

**Stopy amorficzne i nanokrystaliczne na bazie żelaza
jako materiały magnetoimpedancyjne**

Piotr Kwapuliński

**Stopy amorficzne
i nanokrystaliczne
na bazie żelaza
jako materiały
magnetoimpedancyjne**



Uniwersytet Śląski



OFICyna WYDAWNICZA

Katowice 2012

Recenzent: Wanda Ciurzyńska

ISBN 978-83-60743-53-9

Copyright © 2012 by Uniwersytet Śląski

Wydawca:
Oficina Wydawnicza Wacław Walasek
Katowice, ul. Mieszka I 15
wacek@oficynaww.pl

Projekt okładki:
Michał Motłoch

Wydanie I

Spis treści

1. Wykaz symboli używanych w tekście	7
2. Wstęp	11
3. Charakterystyka stopów amorficznych i nanokrystalicznych	
magnetycznie miękkich	13
3.1. Struktura średniego zasięgu	13
3.2. Model uśrednionej anizotropii magnetokrystalicznej	14
3.2.1. Materiały amorficzne	14
3.2.2. Materiały nanokrystaliczne	16
3.2.3. Materiały wielofazowe	18
3.3. Efektywna anizotropia magnetyczna stopów szybkochłodzonych	21
3.3.1. Energia magnetosprężysta	22
3.3.2. Energia stabilizacji ścianek domenowych	23
3.4. Właściwości transportowe	26
3.4.1. Rezystywność	26
3.4.2. Efekt Halla	30
3.4.3. Magnetoimpedancja	31
4. Cele pracy, teza i materiał badań	47
4.1. Metodyka badawcza	48
4.2. Uzasadnienie doboru metod badawczych i stopów	50
5. Stopy w stanie po produkcji	54
6. Przenikalność magnetyczna w słabych polach magnetycznych	
i rezystywność	58
7. Krzywe pierwotnego magnesowania	63
8. Relaksacja przenikalności magnetycznej	68
9. Magnetostrykcja nasycenia	71
10. Plastyczność	74
11. Temperaturowe zależności namagnesowania	76
12. Kinetyka procesów krystalizacji	78

13. Moduł Younga	82
14. Badania magnetoimpedancji	86
14.1. Magnetoimpedancja kontaktowa	87
14.2. Magnetoimpedancja bezkontaktowa	90
14.2.1. Procesy poprawy właściwości magnetoimpedancyjnych	90
14.2.2. Wpływ statycznego pola magnetycznego na efekt magnetoimpedancji bezkontaktowej	94
14.2.3. Zmiany czułości efektu magnetoimpedancji na zewnętrzne pole magnetyczne	98
14.2.4. Wpływ częstotliwości pomiarowej na magnetoimpedancję bezkontaktową	102
15. Dyskusja wyników	105
16. Podsumowanie i wnioski	115
17. Literatura	117
18. Streszczenie	125
19. Summary	126

2. Wstęp

W chwili obecnej obserwowane jest duże zainteresowanie nowoczesnymi materiałami magnetycznie miękkimi amorficznymi i nanokrystalicznymi [1–4]. Materiały te mogą być otrzymywane między innymi poprzez szybkie studzenie stopu z fazy ciekłej w postaci: a) taśm o grubościach kilkudziesięciu mikrometrów i właściwościach magnetycznie miękkich zależnych od szybkości studzenia [5], b) materiałów litych o grubościach kilku milimetrów, c) drutów o średnicach kilku milimetrów [6]. W celu otrzymania materiałów amorficznych i nanokrystalicznych stosuje się także metodę mechanicznej syntezy (mechanical-alloying), łukowo-plazmowego nanoszenie proszków oraz zasysania roztopionego łukowo stopu do formy chłodzonej wodą (suction-casting) [7–11].

Właściwości nowoczesnych magnetycznie miękkich materiałów amorficznych i nanokrystalicznych zależą od składu chemicznego i zastosowanych obróbek cieplnych [12–16], wygrzewania w polu magnetycznym [17–19] lub pod przyłożonym naprężeniem [20, 21]. Bada się też wpływ napromieniowania jonami na właściwości magnetyczne materiałów amorficznych [22]. Grupą materiałów znajdującą szerokie zastosowania w praktyce są materiały amorficzne otrzymywane metodą melt-spinning, z których poprzez kontrolowane obróbki cieplne uzyskiwany jest materiał nanokrystaliczny – typu FINEMET [23], NANOPERM [24] i HITPERM [25–27] – zależnie od składu chemicznego stopów. Materiały te w trakcie nanokrystalizacji wykazują znaczny wzrost kruchości w stosunku do materiałów amorficznych, co jest niekorzystne ze względu na ich zastosowania.

Mniejszą kruchością od materiałów nanokrystalicznych magnetycznie miękkich charakteryzują się materiały magnetycznie miękkie, w których optymalizacja właściwości magnetycznych zachodzi w tak zwanej zrelaksowanej fazie amorficznej (zrelaksowana faza amorficzna charakteryzuje się mniejszym stężeniem mikropustek, niższą wartością współczynnika magnetostrykcji w porównaniu do stopów amorficznych bezpośrednio po produkcji), której badania rozwinęły się po roku 1998 [28, 30]. Materiały amorficzne zrelaksowane wykazują znacznie lepsze właściwości magnetycznie miękkie w porównaniu do stopów amorficznych w stanie po produkcji.

Z punktu widzenia poznawczego mechanizmy odpowiedzialne za poprawę właściwości magnetycznych są bardzo złożone i do chwili obecnej nie zostały do końca wyjaśnione, co znajduje odzwierciedlenie w aktualnych badaniach prezen-

towanych w literaturze [17, 31–40]. Materiały amorficzne i nanokrystaliczne, poza wysoką wartością przenikalności magnetycznej i niskim natężeniem pola koercji oraz indukcją nasycenia do 1,64 T dla stopów na bazie żelaza i do 1,7 T dla stopów typu HITPERM, wykazują wysoki elektryczny opór właściwy rzędu $150 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$ i w przypadku materiałów amorficznych – niską wartość temperaturowego współczynnika oporu elektrycznego, rzędu 10^{-4}K^{-1} .

Właściwości magnetyczne materiałów amorficznych i nanokrystalicznych są wykorzystywane w transformatorach wykazujących małe straty w stosunku do tradycyjnej stali krzemowej, silnikach elektrycznych i mikrogeneratorach o dużej sprawności w stosunku do konwencjonalnych, wykorzystujących stal krzemową, a w przypadku mikrogeneratorów także Permalloy [27, 41]. Duża wartość współczynnika Halla i duża wartość magnetoimpedancji jest wykorzystywana w czujnikach pola magnetycznego [4, 20, 42, 43]. Duży efekt Villariego w stopach amorficznych znajduje zastosowanie w czujnikach odkształceń i naprężeń mechanicznych. Poprzez modyfikację składu chemicznego można uzyskać materiały magnetycznie miękkie znajdujące zastosowanie w wysokich temperaturach: stop $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ dla podwyższonych temperatur $T < 623 \text{K}$, stop NANOPERM w zakresie temperatur do $T < 673 \text{K}$ oraz w stopach z dodatkiem stopowym hafnu $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ w zakresie temperatur do $T < 823 \text{K}$ [14]. Magnetycznie miękkie materiały amorficzne i nanokrystaliczne o wysokiej przenikalności magnetycznej stosowane są również na ekrany pola magnetycznego i elektromagnetycznego jako materiał podstawowy lub składnik nanokompozytu [36, 44–47]. Interesujące ze względu na łatwość formowania jest też wykorzystanie sproszkowanych taśm amorficznych lub nanokrystalicznych jako składnika magnetycznie miękkiego nanokompozytu z polimerową matrycą [48–51].

18. Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ obróbek cieplnych na efekt poprawy właściwości magnetycznie miękkich, magnetoimpedancji bezkontaktowej $(\Delta Z/Z)_{\max}^b$ oraz kontaktowej w stopach amorficznych na bazie żelaza. Efekt magnetoimpedancji bezkontaktowej jest dwa rzędy większy od magnetoimpedancji kontaktowej. Materiały na przetworniki magnetoimpedancyjne powinny charakteryzować się wysoką przenikalnością magnetyczną, niskim współczynnikiem magnetostrykcji i małym stężeniem mikropustek oraz małą kruchością; te warunki spełniają materiały osiągające maksymalne wartości $(\Delta Z/Z)_{\max}^b$ dla zrelaksowanej fazy amorficznej. Poprzez kontrolowane obróbki cieplne uzyskano zwiększenie wartości $(\Delta Z/Z)_{\max}^b$ do 20 razy, a czułości magnetoimpedancyjnej do około 100 razy w stosunku do stopów w stanie po produkcji. Zmiany magnetoimpedancji $(\Delta Z/Z)_{\max}^b$ po obróbkach cieplnych są uzależnione od zmian względnej przenikalności magnetycznej w słabych polach magnetycznych. Wzrost magnetoimpedancji bezkontaktowej następuje równocześnie ze zmniejszaniem się współczynnika magnetostrykcji podłużnej i zmniejszaniem się natężenia relaksacji przenikalności magnetycznej. Ze zmian relaksacji przenikalności magnetycznej i modułu Younga wynika obniżenie się stężenia mikropustek w trakcie wygrzewania. Zmiany magnetoimpedancji wyjaśniono za pomocą modelu statystycznego rozkładu stałej anizotropii, uzupełnionego o energię magnetosprężystą i energię stabilizacji. Zwiększenie $(\Delta Z/Z)_{\max}^b$ w zrelaksowanej fazie amorficznej dla stopów amorficznych na bazie żelaza bez dodatku miedzi pozwala uzyskać materiał o wyższej plastyczności w stosunku do stopów zawierających Cu jako dodatek stopowy.

19. Summary

The work presents and discusses in detail the experimental results relating to magnetoimpedance effect in iron-based amorphous and nanocrystalline alloys. Special attention is paid for studying an influence of thermal treatments on this effect as well as discussing some aspects of contact and non-contact $(\Delta Z/Z)_{\max}^b$ methods. For example, it was shown that the non-contact magnetoimpedance is at least two orders of magnitude higher than the contact one. Materials for good magnetoimpedance converters should show as high as possibly magnetic permeability and relatively low magnetostriction coefficient and brittleness. Such parameters one can obtain for amorphous alloys for which the optimized microstructure (after the optimization annealing) corresponds to the so-called relaxed amorphous phase. It was shown that using a well controlled thermal annealing of amorphous alloys one can obtain material for which the $(\Delta Z/Z)_{\max}^b$ effect and the magnetoimpedance sensitivity are higher in relation to the as received samples of about 20 and 100 times, respectively. Many experiments show that magnetoimpedance changes $(\Delta Z/Z)_{\max}^b$ in annealed samples mainly depend on low-field magnetic permeability. Moreover, the observed increase of non-contact magnetoimpedance is correlated with a reduction of longitudinal magnetostriction coefficient and a reduction of magnetic relaxation intensity. Interpretation of the observed changes of Young's modulus and intensity of magnetic relaxation leads to a conclusion that annealing of amorphous alloys causes a significant reduction of microvoids frozen into material during fabrication. The changes of magnetoimpedance effect in annealed samples have been interpreted by making use of the model of random anisotropy distribution supplemented by terms describing the magnetoelastic energy and the stabilization energy related to microvoids content. An enhancement of $(\Delta Z/Z)_{\max}^b$ observed in amorphous iron-based alloys (relaxed amorphous phase) free of Cu allows obtaining very good soft magnetic material free of embrittlement the main disadvantage of nanostructural magnets.