo izmerili s merilnikom magnetnega pretoka. (MPS permeameter, Dr. Steingroever) priključenim na odjemno tuljavo, ki v reži elektromagnetnega jarma obdaja merjeni vzorec. Ponovljivost in primerljivost meritev smo dosegli z mešanjem enakih količin materiala in veziva (epoxy) - v vseh primerih (utež.% 85/15). Vzorce smo pulzno namagnetili s poljsko jakostjo 4000 kA/m in razmagnetili z 2000 kA/m. Prahove smo analizirali tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom SEP/EP-

MA (JEOL JXA 840A). Fazno sestavo prahov smo določili iz rezultatov meritev s presevnim elektronskim mikroskopom - TEM (JEOL 200 FX).

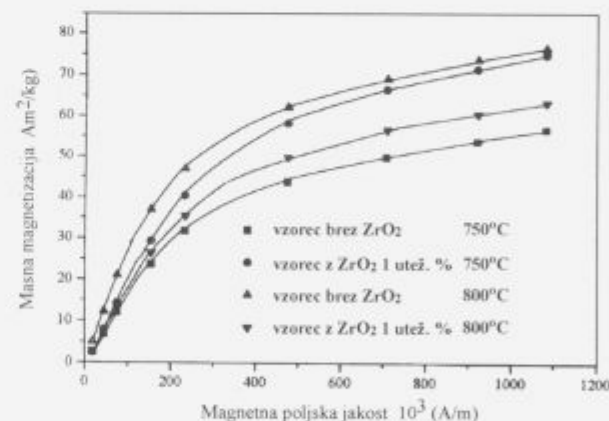
4. Rezultati in diskusija

Slika 2 prikazuje razmagnetilne krivulje prahov, ki smo jih pripravili s HDDR postopkom pri različnih temperaturah. Primerjava lastnosti vzorcev z dodatkom cirkon oksida in brez njega kaže, da je največjo intrinzično koercitivnost 1400 kA/m dosegel vzorec z dodanim ZrO_2 , hidrogeniran na 775°C. Slabše magnetne lastnosti na 750°C pripisujemo večji količini prostega železa, manjšo koercitivnost na 800°C pa rasti zrn.



Slika 2: Razmagnetilne krivulje po HDDR postopku pripravljenih magnetnih Nd-Dy-Fe-B prahov na različnih temperaturah. Prikaz vpliva ZrO_2

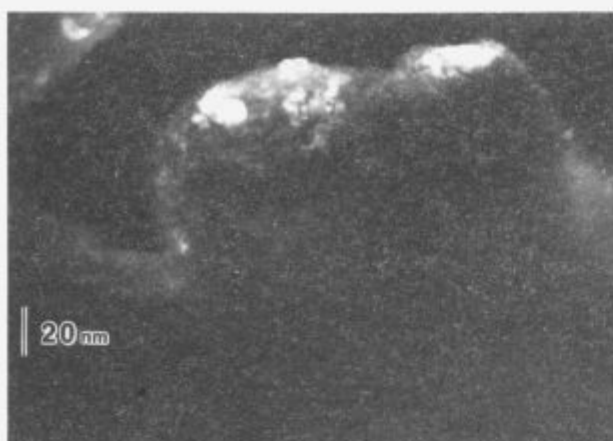
Figure 2: Demagnetising curves of Nd-Dy-Fe-B powders obtained by the HDDR process at different temperatures



Slika 3: Rezultati meritev masne magnetizacije prvega magnetenja po HDDR postopku pripravljenih in nedopiranih magnetnih Nd-Dy-Fe-B prahov na temperaturah 750°C in 800°C

Figure 3: Ms measurements after the first magnetisation of Nd-Dy-Fe-B powders produced by HDDR

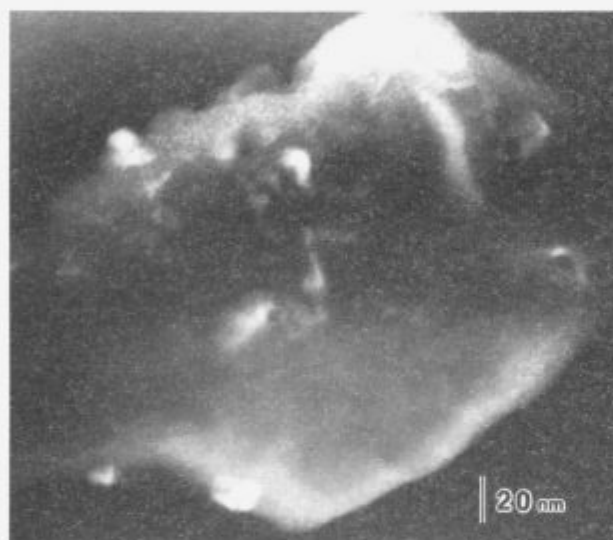
Na sliki 3 vidimo razliko masnih magnetizacij vzorcev z in brez dodatka cirkon oksida, obdelanih na različnih temperaturah. S ponavljanjem nizov meritev smo pokazali ponovljivost rezultatov v razredu 5%. Razliko bolj pripisujemo težko ponovljivi pripravi vzorcev na meritev kot nehomogenosti samih vzorcev. Povečevanje temperature hidrogenacije s 750°C na 800°C poveča vzorec brez cirkon oksida izmerjeno masno magnetizacijo, medtem ko jo vzorcem z dodatkom te spojine



a)

Slika 4-a: TEM posnetek trdomagnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ brez dodatka ZrO_2

Figure 4-a: TEM micrograph of the hard magnetic phase in Nd-Dy-Fe-B samples without zirconia



b)

Slika 4-b: TEM posnetek trdomagnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ z dodatkom ZrO_2

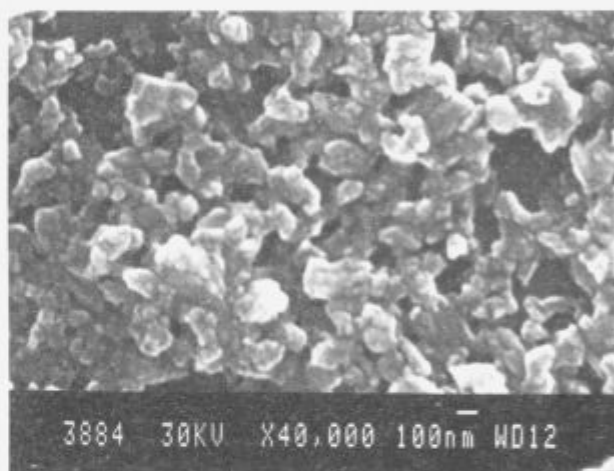
Figure 4-b: TEM micrograph of the hard magnetic phase in Nd-Dy-Fe-B samples with zirconia addition

zmanjša. Zmanjšanje masne magnetizacije vzorcev z dodatkom glede na vzorce brez ZrO_2 dodatka je lahko posledica vgrajevanja Zr v mrežo trdomagnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ in s tem magnetnega razredčenja.

Najbolj verjeten razlog, da se rekombinacija začne že pri nizkih temperaturah, kar povzroča višjo magnetizacijo dopiranega vzorca pri nižji temperaturi, je verjetno v različni kinetiki reakcije s cirkon oksidom dopiranih vzorcev, kar potrjuje predpostavko, da Zr kot dodatek vpliva na disproporcionacijo tako, da jo lokalno zavira in s tem, zaradi prisotnih nukleonov, vpliva tudi na rekombinacijo.⁽⁶⁾

TEM preiskave so potrdile domnevo o vplivu ZrO_2 na potek kristalizacije v procesni fazi rekombinacije. Kristaliti obeh faz: trdomagnetne $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ faze in faze bogate z Nd so najmanj za red velikosti večji pri vzorcih dopiranih z ZrO_2 kot pri vzorcih brez dodatka, pripravljenih z enakimi procesnimi parametri. Razlika velikosti zrn med vzorcema brez dodatka in z dodatkom

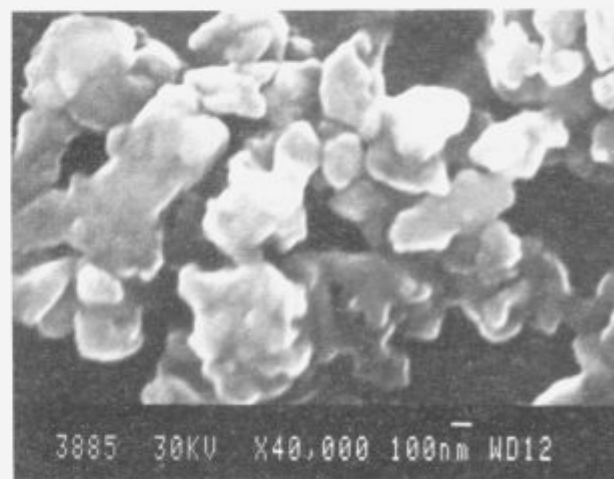
ZrO_2 , je razvidna tako s TEM slik 4-a in 4-b, kot tudi s SEM posnetkov 5-a in 5-b. Rekombinacijski proces v vzorcih brez cirkon oksida je počasnejši, kar povzroča nižjo masno magnetizacijo na nižjih temperaturah obdelave po HDDR postopku. Na 800°C je kinetika rekombinacijskega procesa hitrejša, nastali kristali zrastejo do 20 nm. Posledica večjih kristalov je zato večja masna magnetizacija vzorcev brez dodatka cirkon oksida. Z izkušnjami, ki smo si jih pridobili med pripravo, analiziranjem in meritvami Nd-Dy-Fe-B vzorcev z dodatkom ZrO_2 po HDDR postopku, sklepamo, da je za pripravo visokokoercitivnih magnetnih prahov optimalna temperatura hidrogenacije pri obstoječih preostalih procesnih parametrih 775°C . V našem nadaljnjem delu bomo preučili postopek izdelave anizotropnih plastovezanih in vroče stisnjenih magnetov.



a)

Slika 5-a: SEM posnetek trdomagnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ brez dodatka ZrO_2

Figure 5-a: SEM micrograph of the Nd-Dy-Fe-B sample without zirconia



b)

Slika 5-b: SEM posnetek trdomagnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ z dodatkom ZrO_2

Figure 5-b: SEM micrograph of the Nd-Dy-Fe-B sample with zirconia addition

5. Sklep

Predpostavljamo, da so visoke vrednosti H_c HDDR prahov v primerjavi z literaturnimi podatki, posledica kombinacije dodatka Dy in ZrO_2 ter optimalnih procesnih parametrov.

6. Literatura

- ¹ Takeshita, T. in Nakajama, R., Magnetic Properties and Microstructures of the Nd-Fe-B Magnet Powder Produced by Hydrogen Treatment, *J. Appl. Phys.* 70, 7, 1991, 3770-3774
- ² Harris, I. R., The Use of Hydrogen in the Production of Nd-Fe-B-Type Magnets and in the Assessment of Nd-Fe-B-Type Alloys and Permanent Magnets, *Proc. 12th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, Canberra*, 1992, 347
- ³ McGuinness, P. J., Zhang, X. J., Yin, X. J., in Harris, I. R., Hydrogenation, Disproportionation and Desorption (HDD): an effective Processing Route for Nd-Fe-B Type Magnets, *J. Less-Common Metals* 158, 1990, 359-365
- ⁴ Harris, I. R. in McGuinness, P. J., Hydrogen: its Use in the Processing of Nd-Fe-B-Type Magnets, *J. Less-Common Metals*, 172-174, 1991, 1273-1284
- ⁵ Verdier, M., Morros, J., Pere, D., Shell, N. in Harris, I. R., Stability of Nd-Fe-B Powders Obtained by Hydrogen Decrepitation, *IEEE Transactions on Magnetics*, 30, 2, 1994, 657-659
- ⁶ Fujita, A. in Harris, I. R., Magnetic Anisotropy in Arc-Cast Nd-Fe-B-Zr Alloys, *IEEE Transactions on Magnetics*, 29, 6, 1993, 2803-2807
- ⁷ Buschow, K. H. J., *Ferromagnetic Materials*, 4, 1, 1988
- ⁸ Beseničar, S., Saje, B., Dražič, G. in Holc, J., The Influence of ZrO_2 Addition on the Microstructure and the Magnetic Properties of Nd-Dy-Fe-B Magnets, *JMMM*, 104-107, 1992, 1175-1178
- ⁹ Kobe Beseničar, S., Holc J., Dražič, G., in Saje, B., The Influence of ZrO_2 Addition on Phase Composition in the Nd-Dy-Fe-B System and Improved Corrosion Resistance of the Magnets, *IEEE Transactions on Magnetics*, 30, 2, 1994, 693-695