



POLISH ACADEMY OF SCIENCES - MATERIALS SCIENCE COMMITTEE
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY OF GLIWICE
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS
ASSOCIATION OF ALUMNI OF SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Conference
Proceedings

11th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Struktura i wybrane własności fizyczne nanokrystalicznego stopu $\text{Fe}_{92,4}\text{Hf}_{4,2}\text{B}_{3,4}$

D. Szewieczek, S. Lesz

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu obróbki cieplnej na strukturę i własności stopu $\text{Fe}_{92,4}\text{Hf}_{4,2}\text{B}_{3,4}$. Stwierdzono, że obróbka cieplna wyjściowego stopu prowadzi do zmian struktury oraz własności fizycznych.

1. WSTĘP

Ferromagnetyki nanokrystaliczne stanowią najnowszą generację materiałów magnetycznie miękkich i są obiektem badań prowadzonych w wielu ośrodkach badawczych. Wraz z osiągnięciami w dziedzinie otrzymywania i aplikacji materiałów nanokrystalicznych pojawiają się określone bariery i problemy do rozwiązania. Istotnym problemem w przypadku stopów nanokrystalicznych są wymagania odnośnie technologii ich wytwarzania.

Strukturę nanokrystaliczną można uzyskać przez chłodzenie cieczy metalicznej z szybkością dobraną doświadczalnie dla danego stopu, albo z szybkością chłodzenia cieczy metalicznej zapewniającą utworzenie struktury amorficznej i następnie kontrolowaną krystalizację. Otrzymany w ten sposób materiał w postaci taśmy jest stopem dwufazowym, złożonym z amorficznej osnowy i kryształów o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu nanometrów [1]. Dzięki dwufazowości, nanometrycznej wielkości fazy krystalicznej i niewystępowaniu w niej tekstury, materiał taki wykazuje bardzo dobre własności magnetyczne.

Interesującą grupę wśród ferromagnetyków nanokrystalicznych stanowią stopy typu Fe-M-B, gdzie M=Zr, Hf, Nb [1,2]. Do najmniej zbadanych wśród wymienionej grupy należą stopy z zawartością Hf. W pracy podjęto badania wpływu obróbki cieplnej na strukturę i własności stopu $\text{Fe}_{92,4}\text{Hf}_{4,2}\text{B}_{3,4}$ wytworzonego w postaci taśm w procesie "planar flow casting" z szybkością chłodzenia 30 m/s.

2. PRZEBIEG BADAŃ

Strukturę i własności nanokrystalicznego stopu $\text{Fe}_{92,4}\text{Hf}_{4,2}\text{B}_{3,4}$ wywołane obróbką cieplną obserwowano na taśmach o grubości 0,03 mm i szerokości 8,0 mm. Badania wykonano dla próbek grzanych izotermicznie w czasie 1 h w zakresie temperatur $T_a = 398 \div 1023$ K.

Zmiany struktury taśm stopu $\text{Fe}_{92,4}\text{Hf}_{4,2}\text{B}_{3,4}$ w wyniku obróbki cieplnej badano metodą rentgenografii dyfrakcyjnej, stosując filtrowane promieniowanie anody, Co oraz z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM-3010 firmy JEOL.

Pomiary konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej wykonano przy użyciu spektrometru pracującego w układzie stałego przyspieszenia absorbenta. Źródłem mössbauerowskim był $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ o aktywności około 20 mCi. Analiza widm mössbauerowskich umożliwiła określenie średniej wartości pól nadsubtelnych oraz udziału krystalicznej fazy αFe . Średnia wartość pola nadsubtelnego została określona z rozkładu magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H)$ uzyskanych metodą Hesse-Rübartscha [3].

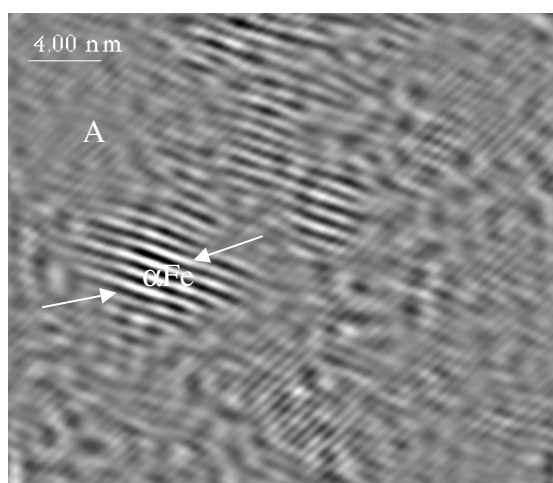
Pomiary przenikalności magnetycznej początkowej $\mu_i(T_a)$ (pomiar w polu 0,5 A/m przy częstotliwości 1000 Hz) oraz natężenie zmian przenikalności magnetycznej po rozmagnesowaniu $\Delta\mu/\mu(t_1)$ ($\Delta\mu = \mu(t_1=30\text{ s}) - \mu(t_2=1800\text{ s})$), gdzie $\mu(t)$ jest przenikalnością mierzoną w czasie t po rozmagnesowaniu, dla próbek w stanie "as quenched" oraz wygrzewanych przez 1 h w zakresie temperatur 398-1023 K, wykonano na automatycznym urządzeniu do pomiarów przenikalności. Temperaturę Curie wyznaczono korzystając z pomiarów względnej przenikalności magnetycznej in situ w funkcji temperatury wygrzewania stosując grzanie liniowe z prędkością 0,083 K/s. Zmiany pola koercji $H_c(T_a)$ taśm wygrzewanych przez 1 h w podanym wyżej zakresie temperatur badano za pomocą koercjometru z zastosowaniem kompensacji ziemskiego pola magnetycznego. Badano także krzywe pierwotne indukcji magnetycznej za pomocą układu wyposażonego w strumieniomierz dla stopu w stanie "as quenched" oraz po obróbce cieplnej optymalizującej rozumianej jako jednogodzinne wygrzewanie w temperaturze, dla której μ w słabych polach magnetycznych osiąga maksimum [4,5,6].

3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

W oparciu o wyniki badań struktury prowadzone metodami rentgenografii dyfrakcyjnej, mikroskopii elektronowej, spektroskopii mössbauerowskiej stwierdzono, że stop $\text{Fe}_{92,4}\text{Hf}_{4,2}\text{B}_{3,4}$ w stanie wyjściowym miał strukturę: amorficzną z udziałem w ilości 4,6 % nanokrystalicznej fazy αFe o wielkości ziarn od 5 do 10 nm (rys. 1, 2 a, b, tablica 1).

Badany stop charakteryzujący się w stanie wyjściowym jest ferromagnetyczny w temperaturze pokojowej a jego temperatura Curie wynosi 480K (rys. 3).

Własności magnetyczne, to jest $\mu_i=401$ (tablica 1) pozwalają zakwalifikować badany stop w stanie „as quenched” do materiałów o własnościach magnetycznie miękkich. Uzyskane niezbyt duże wartości μ_i prawdopodobnie należy powiązać z nierównomiernościami powierzchni taśm oraz mikropustkami zamrożonymi podczas szybkiego chłodzenia w procesie ich otrzymywania, które są źródłem naprężeń prowadzących do wytworzenia ośrodków hamujących ruch ścianek domenowych podczas procesów magnesowania [7]. Biorąc pod uwagę nieznaczny udział (4,6%) fazy αFe (rys. 2b) o wielkości ziarn od 5 do 10 nm (rys. 1) w wyjściowej amorficznej strukturze stopu przeprowadzono jego obróbkę cieplną celem zwiększenia udziału fazy αFe w strukturze oraz poprawienia jego własności magnetycznie miękkich.

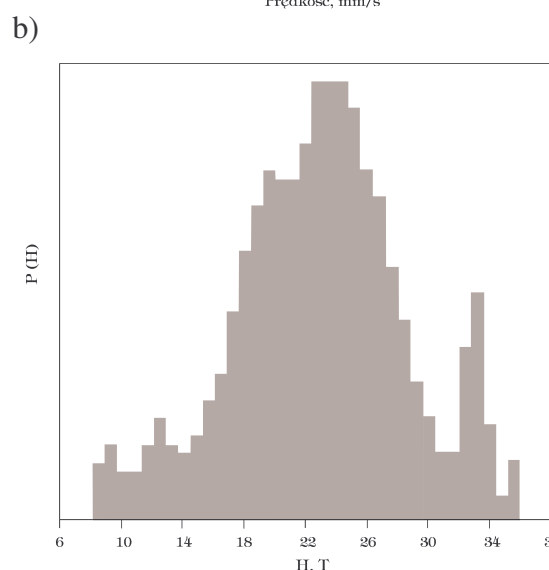
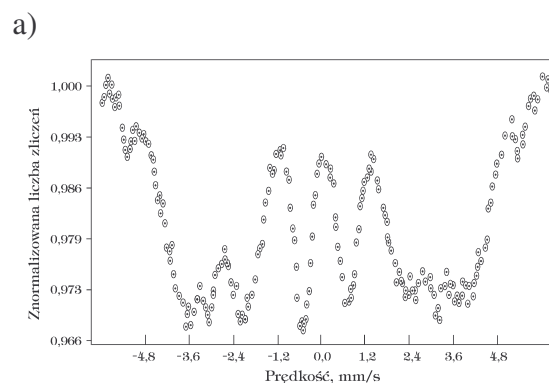


Rys. 1. Obraz elektronowy (HRTEM) stopu $Fe_{92,4}Hf_{4,2}B_{3,4}$ w stanie wyjściowym

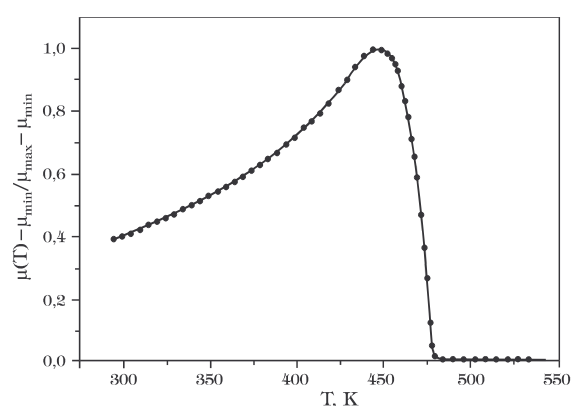
Tablica 1

Parametry obróbki cieplnej oraz skład fazowy, przenikalność magnetyczna początkowa μ_i , pole koercji H_c i dezakomodacja $\Delta\mu/\mu$ stopu $Fe_{92,4}Hf_{4,2}B_{3,4}$

Temperatura wygrzewania T_a , K	Skład fazowy	Własności magnetyczne			
		μ_i	$\Delta\mu/\mu$ %	H_c , A/m	
„as quenched”	A+ α Fe	401	10	88	
398		534	16	88	
423		618	21	88	
448		659	22	84	
473		909	23	60	
498		915	8	64	
523		957	4	57	
548		828	4	68	
573		428	5	76	
623		124	5	285	
673		α Fe	183	14	511
723		FeB	290	11	505
773	HfB ₂	97	18	509	
823	α Fe,	163	20	772	
873	FeB,	171	15	1400	
923	HfB ₂ ,	284	9	1400	
973	Fe ₂ B,	287	6	1360	
1023	Fe ₂ Hf	278	5	1364	



Rys. 2. Widmo mössbauerowskie otrzymane dla stopu $Fe_{92,4}Hf_{4,2}B_{3,4}$ w stanie wyjściowym „as quenched” (a) oraz wyznaczony z tego widma rozkład magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H)$ (b)



Rys. 3. The relative magnetic permeability as a function of annealing temperature for $Fe_{92,4}Hf_{4,2}B_{3,4}$ alloy.

Przeprowadzone badania wpływu temperatury wygrzewania w zakresie od 373÷1023 K w czasie jednej godziny badanego stopu wykazały, że w analizowanym zakresie zachodzą istotne zmiany struktury i własności.

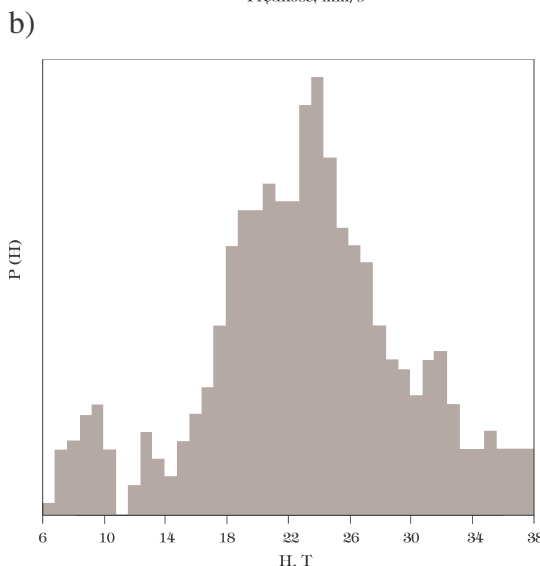
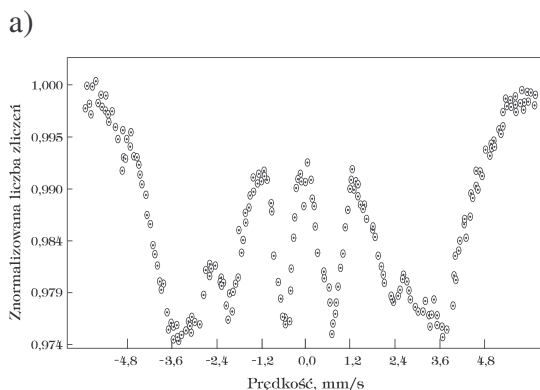
Wygrzewanie stopu do temperatury 623 K nie wywołuje zmian jakościowych w strukturze stopu w stosunku do stanu „as quenched” (tablica 1).

Począwszy od temperatury wygrzewania 673 K zmienia się struktura i własności badanego stopu. W strukturze stopu pojawiają się fazy typu: FeB, HfB₂ (tablica 1). Z kolei w zakresie temperatur 823÷1023 K oprócz wymienionych faz pojawiają się fazy: Fe₂B, Fe₂Hf (tablica 1). Pole koercji badanego stopu w stanie „as quenched” ma wartość H_c=87,5 A/m (tablica 1). Ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej wartość H_c maleje osiągając minimum w temperaturze 523 K, co może wskazywać na optymalną zawartość fazy nanokrystalicznej w stopie [8]. Dalsze wygrzewanie stopu prowadzi do silnego wzrostu pola koercji, które następuje w zakresie temperatur wygrzewania od 673 do 1023 K (H_c wynosi od 511,3 do 1400,6 A/m, tablica 1). Utrata miękkości magnetycznej wiąże się z pojawieniem borków (FeB, Fe₂B, HfB₂) w strukturze stopu (tablica 1).

Przenikalność magnetyczna początkowa $\mu_i(T_a)$ badanego stopu po obróbce cieplnej zmienia się w kilku etapach (tablica 1). Od stanu „as quenched” do temperatury wygrzewania T_a=473 K następuje wzrost przenikalności magnetycznej początkowej co można tłumaczyć koagulacją mikropustek [9]. Efekt ten powoduje wzrost dezakomodacji przenikalności magnetycznej $\Delta\mu/\mu$ (tablica 1). Drugi etap charakteryzuje się dalszym wzrostem przenikalności magnetycznej początkowej (tablica 1) i spadkiem $\Delta\mu/\mu$ i ma on miejsce w zakresie temperatur wygrzewania taśm stopu od 498÷548 K (tablica 1). Efekt ten wiąże się z wygrzewaniem objętości nadmiarowej wprowadzonej do materiału podczas produkcji oraz tworzeniem się nanokrystalicznej fazy (α Fe) w osnowie amorficznej (tablica 1). W następnym etapie następuje spadek wartości przenikalności magnetycznej początkowej (tablica 1). Zjawisko to odpowiednio w zakresie temperatur wygrzewania od 573 K do 673 K można tłumaczyć wzrostem udziału fazy nanokrystalicznej oraz tworzeniem się borków. Dalej ponownie wzrasta wartość przenikalności magnetycznej początkowej i drugie maksimum występuje w temperaturze 723 K dla badanego stopu (tablica 1). Ostatni etap zmian przenikalności magnetycznej początkowej w zakresie temperatur od 823÷1023 K charakteryzuje się stosunkowo niewielkim wzrostem μ_i , czemu towarzyszy spadek dezakomodacji badanego stopu (tablica 1).

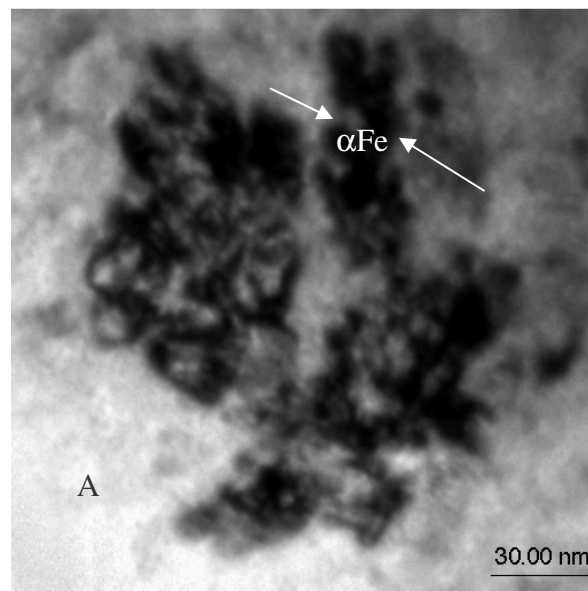
Biorąc pod uwagę maksymalną wartość przenikalności magnetycznej początkowej $\mu_i=957$ oraz minimalną wartość pola koercji H_c=57 A/m (tablica 1) jako optymalną temperaturę obróbki cieplnej badanego stopu przyjęto temperaturę wygrzewania 523 K []. Wygrzewanie w temperaturze optymalnej T_{op} powoduje wzrost udziału objętościowego krystalicznej fazy α Fe do wartości 5,9% (rys. 4b). Średnia wartość pola magnetycznego H stopu Fe_{92,4}Hf_{4,2}B_{3,4} począwszy od stanu wyjściowego „as quenched” do temperatury wygrzewania 523 K oscyluje wokół wartości 23 T, charakterystycznej dla fazy amorficznej (rys. 2b, 4b). Wielkość ziarn fazy α Fe po wygrzewaniu w temperaturze T_{op} mieści się w zakresie od 20÷100 nm (rys. 5). Przebieg zmian przenikalności maksymalnej uzyskanej z krzywych pierwotnych magnesowania dla badanego stopu w stanie wyjściowym oraz po obróbce cieplnej optymalizującej (rys. 6) wskazuje, że wygrzewania w temperaturze T_{op} pozwala na uzyskanie maksymalnej wartości przenikalności magnetycznej $\mu_{max}=52200$. Uzyskane własności magnetyczne ($\mu_i=957$ oraz H_c=56,9 A/m) badanego stopu są związane z udziałem

i wielkością ziarn krystalicznej fazy αFe w strukturze stopu po wygrzewaniu w temperaturze optymalnej T_{op} (rys. 6).

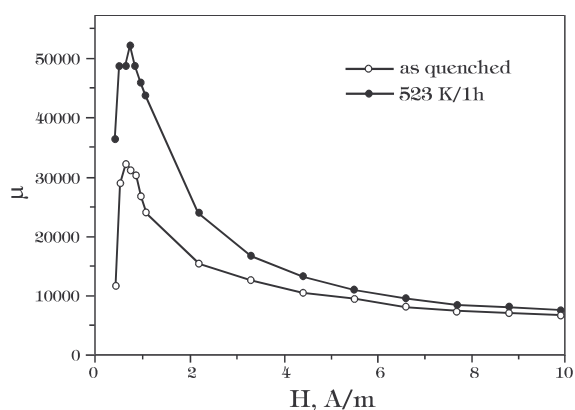


Rys. 4. Widmo mössbauerowskie otrzymane dla stopu $Fe_{92,4}Hf_{4,2}B_{3,4}$ po obróbce cieplnej w temperaturze 523 K/1 h (a) oraz wyznaczony z tego widma rozkład magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H)$ (b)

Udział krystalicznej fazy αFe jest prawdopodobnie niewystarczający, aby mógł zająć efekt uśredniania się anizotropii magnetokrystalicznej. Wynikiem tego jest wysoka wartość pola koercji w badanych stopach. Zbyt mały udział krystalicznej fazy αFe warunkuje również stosunkowo dużą magnetostrykcję. Przyczynę do magnetostrykcji pochodzący od fazy krystalicznej może być zbyt mały, aby nastąpiła kompensacja wkładu wnoszonego przez amorficzną osnowę [9]. Celem uzyskania wyższego stopnia



Rys. 6. Obraz elektronowy (HRTEM) stopu $Fe_{92,4}Hf_{4,2}B_{3,4}$ po wygrzewaniu w temperaturze $T_{op}=523$ K



Rys. 7. Względna przenikalność magnetyczna stopu $Fe_{92,4}Hf_{4,2}B_{3,4}$ w stanie wyjściowym „as quenched” oraz po obróbce cieplnej optymalizującej w temperaturze $T_{op}=523$ K w funkcji natężenia pola magnetycznego H

skryształizowania fazy amorficznej badanych stopów w temperaturach przyjętych za optymalne należałoby wygrzać taśmy w czasie innym aniżeli standardowo stosowany – 1 godziny.

4. PODSUMOWANIE

W wyniku zastosowanej obróbki cieplnej badanego stopu zmieniła się jego struktura i własności magnetyczne w porównaniu do stanu wyjściowego „as quenched”. W badanym stopie istnieje możliwość poprawy (optymalizacji) własności magnetycznych przez zastosowanie obróbki cieplnej. Wygrzewanie stopu w temperaturze optymalnej $T_{op}=523$ K powoduje niewielki wzrost udziału objętościowego fazy α Fe w strukturze stopu tj. z 4,6% do 5,9%, jednak pozwala uzyskać korzystniejsze własności magnetyczne miękkie ($\mu_i=957$, $H_c=56,9$ A/m, $\mu_{max}=52200$) w porównaniu ze stanem wyjściowym ($\mu_i=401$, $H_c=87,5$ A/m) badanego stopu.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Makino, T. Hatanai, A. Inoue, T. Masumoto: Mater. Sci. Eng. A. 226-228 (1997) 594.
2. I. Škorvánek, C. G. Kim, K. Kováč, P. Švec, R. Sato-Turtelli: J. of Magn. and Magn. Mater. 215-216 (2000) 440.
3. J. Hesse, A. Rübartsch: J. Phys. E 7 (1974) 526.
4. Kwapuliński, J. Rasek, Z. Stokłosa, G. Haneczok: 9-th Int. Sci. Conf. AMME 2000, Gliwice-Sopot-Gdańsk (2000) 341.
5. P. Kwapuliński, J. Rasek, Z. Stokłosa, G. Haneczok: J. of Magn. & Magn. Mater. 234 (2001) 218.
6. D. Szewieczek, S. Lesz: Proc. of the 10th Jubilee Int. Sci. Conf. AMME'2001 (2001) 341.
7. J. Rasek: Wybrane zjawiska dyfuzyjne w metalach krystalicznych i amorficznych, WUŚ, Katowice (2000).
8. A. Makino, T. Bitoh, J. T. Murakami, T. Hatanai, A. Inoue, T. Masumoto: J. De Physique IV, 8,(1998)103.
9. R. Grössinger R. Sato Turtelli: IEEE Trans. On Magn., 30 2 (1994) 455.