Nouveaux types d'aimants NdFeB à comportement amélioré vis-à-vis de la corrosion et de la température

Autor(en): **Tenaud, Philippe / Vial, Fernand / Sagawa, Masato**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association Suisse des Electriciens, de l'Association des Entreprises électriques suisses**

Band (Jahr): **81 (1990)**

Heft 15

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-903143

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Nouveaux types d'aimants NdFeB à comportement amélioré vis-à-vis de la corrosion et de la température

Philippe Tenaud, Fernand Vial, Masato Sagawa

Les propriétés des aimants NdFeB frittés ont été améliorées grâce à des substitutions de métaux réfractaires tel le vanadium. Des conditions opératoires telle $-B/\mu_0 H = 0{,}5$ à 180 °C sont devenues possibles. La résistance à la corrosion est très fortement améliorée, grâce à l'efficacité du blocage de la diffusion de l'oxydation de la phase riche en Nd. Des revêtements organiques permettent d'atteindre des durées de vie en test à l'autoclave cinq fois supérieures à celles mesurées sur les aimants NdFeB connus jusqu'à présent.

Durch Zusätze von Vanadium ist es gelungen, die Eigenschaften der gesinterten NdFeB-Magnete wesentlich zu verbessern. Ihre Anwendung ist nun für Arbeitspunkte bis zu $-B/\mu_0 H = 0{,}5$ bei Temperaturen von 180 °C möglich. Die Korrosionsbeständigkeit konnte durch Mikrostrukturen, die eine Ausbreitung der Oxidation verhindern, stark verbessert werden. Versehen mit einer Kunststoffbeschichtung erreichen diese Magnete im Korrosionstest im Autoklaven eine fünfmal längere Lebensdauer als die bisherigen NdFeB-Magnete.

Adresses des auteurs:
Dr.-ing. *Philippe Tenaud* et Dr.-ing. *Fernand Vial*, Aimants Ugimag BP2, F-38830 St-Pierre d'Allevard, France, et Dr. *Masato Sagawa*, Intermetallics Co. Ltd, Kyoto 615, Japon

Le développement des aimants NdFeB a été fortement limité par leur mauvaise stabilité thermique et leur grande sensibilité en atmosphère oxydante. De nombreux travaux ont été réalisés ayant pour but de résoudre ces deux problèmes majeurs. Des additions d'Al ont permis d'augmenter la coercitivité à température ambiante [1] sans pour autant améliorer la stabilité thermique [2]. La coercitivité peut également être doublée par les additions coûteuses de terres rares lourdes telles Dy, Tb ou Ho; malheureusement la rémanence décroit alors sensiblement en raison de leur couplage antiparallèle avec le fer. Les substitutions de Co au Fe permettent d'augmenter la température de Curie [3] et de réduire la sensibilité à la corrosion [4]; cependant la coercitivité décroit très vite, bien que l'anisotropie magnétocristalline soit peu réduite [5]. Enfin certains auteurs ont montré que des additions de 1...3 at % de métaux tels Nb, Ti ou Zr augmentent la coercitivité [6].

Nous présentons ici les résultats obtenus grâce à l'addition de vanadium à des teneurs voisines de 3...5 at %. Dans ce cas le diagramme de phases est modifié de façon telle que la phase $NdFe_4B_4$ n'est plus formée. Elle est remplacée par des composés de formule V_2FeB_2 qui sont localisés dans l'aimant tant aux joints de grains - dans la phase riche en Nd en pontant les grains magnétiques - que sous forme de précipités à l'intérieur des grains magnétiques [7]. Le Co, s'il est ajouté, se substitue partiellement au Fe dans la phase magnétique et forme des composés intermétalliques Nd-Co dans les joints de grains.

Procédure expérimentale

Des lingots, élaborés à partir d'alliages Nd-Fe, Dy-Fe, Fe-B, Fe-V industriels, de Fe, d'Al et de Co purs ont été coulés aux compositions nominales listées dans la figure 1. Les aimants ont été obtenus par métallurgie des poudres incluant notamment un broyage à jet d'azote, une compression axiale parallèle, un frittage en phase liquide et un revenu. Un revêtement organique a été appliqué après une préparation de surface appropriée.

Après saturation en bobine pulsée de 6 tesla, les mesures magnétiques ont été réalisées dans un hystérésigraphe produisant un champ variable de 0...3 tesla à des températures comprises entre 20 °C et 180 °C. Les pertes irréversibles ont été mesurées en bobine de Helmholtz après un maintien de deux heures à la température de mesure (20°...210 °C).

Les tests de corrosion accélérés ont été réalisés en étuve humide (80 °C - 90% rH) et en autoclave (115 °C - 1.75 bar - 100% rH). La résistance à la corrosion a été quantifiée sur aimants non revêtus par mesure de prise de poids et sur aimants revêtus par test d'adhésion du revêtement après test en étuve humide.

Propriétés magnétiques à température ambiante

Une addition de 4 at % de V procure une augmentation de coercitivité d'environ 400 kA/m (5 kOe) tant sur la famille NdFeVB que sur la famille NdDyFeVB. Cet effet doit être attribué à une amélioration de la microstructure des aimants. En effet comme le montrent les analyses en microscopie à balayage (SEM-EDAX) le vanadium n'est que très peu soluble dans la phase magnétique; il ne modifie donc pas la valeur de l'anisotropie magnétocristalline de cette phase. En conséquence, les effets d'augmentations de H_{cJ} dûs respectivement au Dy (augmentation d'anisotropie magnétocristalline) et au V (meilleure microstructure) sont simplement ajoutés de manière cumulative - voir aimant *6* - conduisant ainsi à des coercitivités de l'ordre de 2000 kA/m (25 kOe).

Aimant		1	2	3	4	5	6
Composition chimique							
Nd	[at %]	15	15	13,5	15	15	13,5
Dy	[at %]	0	0	1,5	0	0	1,5
Co	[at %]	0	5	0	0	5	5
V	[at %]	0	0	0	4	4	4
B	[at %]	8	8	8	8	8	8
Al	[at %]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Fe		bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.
Propriétés magnétiques							
B_r	[T]	1,19	1,19	1,08	1,16	1,16	1,04
H_{cJ}	[kA/m]	875	637	1513	1354	1350	1911
$(BH)_{max}$	[kJ/m³]	258	254	217	248	247	199
H_{cB}(20 °C)	[kA/m]	870	620	810	870	870	800
H_{cB}(180 °C)	[kA/m]	100	60	230	250	260	490
$dB_r/B_r dT$	[%/K]	−0,12	−0,11	−0,12	−0,12	−0,11	−0,11
Durée de vie							
résine *A*	[jour]	6	6	7	29	41	41
résine *B*	[jour]	8	7	7	32	43	43
résine *C*	[jour]	4	4	6	24	39	40

Figure 1 Propriétés magnétiques et durée de vie des différents aimants étudiés

Composition chimique: le reste sur 100% est du fer (76,5...67,5 at %). Le coefficient thermique $dB_r/B_r dT$ est défini entre 30 °C et 180 °C. Les tests de corrosion ont été réalisés en autoclave à 115 °C sous pression de 1,75 bar à une humidité relative de 100%.

Il est remarquable de noter que la rémanence n'est que très peu affectée par l'addition de vanadium. En effet la phase V_2FeB_2 n'est pas ajoutée à la microstructure de l'aimant *1*, elle ne fait que remplacer la phase $NdFe_4B_4$ inutile.

La comparaison entre les aimants *4* et *5* montre que lorsque le vanadium est présent, il est possible de substituer au moins 5 at % de Co au Fe sans dégrader les propriétés magnétiques. Cet effet sera utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion de ces aimants.

Dépendance en température des propriétés magnétiques

La figure 2 montre les cycles d'hystérésis des aimants *5* et *6* entre 20 °C et 180 °C; les pertes irréversibles mesurées sur les aimants *1* à *6* sont tracées sur la figure 3: les aimants dopés au vanadium ont une stabilité thermique excellente. A taux de Dy équivalent, ils sont capables de supporter des températures de 50 °C supérieures aux aimants classiques. L'aimant *6* peut par exemple fonctionner à 180 °C sur des droites de travail très basses, jusqu'à $-B/\mu_0 H = 0{,}5$.

Cet effect ne doit pas être attribué à l'augmentation de température de Curie due à la présence de Cobalt. En effet la comparaison des aimants *4* et *5* (figure 3) montre que 5 at % de Co n'ont pas de conséquences sur la stabilité thermique de ces nouveaux aimants.

Résistance à la corrosion

Propriété intrinsèque: aimants non revêtus

Ainsi que le montre la photographie (figure 4), les *aimants sans vanadium* non revêtus soumis à un traitement en étuve humide pendant 500 heures se décomposent partiellement. Une analyse en diffraction X de la poudre libérée par ces aimants (figure 5) montre qu'elle est constituée de la phase magnétique principale $Nd_2Fe_{14}B$ ainsi que d'hydroxyde de néodyme: la corrosion s'est développée à travers la phase riche en terre rare en la transformant en $Nd(OH)_3$ libérant ainsi les grains magnétiques alors dépourvus de liaisons mécaniques avec le corps de l'aimant. Cette corrosion qui débute en surface, s'accélère exponentiellement (figure 6) à partir d'un temps dépendant de la géométrie de l'aimant (ici 250 heures pour un aimant de diamètre 13 mm et de hauteur 10 mm).

Au contraire les *aimants dopés au vanadium* se caractérisent par une excellente tenue en corrosion. Dans ce cas la diffusion de l'oxydation est bloquée par le réseau de composés V_2FeB_2 intergranulaires. D'autre part les intermétalliques Nd-Co présents dans la

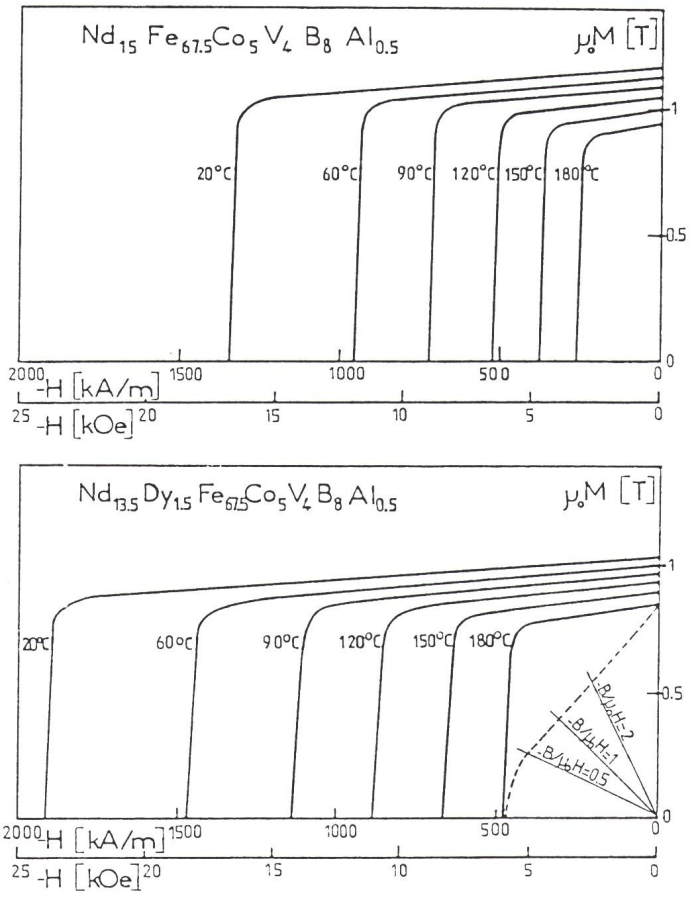


Figure 2 Courbes de désaimantation des aimants *5* et *6* à différentes températures

En haut aimant *5*
En bas aimant *6*

phase eutectique la stabilisent vis-à-vis de l'oxydation. La résistance à la corrosion se traduit alors par une très bonne tenue mécanique de l'aimant en étuve humide (photographie, figure 4, à droite), ainsi que par une cinétique linéaire de prise de poids réduite, sans accélération (figure 6).

Résistance à la corrosion des aimants revêtus

Trois types de *revêtements organiques* ont été appliqués sur les aimants *1...6* . La résine *A* est électrophorétique, les résines *B* et *C* sont appliquées sans différence de potentiel. Les aimants revêtus ont été soumis à un test en autoclave. La résistance à la corrosion est quantifiée en terme de durée de vie en suivant l'évolution de l'aspect visuel et de l'adhérance du revêtement (voir figure 1). Les aimants *1...3* présentent des boursoufflures après 4...8 jours de test; le revêtement n'adhère plus révélant un développement de corrosion sous la protection. Les aimants *5* et *6* au contraire sont capables de supporter le test pendant 40 jours environ. La durée de vie est donc multipliée par un facteur supérieur à cinq. Ce résultat est la conséquence directe de la meilleure tenue de la phase eutectique à l'oxydation.

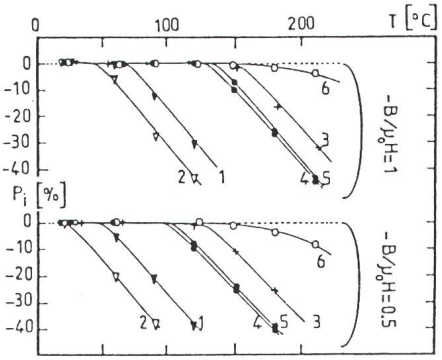


Figure 3 Pertes irréversibles d'aimants en circuit ouvert

T Température

P_i Pertes irréversibles

Les pertes irréversibles sont indiquées pour les aimants *1* à *6* travaillant à

$-B/\mu_0H = 1$ et à $-B/\mu_0 \cdot H = 0{,}5$

Conclusion

La combinaison des additions de vanadium et de cobalt permet d'obtenir des coercitivités intrinsèques de l'ordre de 1350 kA/m. Cet aimant sans Dy est à peu près équivalent (B_r, H_{cJ}) à un aimant classique contenant environ 0,7 at % Dy, mais sa stabilité thermique et sa résistance à la corrosion sont bien meilleures.

Lorsque 1,5 at % Dy sont de plus substitués au Nd, des températures opératoires de 180 °C sont atteintes, tout en gardant le même avantage de l'excellente tenue en corrosion de cette famille d'aimants. Ce résultat devrait avoir pour conséquence d'ouvrir le marché des moteurs aux aimants Nd(Dy)FeCoVB.

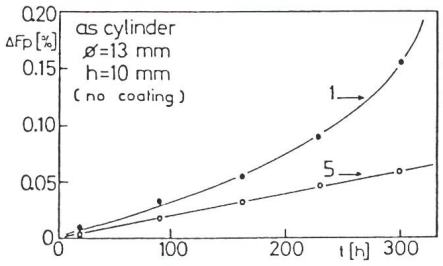


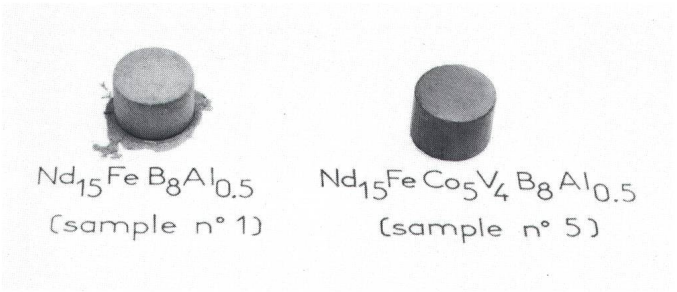
Figure 6 Prise de poids des aimants *1* et *5* non revêtus en étuve humide

ΔF_p Augmentation du poids des aimants en fonction du temps

t temps de test en étuve humide (température: 80 °C; humidité relative: 90%)

Les auteurs tiennent à remercier *A. Barzasi*, *A. Duchêne* et *N. Berullier* pour leur assistance technique ainsi que *H. Lemaire* et le Centre de Recherches de Péchiney à Voreppe pour leurs discussions bénéfiques.

Figure 4 Photographie des aimants *1* et *5* non revêtus après un traitement de 500 heures en étuve humide



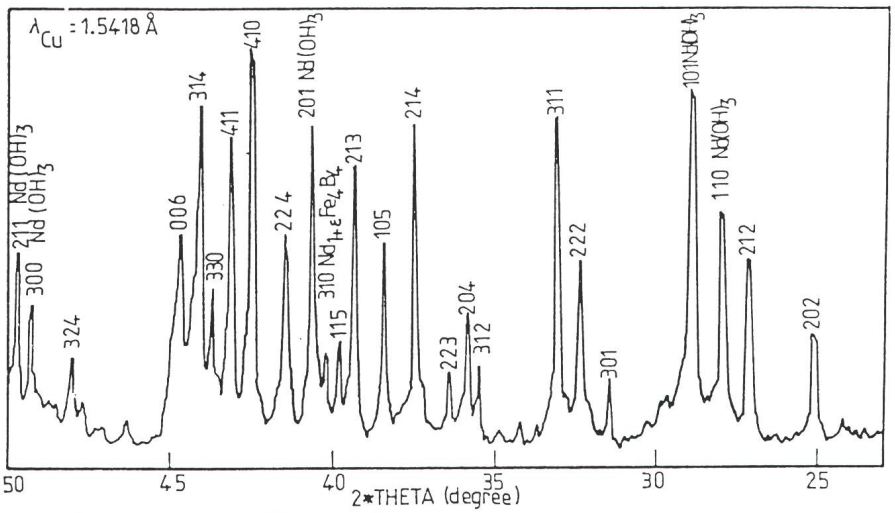


Figure 5 Diagramme de diffraction X obtenu sur la poudre oxydée

Poudre libérée par l'aimant *1* suite à un traitement de 500 heures en étuve humide

Bibliographie

[1] *C. Herget:* Metallurgical ways to NdFeB alloys. Permanent magnets from Co-reduced NdFeB. Proceedings of the eighth International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, May 1985; p. 407 . . . 422.

[2] *W. Rodewald:* Magnetic properties of sintered Nd-Fe-Al-B magnets. Proceedings of ninth International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, 31 August . . . 2 September 1987; p. 609 . . . 615.

[3] *M. Sagawa* a. o.: Permanent magnet materials based on the rare earth—iron—boron tetragonal compounds. IEEE Trans. Magnetics 20(1984)5, p. 1584 . . . 1589.

[4] *K. Ohashi* a. o.: Corrosion resistance of cobalt containing Nd-Fe-Co-B magnets. Proceedings of the ninth International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, 31 August . . . 2 September 1987; p. 355 . . . 357.

[5] *R. Grössinger* a. o.: The coercivity and anisotropy of (Nd.X)—(Fe.Y)—B (X = Dy, and Y = CoAl) based permanent magnets. Proceedings of the ninth International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, 31 August . . . 2 September 1987; p. 593 . . . 600.

[6] *Y. Xiao* a. o.: Effect of minor alloying substituents (Nb, Ti, Zr) on the temperature dependence of the permanent magnet properties of sintered (Nd, Dy)—(Fe, Co)—B. Proceedings of the ninth International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, 31 August . . . 2 September 1987; p. 467 . . . 476.

[7] *M. Sagawa, P. Tenaud* and *F. Vial:* High coercivity NdFeB magnets containing vanadium with new microstructure. International Magnetic Conference (Intermag '90) Brighton, April 17 . . . 20, 1990; paper DC10.