PULVERMETALLURGISK FREMSTILLING AF NdFeB PERMANENTE MAGNETER

af

KNUD AAGE THORSEN
Instituttet for Metallære
Bygn. 204
2800 Lyngby
&
KENNETH EVEN ANDERSEN
Industriselskabet Ferroperm A/S
Stubbeled 7
2950 Vedbæk

ABSTRACT

A survey is given of the powder metallurgy route for the manufacturing of neodymium-iron-boron magnets. The reactivity of the NdFeB material with oxygen, hydrogen and water is discussed. Finally the development in substitution with different elements in order to improve the coercivity, the corrosion resistance and the thermal stability of the NdFeB magnets is presented.

INDLEDNING

I magnetiske materialer deles de magnetiske egenskaber op i indre og ydre magnetiske egenskaber. Indre magnetiske egenskaber er afhængige af de atomare magnetiske egenskaber af de anvendte grundstoffer, krystalstrukturen og den kemiske sammensætning men uafhængig af mikrostrukturen og den geometriske form af magneten.

Af eksempler på indre magnetiske egenskaber kan nævnes ; curietemperaturen T_c(K), den spontane magnetisering M_s(J/T/m^3), det atomare magnetiske moment μ(μ_B/atom), den magnetokrystallinske anisotropi K_i(J/m^3) og det anisotrope felt H_a(A/m).

Ydre magnetiske egenskaber kan alle relateres til karakteristiske størrelser på en hysteresesløjfe. Remanens B_r(T) og koercivitet H_c(A/m) er kritisk afhængige af materialets mikrostruktur og orienteringen af kornene.

Begge typer skal optimeres, men det er nødvendigt at tage de indre magnetiske egenskaber i betragtning, da disse sætter følgende begrænsninger for den optimale hysteresesløjfe:

$$B_r < \mu_0 \cdot M_s \quad ; \quad H_c < H_a$$

Ønskes nærmere oplysninger om betydningen af de magnetiske størrelser henvises til [1].

Et ideelt materiale for magneter skal kunne opfylde følgende kriterier [2] :

a) Høj curietemperatur T_c > 600K idet magneter normalt arbejder ved max. den halve Curietemperaturen

b) Stor spontan magnetisering M_s. Det indebærer, at
   1) materialet hovedsagelig hvis ikke fuldstændig er sammensat af magnetiske atomer,
   2) store individulle atomare momenter,
   3) atomerne skal koble paralellt i en ferromagnetisk struktur.

c) Stor magnetokrystallinsk anisotropi, hvilket indebærer at den magnetiske fase skal have en krystalstruktur, der er af lavere symmetri end kubisk (tetragonal, hexagonal..).

d) Lille temperaturafhængighed af B_r og H_c i arbejds temperaturintervallet.

e) Mikrostuktur med kornene ens orienteret og med korn der består af enkeltdomæner, således at henholdsvis B_r og H_c får størst mulig værdi.

f) God korrosionsbestandighed

g) Lav pris

HISTORISK UDVIKLING INDEN FOR PERMANENTE MAGNETER

Permanente magneter har været kendt siden århundredeskiftet. De magnetiske egenskaber, her specielt energiproduktet, er blevet voldsomt forbedret fra 2 til 400 kJ/m^3 inden for de sidste 90 år (se fig 1).

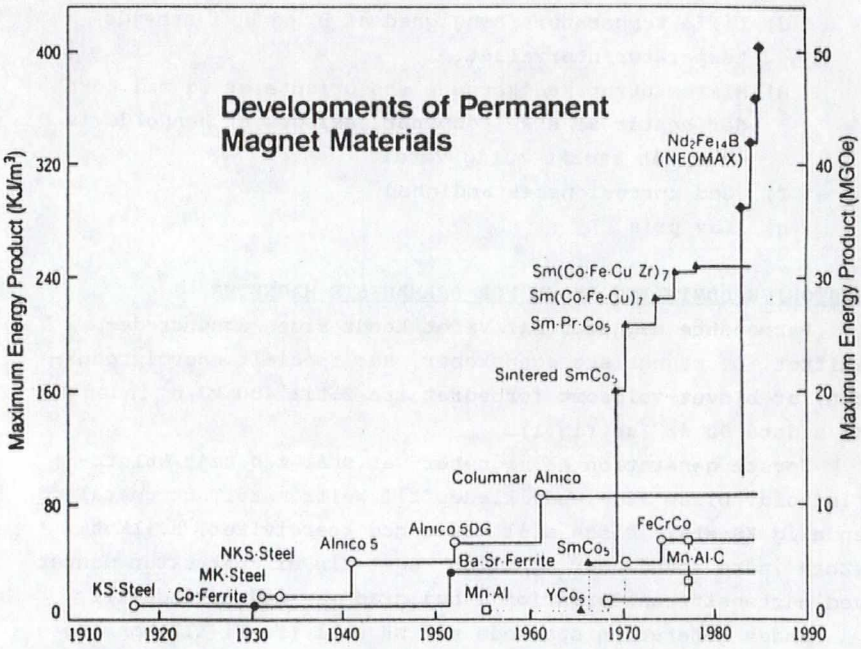
Første generation af magneter var stål med højt kulstofindhold. Disse videreudvikledes til wolframstål, chromstål og endelig KS stål. Disse stål havde god koercivitet, hvilket store indre spændinger og/eller meget fin mikrostruktur dannet ved martensittransformation i høj grad var medvirkende til.

Anden generation startede med MK stål (Fe-Ni-Al) omkring 1930 og forbedredes til Alnico magneter, som stadig anvendes.

Tredie generation er baseret på Ba- og Sr-feritter, Mn-Al, Mn-Bi og sjælden-jordart/cobolt legeringer. Disse sidste magneter udviste stor anisotropi, således at man opnåede meget

bedre remanens end tidligere. Dette ledte en nye generationer af magneter, hvor sjældne jordarter blev kombineret med et overgangsmetal. Disse legeringer kan opdeles i tre generationer begyndende med $Sm(Co,Pr)_5$ baserede legeringer (1965-1975), derefter $Sm_2(Fe,Co,Cu,Zr)_{17}$(1975-1982) og til sidst $Nd_2Fe_{14}B$ baserede legeringer (1983-1986).

Indtil 1970 var SmCo magneter de stærkeste, der fandtes på markedet, men en stor prisstigning på kobolt sidst i 70'erne, som følge af politisk uro i Zambia, var sammen med begrænsede mængder samarium med til at sætte skub i udviklingen af NdFeB permanente magneter.



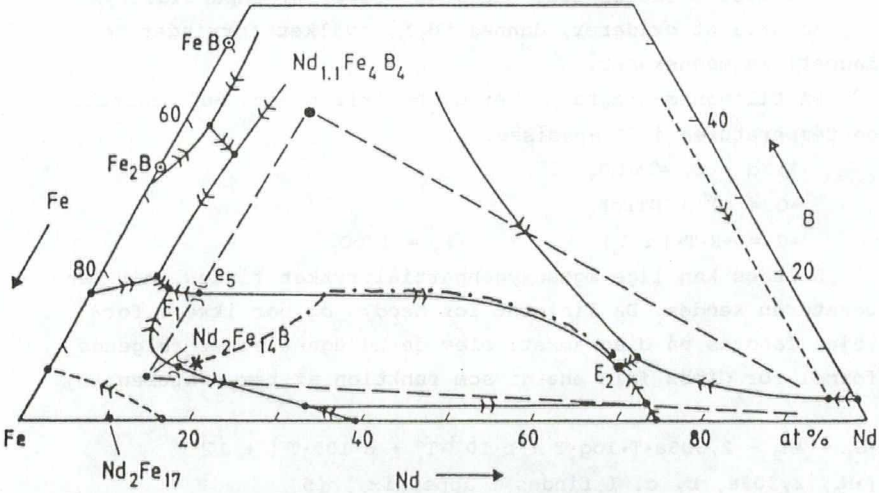
Figur 1 : Udviklingen af permanente magnet materialer, energiproduktet er afbildet som funktion af årstallet [3].

KEMISKE EGENSKABER AF NdFeB MATERIALET

Fasediagrammet.

Det ternære fasediagram for Nd-Fe-B indeholder 3 intermetalliske faser, der er blevet identificeret. Disse er $T_1(Nd_2Fe_{14}B)$ fasen, som er den magnetiske hovedfase i commercielt tilgængelige Nd-Fe-B magneter. Den anden fase $T_2(NdFe_4B_4)$ er umagnetisk. Den tredie fase $T_3(Nd_2FeB_3)$ er uinteressant i denne sammenhæng, da den ikke indgår i kommercielt tilgængelige NdFeB magneter.

Standardlegeringen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ ligger i et område af fasediagrammet, hvor T_3-fasen ikke indgår (standardlegeringens sammensætning er markeret med en * på figur 2).



Figur 2 : Det ternære fasediagram for NdFeB med liquidus projektioner og afkølingsforløb af smelte med bruttosammensætningen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ indtegnet [4].

I sintrede NdFeB magneter med bruttosammensætningen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ findes tre faser i strukturen, der er fordelt som vist i tabel 1. Fordelingen er udregnet på baggrund af det på figur 2 viste afkølingsforløb.

	primær	sekundær	tertiært	total
(2-14-1)	78,20	10,51	1,43	90,14
(1-4-4)	----	5,54	0,72	6,26
Nd-fase	----	----	3,60	3,60
Total	78,20	16,05	5,75	100,0

Tabel 1 : Fasefordelingen i $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ udregnet efter langsom afkøling af smelten.

Reaktion med oxygen.

Neodym indgår i alle faserne i systemet, og specielt den rene Nd-fase oxiderer selv ved meget lave oxygenpartialtryk. Når materialet oxiderer, dannes Nd_2O_3, hvilket forringer de magnetiske egenskaber.

På Ellingham-diagrammet er Gibbs frie energi ΔG^0 ordinat, og temperaturen i °C abscisse.

$$\tfrac{4}{3}\,Nd + O_2 = \tfrac{2}{3}\,Nd_2O_3$$

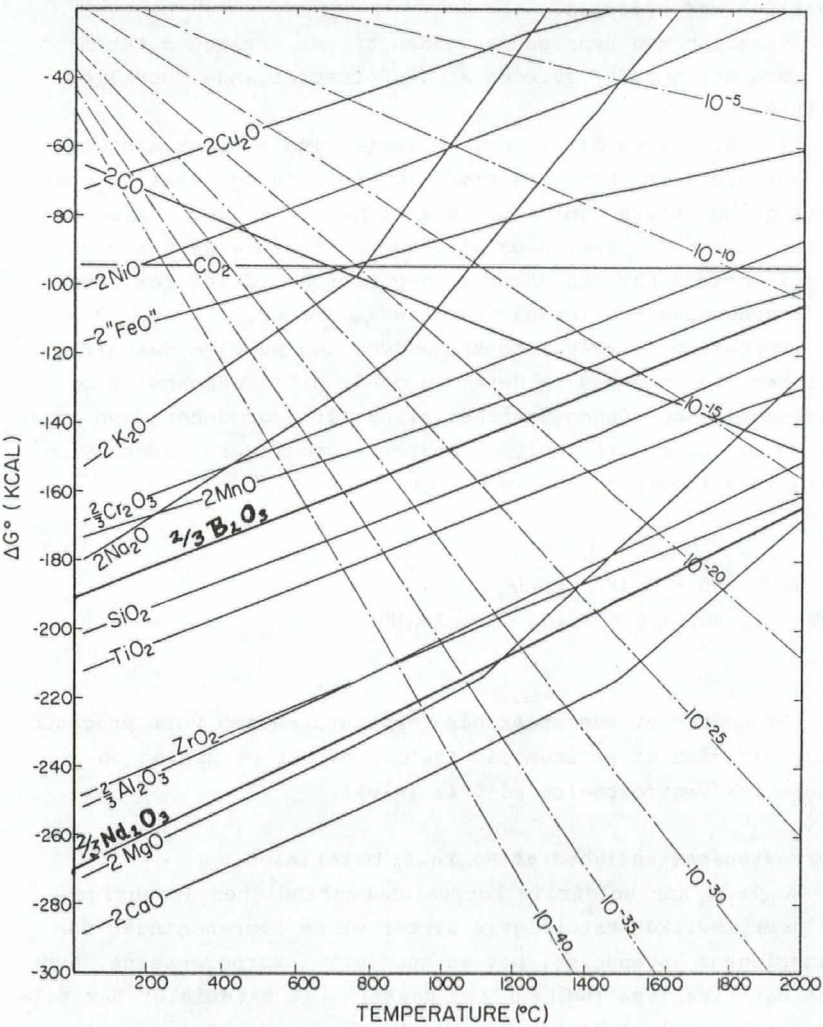
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln K_a$$

$$\Delta G = -R\cdot T\cdot \ln(K_a) \qquad ; \qquad K_a = 1/pO_2$$

Således kan ligevægtsoxygenpartialtrykket findes, når temperaturen kendes. Da linierne for neodym og bor ikke i forvejen fandtes på diagrammet, blev de udregnet efter følgende formel for Gibbs frie energi som funktion af temperaturen [5].

$$\Delta G_t = \Delta H_0 + 2{,}303a\cdot T\cdot \log\cdot T + b\cdot 10^{-3}\cdot T^2 + c\cdot 105\cdot T^{-1} + IT$$

(ΔH_0, 2,303a, b, c, I findes i appendix) [5]



Figur 3 : Ellinghamdiagrammet med linierne for neodym og bor indtegnet. På diagrammet er det muligt at bestemme ved hvilket iltpartialtryk et grundstof vil oxidere ved en fastlagt temperatur [6]

decrepitation
krakelering

Reaktion med hydrogen.

Reaktion med hydrogen anvendes til at sprænge materialet og gøre det sprødt, således at den efterfølgende formaling lettes.

Ved processen diffunderer hydrogen ind i materialet og danner hydrider under kraftig volumenøgning og deraf følgende sprængning af den grove, primære struktur. $Nd_1Fe_4B_4$ fasen reagerer ikke med hydrogen og er i denne forbindelse uinteressant. Derimod har den Nd-rige fase stor betydning for, hvorvidt processen kan foregå ved stuetemperatur.

Processen foregår i to trin, hvor den Nd-rige fase først optager hydrogen med en deraf følgende gitterekspansion og varmeudvikling. Denne varmeudvikling får hydrogeneringen af T_1-fasen til at starte, hvilket medfører yderligere varmeudvikling indtil mætning:

$$Nd + 1.4H_2 \rightarrow NdH_{2.8}$$
$$Nd_2Fe_{14}B + 1.4H_2 \rightarrow Nd_2Fe_{14}BH_{2.8}$$

Processen er overstået når temperaturen med vort procesudstyr har nået et maximum ca. 150°C , og der er opnået en teoretisk vægtforøgelse på 0.42 (w/w)%.

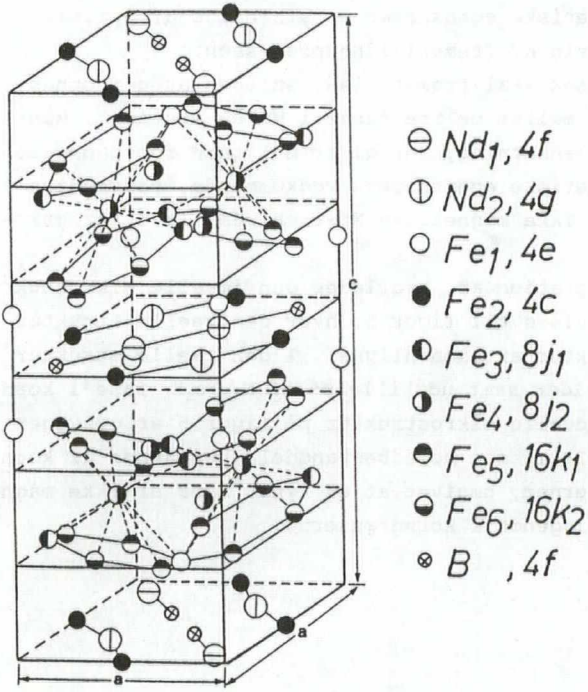
Korrosionsbestandighed af $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ materialet.

$Nd_{15}Fe_{77}B_8$ har en dårlig korrosionsbestandighed i fugtige miljøer, hvilket naturligvis sætter visse begrænsninger for legeringens anvendelse. Det er specielt i korngrænserne, hvor den bor-rige fase ($Nd_1Fe_4B_4$) er udskilt, at materialet har tilbøjelighed til at korrodere. Når $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ udsættes for et miljø med stor fugtighed, vil den Nd-rige fase i områder hvor $Nd_1Fe_1B_4$ er udskilt, have tendens til at korrodere. Korrosionsproduktet bliver $Nd(OH)_3$, som virker demagnetiserende og derfor nedsætter de magnetiske egenskaber anseeligt.

Forskellige former for coatning af materialet er blevet forsøgt, bl.a. anvendes PVD-pålagt aluminium som overfladebelægning.

FYSISKE EGENSKABER AF NDFEB MATERIALET

Hovedfasen T_1 ($Nd_2Fe_{14}B$) er magnetisk og har en tetragonal struktur med 68 atomer i enhedscellen, hvis positioner er vist på fig 4. Cellen indeholder 6 Fe positioner, 2 Nd positioner og 1 B position.



Figur 4 : Strukturen af den magnetiske $Nd_2Fe_{14}B$ fase [7]

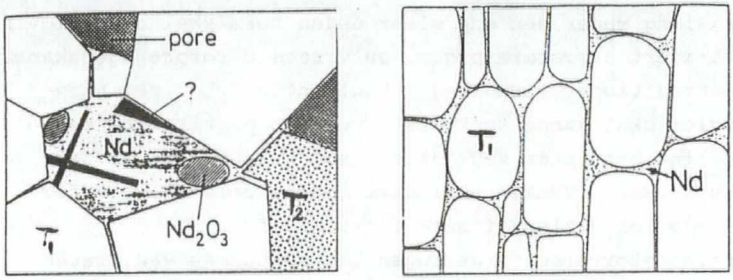
I Wycoff notation benævnes Fe-positionerne $4c, 4e, 8_{j2}, 8_{j1}, 16_{k1}, 16_{k2}$. Nd positionerne benævnes 4f og 4g. B positionen benævnes 4g. Alle Fe-atomerne er placeret i en understruktur, der danner et netværk, undtaget de, der sidder på 4c positionerne. Denne strukturelle fordeling samt koblingen mellen Fe og Nd bestemmer generelt $Nd_2Fe_{14}B$ fasens magnetiske moment. Det kan vises, at den magnetiske anisotropi bestemmes af "sjældenjordarts" undergitteret. De to andre faser er det i denne sammenhæng unødvendigt at gå nærmere ind på, blot skal nævnes, at (1-4-4) fasen er tetragonal, og den Nd-rige fase er hexagonal.

FREMSTILLINGSPROCESSEN AD PULVERMETALLURGISK VEJ

De ydre magnetiske egenskaber er afhængige af optimale forhold i alle trin af fremstillingsprocessen.

Den støbte blok skal fremstilles, således at der opnås optimale forhold mellem de tre faser i NdFeB systemet. Man skal have en sammensætning, der giver mulighed for dannelse af den, for de magnetiske egenskabers vedkommende, nødvendige 2-14-1 fase og den ikke magnetiske Nd-fase udskilt i korngrænserne.

Som en illustration af, hvorledes den ideelle mikrostuktur er opbygget, henvises til figur 5, hvor den reelle struktur og den ideelle struktur er sammenlignet. I den reelle struktur ses både Nd_2O_3 oxider samt udskillelse af $Nd_1Fe_4B_4$ fase i korngrænserne. Den ideelle mikrostruktur på figur 5 er opbygget af to faser med (2-14-1) som hovedbestanddel, bestående af korn med afrundede hjørner, omgivet af et tyndt bånd af ikke magnetisk Nd-fase beliggende i korngrænserne.



a) b)

Figur 5 : Sammenligning mellem den reelle (a) og den ideelle (b) mikrostruktur i NdFeB legeringen [8].

Hydrogenering

Ved traditionel pulvermetallurgi anvendes mekanisk knusning af råmaterialet før formalingen. Et alternativ til denne mekaniske knusning er sønderdeling af råmaterialet ved anvendelse af hydrogen Processen kaldes hydrogenering (hydrogen decrepitering). Processen udmærker sig ved ; at den efterfølgende formaling kan gennemføres på kort tid, således at den optagne mængde oxygen bliver formindsket. Mekanismen for hydrogeneringen er nærmere omtalt under "kemiske egenskaber af NdFeB materialet".

Formaling

Det hydrogenerede materiale findeles yderligere ved formaling, som kan foregå med henholdsvis ; kuglemølle, attritormølle eller ved jetmilling. Hovedformålet med metoderne er naturligvis at opnå partikelstørrelser, der giver de bedste magnetiske egenskaber i den færdige magnet.

Partikelstørrelsesfordelingen bliver meget snæver, når jetmilling anvendes. Med en snæver partikelstørrelsesfordeling forrringes partiklernes pakkeevne, hvilket nødvendiggør et betydelig større pressetryk ved den efterfølgende koldisostati-

ske presning.

Formaling under den ene eller anden form skal naturligvis foregå i inert atmosfære p.g.a. pulverets pyrofore egenskaber.

Hvis traditionel formaling i kuglemølle fyldt med hårdmetalkugler skal kunne konkurrere med den partikelstørrelsesfordeling man opnår ved jetmilling, kræves det, at der formales i væske. Væsken skal have en lav opløselighed for ilt, således oxidation af materialet undgås.

Partikelstørrelsesfordelingen kan bestemmes ved Frauenhoferdiffraktion af laserlys, hvilket er den første kontrol på at partiklerne har den rigtige størrelse. For NdFeB pulvermateriale skal kornstørrelsen helst ligge i intervallet 3-20 µm.

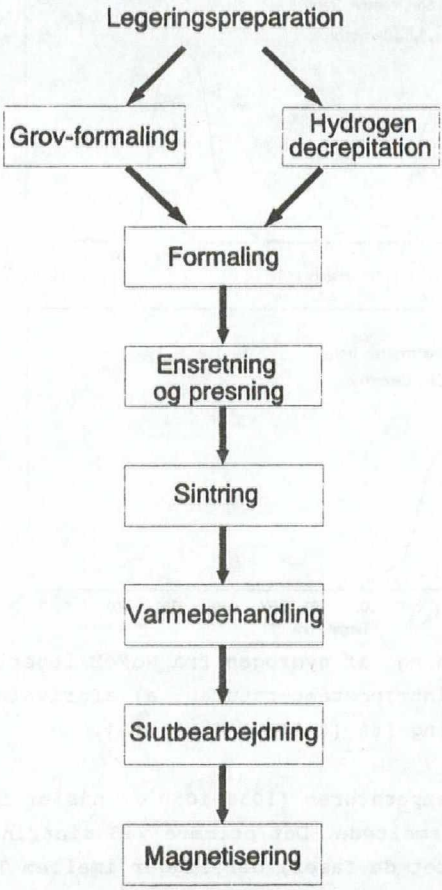
Ensretning og presning

Det formalede materiale kan enten presses isostatisk efter en forudgående ensretning af pulveret i magnetfelt eller presses i fast værktøj omkranset af spole til at frembringe det til ensretningen nødvendige felt. I det hidtidige arbejde er pulveret blevet fyldt på gummiforme i handskeboks med inert atmosfære, enrettet i et felt på 6 Tesla, og presset isostatisk ved et tryk på 1500 bar.

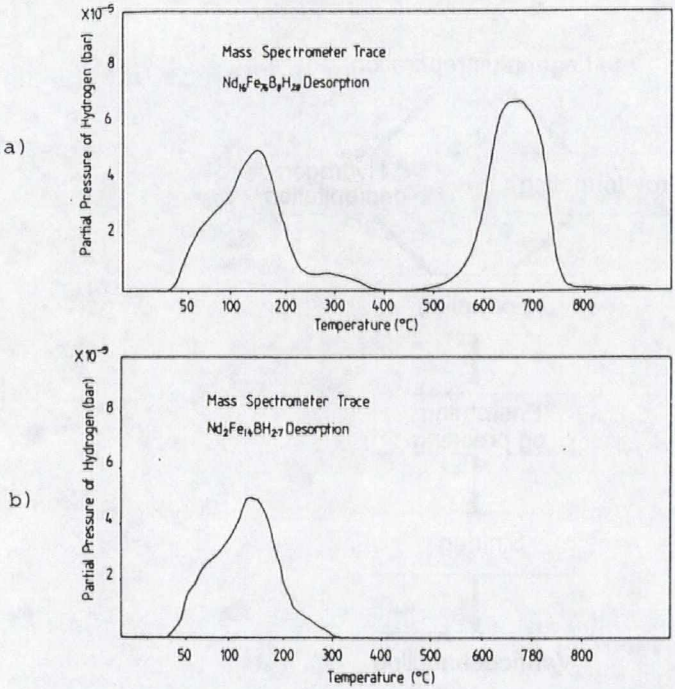
Sintringen

Det pressede emne placeres i en vacuumovn, der evakueres til et tryk på $4 \cdot 10^{-5}$ atm. Opvarmningen til sintringstemperaturen skal foregå langsomt (over ca. 2 timer), således at det optagne hydrogen, der frigives ved nedbrydningen af hydriderne, kan nå at diffundere ud af emnerne. En for hurtig opvarmning fører til sprængning af emnerne.

Under opvarmningen til sintringstemperaturen afdrives hydrogenet fra materialet begyndende med (2-14-1) fasen i temperaturintervallet 100-250°C, og derefter fra den Nd-rige fase i intervallet 600-750°C (se figur 7). For at få et reelt billede af, ved hvilke temperaturer hydrogenet desorberes fra materialet, kræves meget langsom opvarmning f.eks 5°C/min som beskrevet hos I.R.Harris [9].



Figur 6 : Procesrute for fremstilling af NdFeB permanente magneter.



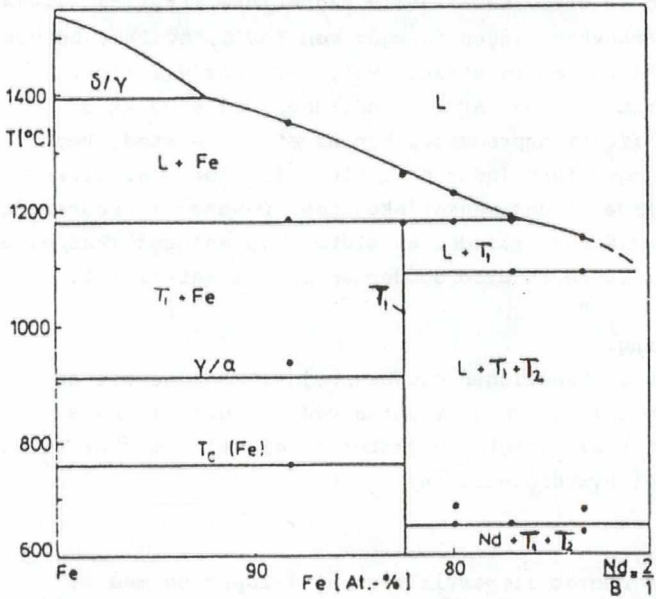
Figur 7 : Afdrivning af hydrogen fra NdFeB legeringen under opvarmningen til sintringstemperaturen, a) afdrivning fra hele prøven, b) afdrivning fra (2-14-1) fasen [9].

Når sintringstemperaturen (1030-1050°C) nås er faserne omkring T_1 kornene smeltede. Det primære ved sintringen er netop at få opsmeltet de faser, der ligger imellem T_1-kornene, således sintringen sker under tilstedeværelse af flydende fase. Dette sikrer meget lav porøsitet, i bedste fald ingen porøsitet, sådan som det kendes fra hårdmetal, som også sintres under tilstedeværelse af flydende fase.

Efter sintringen vil T_1 kornene komme til at ligge magnetisk isoleret fra hinanden adskilt af tynde bånd af ikke-magnetiske faser (T_2 og Nd).

For at beskrive forholdene ved sintringen må gøres en simplificering. Efter smeltning af det ternære eutektikum ved 655°C smeltedannelse ud fra binært eutektikum foregår lineært fra 655°C til 1095C (se figur 8). Hvis sintringen foregår ved

1030°C kan fordelingen af smeltefase udregnes til ca. 20 at%. Naturligvis er at% ikke den rigtige målestok for at få et



Figur 8 : Vertikalt snit i det ternære NdFeB system hvor Nd/Fe = 2/1 [8].

billede af smelteandelen mellem T_1 kornene ved sintringstemperaturen, men det er det eneste mulige at angive, da massefylden for smelten dannet ud fra eutektika ikke kendes.

Afkølingshastigheden har stor betydning for, at materialet bibeholder den struktur, der hersker ved sintringstemperaturen.

Med en tilstrækkelig stor afkølingshastighed, ca. 150°C/min, kan andelen af den uønskede $Nd_1Fe_4B_4$ fase i nogen grad undgås. Afkøles der med ca. 150°C/min dannes nogle metastabile magnetiske faser, der virker demagnetiserende, således at koerciviteten og specielt langtidsstabiliteten af magneten forringes.

Varmebehandling.

Varmebehandlingen foretages således med henblik på at opnå en omdannelse af disse metastabile magnetiske faser til (2-14-1) fasen. Varmebehandlingen foregår ved 600°C, hvilket betyder at der er tale om fastfasetranformationer. Her vil tiden være en vigtig parameter ved varmebehandlingen, således at de nødvendige diffussionsprocesser kan nå at finde sted. Ved varmebehandlingen forsvinder de gitterdeffekter, der virker demagnetiserende på den magnetiske fase. Desuden forbedres de mekaniske egenskaber, således at slutbearbejdningen ikke giver anledning til revnedannelse og dermed brud i materialet.

Opmagnetisering.

Efter varmebehandlingen slutbearbejdes emnerne til en passende geometri og opmagnetiseres ved et pulsfelt på 6 Tesla. Herefter er magneterne mættet og er således klar til at blive opmålt i hysteresegrafen.

Procesudstyr.

- Handskeboks med et iltpartialtryk på 4-10ppm og med et dugpunkt på -60°C (Kemisk lab.A på DTH).
- Hydreringsbeholder på ca. ½ liter med tilsluttet chromalumel termoelement (Instituttet for Metallære).
- Formalingsbeholder med hårdmetalkugler (Instituttet for Metallære).
- Opmagnetiseringsudstyr Magnetech 8000j med spoler, der maksimalt kan give henholdsvis 4.7 og 10 Tesla (Instituttet for Metallære).
- Isostatisk presseudstyr, der kan give et tryk på 1600 bar (Instituttet for Metallære).
- Ovnsystem med mulighed for forskellige forsøgsatmosfærer - vacuum med tryk ned til $4 \cdot 10^{-5}$ atm og forsøgsgasser af forskellig sammensætning. Desuden er gasafkøling af emnerne muligt (Instituttet for Metallære).

Analyseudstyr.

- Partikelstørrelsesbestemmelse ved Frauenhoferdiffraktion (BBT- Instrumenter, Fredriksberg).
- Partikelstrørrelsesbestemmelse med Fisher-subsiever (Ferroperm, Kvistgård).
- Scanning Elektron mikroskop med tilhørende EDS og WDS (Instituttet for Metallære).
- Magnetiske vægt til bestemmelse af den remanente induktion B_r (Afdelingenfor Elektrofysik).
- Hysteresegraf til optegning af hysteresesløjfen og måling af de dertil hørende magnetiske egenskaber (Afdelingen for stærkstrøm, DTH).
- Fonermagnetometer til bestemmelse af demagnetiseringsfaktorer (Afdelingen for Elektrofysik).

UDVIKLING INDEN FOR NdFeB MAGNETER.

Selv om den ordinære $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ type fremstillet af traditionel pulvermetallurgisk har fremragende magnetiske egenskaber, er legeringens egenskaber m.h.t til korrosionsmodstandsdygtighed og anvendelsestemperatur ikke særligt tilfredsstillende. For omgå problemerne på disse områder forsøges med tilsætning af en række andre grundstoffer.

Ved tilsætning af kobolt dannes der NdCo uskillelser i korngrænserne, som virker en del demagnetiserende således at H_c falder. Af de indre magnetiske egenskaber påvirkes curietemperaturen T_c, der stiger, mens det anisotrope felt falder ved tillegering af mere end 3% Co.

Ved tilsætning af vanadium dannes der en ny fase V_2FeB_2 der går ind og erstatter $NdFe_4B_4$ fasen således at de korrorsionsegenskaberne forbedres betydeligt. Vanadium går ikke ind i den magnetiske $Nd_2Fe_{14}B$ fase, og de magnetiske egenskaber er derfor uændrede.

Der findes yderligere muligheden at kombinere med en legering hvor både Co og V indgår. Dette giver god korrosionsbestandighed samt en bedre anvendelsestemperatur uden at de magnetiske egenskaber forrringes.

LITTERATURLISTE.

1. Thorsen K.Aa & Bøjsøe-Jørgensen P.
"Permanente magnet materialer"
DMS årbog 1990 side 61-86

2. Coey J.M.D
Physica Scripta., Vol. T19 (1987) p. 426-434.

3. Yokokura M.
"Market penetration in USA and Japan of sinteret NeFeB magnets"
Papers Presentet at Gorham Advanced Materials Institute's First European Conference. 1989 "The european business and technical outlook for NdFeB magnet markets".

4. Andersen K.E.
"Mikrostrukturen i Nd-Fe-B permanente magneter"
Eksamensarbejde på Institutet for Metallære juni 1989, side 9-14.

5. Weast R.C. (Editor)
Handbook of Chemestry and Physics 66st edition 1985-1986 (CRC Press)

6. Muan A. & Osborne E.F.
"Phase Equilibria among Oxides in Steel Making"
1965 Pergamon Press.

7. Herbst J.F., Croat J.J., Pinkerton F.E. and Yelon W.B.
"Relationships between crystal structure and magnetic properties in $Nd_2Fe_{14}B$ ".
Physical Rev. B29 4176-4178 (1984).

8. Schneider G., Henig E.T., Grieb B., Knoch G.
"Phase equilibria in Fe-Nd-B and relatet systems and microstructure of sintered Fe-Nd-B magnets"
Concerted European Action on Magnets (CEAM) 1989, p335-357
Editor: Mitchell I.V.

9. Harris I.R. et al
Nd-Fe-B Permanent magnets : Hydrogen absorption/desorption studies (HADS) on $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ and $Nd_2Fe_{14}B$"
Physica Scripta. Vol T19 435-440. 1987

10. Tenaud.P, Vial.F & Sagawa.M
"Improved corrosion and temperature behaviour of Nd-Fe-V-B magnets."
Concerted European Action on Magnets. News Letter July 1990 no. 18.