

Waldemar Kaszuwara<sup>1</sup>, Marcin Leonowicz<sup>2</sup>, Stefan Wojciechowski<sup>3</sup>  
 Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

## NANOKOMPOZYTY MAGNETYCZNIE TWARDE

Nanokompozyty magnetycznie twarde stanowią nową grupę magnesów, w których o poziomie uzyskiwanych właściwości decydują oddziaływania wymienne pomiędzy atomami sąsiednich ziaren. W wyniku tych oddziaływań następuje zmiana właściwości uznawanych za samoistne właściwości fazy magnetycznie twardej (stałej anizotropii, temperatury Curie) oraz właściwości od nich zależnych, np. remanencji. Wyróżnikiem tej grupy magnesów nie jest skład chemiczny, lecz mikrostruktura złożona z nanokrystalicznych ziaren fazy magnetycznie miękkiej i magnetycznie twardej. Poprzez odpowiednie kształtowanie struktury fazowej (dobór składu chemicznego i metody otrzymywania) możliwe jest uzyskiwanie znanych wcześniej materiałów magnetycznie twardych: Nd-Fe-B, Pr-Fe-B lub Sm-Fe-N jako materiałów nanokompozytowych.

### HARD MAGNETIC NANOCOMPOSITES

Hard magnetic nanocomposites became a new class of magnetic materials, their properties being determined by magnetic exchange interactions in nanocrystalline microstructure. They result in a change of magnetic parameters (e.g. anisotropy field and Curie temperature). The relations between intrinsic magnetic properties and microstructure are shown in Fig. 1.

Nanocrystalline magnets (crystallite size < 20 nm) show enhanced remanence. The length of exchange interactions is described by:  $L = (A/K_1)^{1/2}$ , where  $K_1$  - anisotropy constant,  $A$  - exchange constant. The scheme of the magnetic moments in nanocrystalline, single phase material is shown in Fig. 2. Although coercivity is usually somewhat lower, the maximum energy product is also enhanced (Fig. 3).

Magnetic nanocomposites hardly can be thought of as composites regarding their phase structure, nevertheless they consist of two magnetically different phases (Fig. 4). Magnetic properties of a nanocomposite magnet are controlled by crystallites size and volume fraction of the soft magnetic phase, which is regarded as optimal on a level of 40%. Magnetic material can be regarded as nanocomposite provided that the crystallite size is less than 20+30 nm. Larger grains show a superposition of hysteresis loops for soft and hard materials and a very low maximum energy product occurs (Fig. 4c). When the crystallites size is in the nanocrystalline regime, macroscopic properties produce smooth hysteresis loop and enhanced energy product (Fig. 4d).

Nanocrystalline structure can be obtained in several hard magnetic systems, especially these based on a Nd-Fe-B system. A change of the alloy composition can strongly affect the magnetic properties (Fig. 5). The remanence and the coercivity increases and decreases, respectively, with decreasing Nd content.

Rapid solidification methods, mechanical alloying and mechanical milling can be used for producing of nanocrystalline and nanocomposite magnets. All of these methods produce material in a form of powder or flakes which must subsequently be consolidated to a high density product usually employing methods based on metal or resin bonding. Because the nanostructure is strongly metastable the high temperature processing methods must be avoided. Good results can be also obtained with the application of shock pressing using explosives, however, the possibility for industrialisation of this method is rather limited.

## WPROWADZENIE

W nowoczesnych materiałach magnetycznie twardych wykorzystuje się ferromagnetyczne fazy międzymetaliczne o szczególnie korzystnych samoistnych właściwościach magnetycznych, takich jak: anizotropia magnetyczna, namagnesowanie nasycenia i temperatura Curie. Właściwości materiału magnetycznie twardego wynikają częściowo z przeniesienia samoistnych właściwości podstawowej fazy ferromagnetycznej (tzw. fazy magnetycznie twardej), a częściowo kształtowane są poprzez mikrostrukturę. Mikrostruktura magnesu zależy od składu chemicznego stopu i procesu jego wytwarzania. Determinuje ona istnienie odpowiedniego mechanizmu przemagnesowania - mechanizmu tworzenia koercji magnesu.

W procesie przemagnesowania występują generalnie dwa podstawowe zjawiska: ruch ścian domenowych

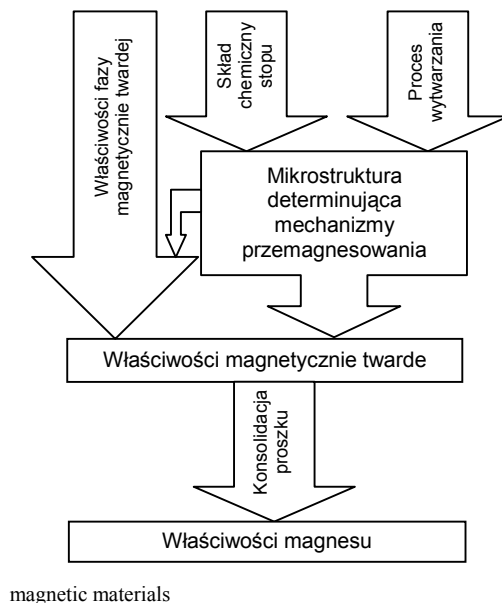
i obrót wektora namagnesowania. W materiałach magnetycznie twardych o dużym znaczeniu technicznym koercja kontrolowana jest poprzez zjawiska związane z ruchem ścian domenowych. Procesy przemagnesowania związane z ruchem ścian domenowych przebiegają w dwóch etapach: 1) zarodkowanie domen odwrotnych i 2) ruch ścian domenowych. Tradycyjne materiały magnetycznie twarde dzieli się ze względu na mechanizm koercji w zależności od tego, który z wymienionych etapów decyduje o jej wartości [1]. W opracowanych w latach dziewięćdziesiątych magnesach nanokrystalicznych [2] mikrostruktura kształtowana na poziomie nanometrów daje również możliwość wpływania na właściwości, które są związane z samoistnymi właściwościami fazy ferromagnetycznej, np. remanencja czy temperatura Curie. Może istnieć zatem wzajem-

<sup>1</sup> dr, <sup>2</sup> prof. dr hab., <sup>3</sup> prof. dr hab. inż.

na relacja pomiędzy właściwościami samoistnymi a kształtowanymi przez mikrostrukturę (rys. 1).

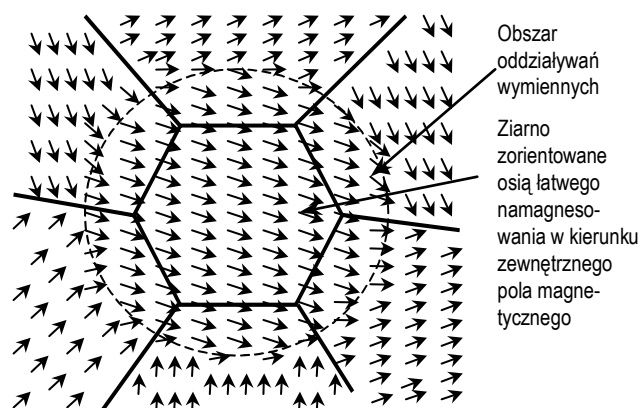
Rys. 1. Wzajemne relacje pomiędzy składem chemicznym, procesem wytwarzania, mikrostrukturą a właściwościami w nanokrystalicznych materiałach magnetycznie twardych

Fig. 1. Relations between chemical composition, processing method, microstructure and magnetic properties in nanocrystalline hard



## MATERIAŁY NANOKRYSTALICZNE

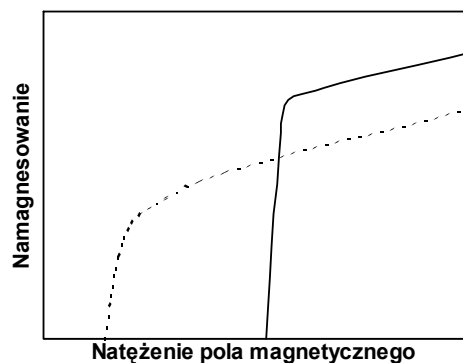
W materiałach nanokrystalicznych, o ziarnach mniejszych od 20 nm, dużego znaczenia nabiera zjawisko podwyższonej remanencji. Jest ono spowodowane oddziaływaniami wymiennymi pomiędzy atomami sąsiednich ziaren. Energia wymiany, dążąc do osiągnięcia wartości minimalnej, powoduje równoległe ułożenie wektorów momentów magnetycznych atomów sąsiednich ziaren. Kierunek wektorów momentów magnetycznych zależy też od energii anizotropii, która osiąga wartości minimalne przy ustawieniu wektorów momentów magnetycznych równoległe do osi łatwego namagnesowania ziarna. W materiale umieszczonym w zewnętrznym polu magnetycznym zjawiska te powodują, że wokół ziaren, których oś łatwego namagnesowania jest równoległa do kierunku pola magnetycznego, pojawia się obszar wymuszonego ukierunkowania momentów magnetycznych (rys. 2). Obszar ten rozciąga się na odległość zwaną odległością korelacji, obliczaną ze wzoru:  $L = (A/K_1)^{1/2}$  ( $A$  - stała wymiany,  $K_1$  - stała anizotropii) [3]. W przypadku braku izolacji



magnetycznej na granicach ziaren i przy dostatecznie małym ziarnie materiał izotropowy może osiągać remanencję o wartościach charakterystycznych dla magnesów anizotropowych.

Rys. 2. Schemat działania zjawiska podwyższonej remanencji w jednofazowym materiale magnetycznie twardym

Fig. 2. Scheme of the magnetic moments distribution in nanocrystalline



single phase material

Obniżenie anizotropii w magnesach nanokrystalicznych prowadzi do podwyższenia temperatury Curie - parametru uznawanego za niezależny od mikrostruktury [4].

Materiały, w których dominują oddziaływania wymienne, osiągają generalnie niższe wartości koercji od materiałów, w których dominują oddziaływania magnetostaticzne, jednak istnienie zjawiska podwyższonej remanencji pozwala na uzyskanie w nich bardzo wysokich wartości remanencji i energii  $(BH)_{max}$  (rys. 3).

Rys. 3. Krzywe od magnesowania dla materiałów magnetycznie twardych, w których pomiędzy atomami sąsiednich ziaren dominują oddziaływania magnetostaticzne (linia przerywana) lub oddziaływania wymienne (linia ciągła) [6]

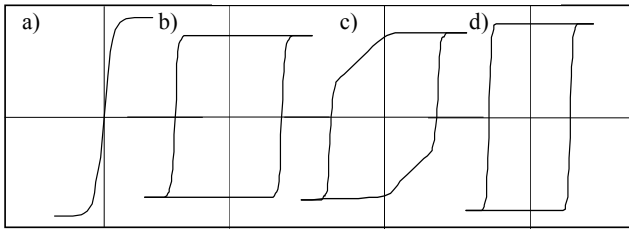
Fig. 3. Second quadrant demagnetisation curves for hard magnetic materials in which magnetostatic interactions (dashed line) and exchange interactions (solid line) are decisive

## NANOKOMPOZYTY MAGNETYCZNIE TWARDE

Wśród magnesów nanokrystalicznych szczególne znaczenie mają nanokompozyty magnetycznie twarde. Są to materiały nanokrystaliczne, w których obok fazy magnetycznie twardej istnieją ziarna fazy magnetycznie miękkiej o dużym namagnesowaniu nasycenia [5]. Korzystne połączenie właściwości fazy magnetycznie miękkiej i magnetycznie twardej możliwe jest dopiero przy wymiarach nanometrycznych ziaren ( $\approx 30$  nm), gdy siły wymiany są podstawowym rodzajem oddziaływań pomiędzy atomami poszczególnych ziaren.

Pod względem struktury fazowej nanokompozyty magnetycznie twarde nie są kompozytami, ponieważ ich skład fazowy jest generalnie zgodny z układem równowagi faz. Pomimo to nazwa „nanokompozyt” jest uzasadniona, ponieważ ich właściwości magnetyczne są typowym przykładem właściwości wynikowych,

czyli kształtowanych przez wzajemne oddziaływania komponentów na granicach międzyfazowych.



Rys. 4. Modelowe pętle histerezy materiału magnetycznie miękkiego (a) - komponentu 1, materiału magnetycznie twardego (b) - komponentu 2 oraz złożonego z nich kompozytu o ziarnach mikrometrycznych (c) i nanometrycznych (d)

Fig. 4. Typical hysteresis loops of a soft magnetic material (a), hard magnetic material (b), microcrystalline mixture of soft and hard magnetic grains (c), nanocomposite material (d)

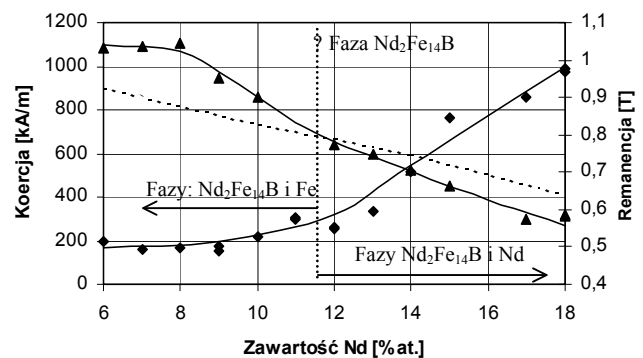
Na rysunku 4 przedstawiono schematycznie kształt pętli histerezy obu komponentów (materiału magnetycznie miękkiego i twardego) oraz złożonych z nich kompozytów o różnej wielkości ziarna. Decydujące znaczenie dla poziomu uzyskiwanych właściwości mają wymiary komponentów. Przy odpowiednio małym ziarnie udział granic międzyfazowych jest na tyle duży, że efekt magnetycznych oddziaływań wymiennych jest widoczny makroskopowo. W materiale o takim samym składzie fazowym i ziarnach o wielkości mikrometrycznej pętla histerezy stanowi superpozycję pętli komponentów: fazy magnetycznie twardej i magnetycznie miękkiej. Połączenie komponentów pozwala zatem, przy odpowiednio małym ziarnie, na uzyskanie nowych właściwości.

W materiałach zawierających fazę magnetycznie miękką podstawowymi parametrami mikrostruktury decydującymi o właściwościach magnetycznych są: 1) wielkość ziarna, 2) zawartość fazy magnetycznie miękkiej i 3) uporządkowanie rozmieszczenia ziaren [6]. Ziarna fazy magnetycznie twardej o kierunku łatwego namagnesowania zgodnym z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego wymuszają ukięrkowanie momentów magnetycznych atomów fazy magnetycznie miękkiej. Duży zasięg oddziaływań wymiennych w fazie magnetycznie miękkiej (dla Fe wynosi on 23 nm [6]) umożliwia dużą efektywność tego procesu. Symulacje komputerowe prowadzone na podstawie teorii mikromagnetyzmu dają możliwość oszacowania właściwości magnesów nanokrystalicznych (nanokompozytowych) i określenia optymalnych parametrów ich mikrostruktury. Z obliczeń modelowych wynika, że wraz ze spadkiem wielkości ziarna powinien następować wzrost remanencji, koercji i energii magnetycznej materiału. Nieuporządkowane rozmieszczenie ziaren obu faz obniża koercję, jednak powinno powodować wzrost remanencji i energii. Zwiększenie udziału fazy magnetycznie miękkiej wywołuje spadek koercji oraz wzrost remanencji i energii magnesu. Jeżeli w materiale właściwością optymalizowaną

ma być energia  $(BH)_{\max}$ , to koercja  $H_c\mu_0$  nie powinna być mniejsza od  $0,5 J_r$ . Warunek ten jest spełniony dla udziału fazy magnetycznie miękkiej, nieprzekraczającego 45% [6]. Według pracy [7], optymalna zawartość fazy magnetycznie miękkiej to 40% przy wielkości ziaren 20 nm. Takie parametry mikrostruktury powinny pozwolić na uzyskanie następujących właściwości magnetycznych:  $H_c = (0,34 - 0,6) MA/m$  oraz  $B_r = (1,4 - 1,1) T$ .

## SKŁAD CHEMICZNY, STRUKTURA FAZOWA I WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW Nd-Fe-B

Podstawowymi materiałami magnetycznie twardymi wytwarzanymi jako nanokompozyty są magnesy Nd-Fe-B. Materiały te są także powszechnie stosowane jako magnesy spiekane. Przy odpowiednim doborze składu chemicznego możliwe jest uzyskanie tych materiałów o strukturze nanokompozytu. W magnesach Nd-Fe-B zawierających więcej Nd niż zawartość stechiometryczna w fazie  $Nd_2Fe_{14}B$  występuje faza bogata w Nd, która, lokując się na granicach ziaren, uniemożliwia oddziaływania wymienne (rys. 1). Przy zawartościach Nd mniejszych od zawartości stechiometrycznej w fazie magnetycznie twardej w strukturze pojawia się wolne Fe.



Rys. 5. Wpływ zawartości Nd na koercję (♦) i remanencję (▲) magnesów Nd-Fe-B. Teoretyczne wartości remanencji obliczone na podstawie składu fazowego oraz prawa Stonera-Wohlfartha przedstawiono linią przerywaną obliczoną dla składów równowagowych. Zaznaczono zawartość stechiometryczną Nd w fazie  $Nd_2Fe_{14}B$  oraz skład fazowy magnesów zawierających mniej lub więcej Nd

Fig. 5. Effect of Nd content on the coercivity (♦) and remanence (▲) of Nd-Fe-B magnets. Theoretical remanence values, which were calculated on a basis of the Stoner-Wohlfarth prediction for an equilibrium compositions, are shown by a dashed line. The stoichiometric composition for the  $Nd_2Fe_{14}B$  phase and the phase constitutions of magnets are also shown

Remanencja takich magnesów rośnie wraz z obniżeniem zawartości Nd i przewyższa remanencję teoretyczną obliczoną na podstawie równowagowego składu fazowego i prawa Stonera-Wohlfartha (obowiązującego dla ziaren nieoddziałujących ze sobą) - linia przerywana na rysunku 5. Pomimo że towarzyszy temu spadek koercji, to w wyniku uzyskania magnesu o strukturze nanokompozytu może nastąpić wzrost energii  $(BH)_{\max}$ . Podobne zależności właściwości magnetycznych od

składu chemicznego i mikrostruktury obowiązują dla materiałów Pr-Fe-B [8] i Sm-Fe-N [9].

## WYTWARZANIE NANOKOMPOZYTÓW MAGNETYCZNIE TWARDYCH

Mikrostruktura magnesu nanokrystalicznego (nanokompozytu) może być uzyskana w kilku różnych procesach wytwarzania (mechaniczna synteza, długotrwałe mielenie, szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego). Każdy z nich prowadzi do otrzymania materiału o nieco innym zespole cech (wielkości ziarna, ilości zanieczyszczeń, ilości faz nierównowagowych i innych), które mają decydujące znaczenie dla uzyskiwanych właściwości magnetycznych. Podstawowe metody otrzymywania nanokrystalicznych materiałów magnetycznie twardych pozwalają uzyskać je w postaci proszku o polikrystalicznych cząstkach wielkości mikrometrycznej. Z punktu widzenia zastosowania materiał spełnia swoją funkcję dopiero po uformowaniu w kształtkę o określonej trwałości (materiał funkcjonalny musi wykazywać również pewne właściwości mechaniczne). Konieczne jest zastosowanie procesu konsolidacji magnetycznie twardego proszku, który może w sposób istotny zmienić właściwości magnetyczne materiału. Możliwe jest jedynie stosowanie procesów niskotemperaturowych ze względu na metastabilny charakter mikrostruktury nanokompozytów. Najczęściej stosowanym procesem konsolidacji jest wiązanie tworzywem sztucznym. Bardzo dobre wyniki daje zagęszczanie wybuchowe, jednak metoda ta ma małe szanse na zastosowanie przemysłowe. Z powodzeniem stosowano też krótkotrwałe procesy prasowania proszków na gorąco. Szeroko rozumiany proces wytwarzania ma obok składu chemicznego decydujące znaczenie dla uzyskiwanych właściwości magnesu.

## PODSUMOWANIE

Nanokrystaliczne materiały magnetycznie twarde typu RE-M, a szczególnie materiały nanokompozytowe, stanowią obecnie najnowocześniejszą grupę magnesów. W wielu zastosowaniach mogą konkurować ze

spiekanymi oraz wiązanymi magnesami Nd-Fe-B, a także

z anizotropowymi ferrytami. Największą zaletą materiałów tej grupy jest możliwość uzyskania dużych wartości remanencji (co za tym idzie również energii magnetycznej  $(BH)_{\max}$ ) w materiale izotropowym. Podstawowym problemem naukowym z zakresu inżynierii materiałowej pojawiającym się w badaniach nad tą grupą magnesów wydaje się poznanie uwarunkowań związanych z mikrostrukturą, umożliwiających powstanie zjawiska podwyższonej remanencji. Interesujące jest zwłaszcza powiązanie tego problemu z możliwościami kształtowania mikrostruktury, jakie daje dobór składu chemicznego i wybór metody uzyskiwania struktury fazowej o wymiarach nanokrystalicznych. Obecnie prowadzone badania naukowe nad izotropowymi nanokompozytami magnetycznie twardymi powinny w przyszłości stanowić podstawę do poszukiwania możliwości otrzymania kolejnej grupy materiałów magnetycznie twardych: anizotropowych magnesów nanokrystalicznych.

## LITERATURA

- [1] Remesh R., Thomas G., *Mat. Sci. Eng.* 1989, B3, 435-441.
- [2] Stoner E.C., Wohlfarth W.P., *Phil. Trans. Royal Soc.* 1948, A240, 599.
- [3] Kronmüller H., Schrefl T., *J. Magn. Magn. Mat.* 1994, 129, 66.
- [4] Coehoorn R., DeMooji D.B., Waard C., *J. Magn. Magn. Mat.* 1989, 80, 101.
- [5] Davies H.A., *J. Magn. Magn. Mat.* 1996, 157/158, 11.
- [6] Kronmüller H., *NanoStructured Mat.* 1995, 6, 157-168.
- [7] Fidler J., Schrefl T., 10<sup>th</sup> Inter. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth, Transition Metal Alloys, Drezno 1998, 26.
- [8] Kaszuwara W., Leonowicz M., Harland C., Davies H.A., 15th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Drezno 1998, 281.
- [9] Leonowicz M., Januszewski D., Kaszuwara W., Jezierska E., 15th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Drezno 1998, 225.

Recenzent  
Bolesław Wysocki