



Struktura i własności masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza

R. Babilas, R. Nowosielski

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych
email: rafal.babilas@polsl.pl

Streszczenie: W pracy opisano strukturę masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza należących do grupy stopów typu metal-niemetale w stanie bezpośrednio po odlaniu. Przedstawiono także wpływ składu chemicznego na możliwość formowania struktury amorficznej oraz zdolność stopów do zeszklenia oraz wytworzenia próbek o największej grubości. W ramach własności mechanicznych opisano zależność twardości i wytrzymałości na ściskanie w funkcji grubości próbek amorficznych, natomiast w zakresie własności magnetycznych analizowano zmiany natężenia pola koercji w zależności od postaci próbki.

Abstract: The paper describes the structure of Fe-based bulk metallic glasses classified as metal-metalloids alloys in the as-cast state. The work shows the influence of the chemical composition on possibility of the amorphous structure formation, the glass-forming ability and preparation of amorphous samples with the maximum thickness. The relationship of hardness and compressive strength as a function of the sample thickness was also described, however the coercivity changes was analyzed depending on a form of the sample.

Słowa kluczowe: metalowe materiały amorficzne, masywne szkła metaliczne, stopy żelaza

1. WSTĘP

Unikatowy charakter szkieł metalicznych przejawia się w ich własnościach fizykochemicznych. Brak w szklach metalicznych charakterystycznej dla kryształów periodyczności budowy wpływa na dużą wytrzymałość, dobre własności magnetyczne, małe straty akustyczne i dużą oporność elektryczną. Procesy namagnesowania stopów amorficznych i krystalicznych są pod wieloma względami zbieżne. Jednorodność chemiczna zapewnia szkłom metalicznym odporność na korozję w środowisku kwaśnym i roztworach zawierających jony chloru. Wzajemna rozpuszczalność pierwiastków w stanie szklistym budzi zainteresowania w zakresie elektronowej struktury atomów tych materiałów [1-3].

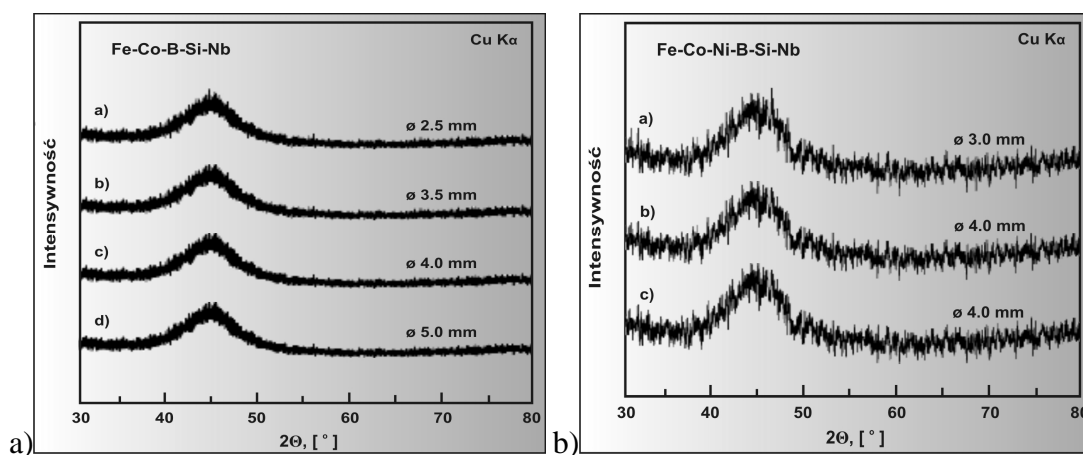
2. STRUKTURA PO KRZEPNIĘCIU

Pierwsze masywne szkła metaliczne na osnowie żelaza zostały wytworzone w 1995 roku i należały do systemu stopów typu Fe-(Al,Ga)-(P,C,B). Od tego czasu liczba masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza powiększała się. W ogólności masywne szkła metaliczne na osnowie żelaza należą do systemu stopów typu metale – niemetale, zawierające metale przejściowe (np. Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo) oraz niemetale (np. B, Si, C, P) [4,5]. W tabelicy 1 zamieszczono klasyfikację wybranych masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza z podziałem na pięć głównych grup.

Tablica 1. Podział typowych masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza [6].

Table 1. Classification of the typical Fe-based bulk metallic glasses [6].

Grupa	Przykładowy stop
I.	Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) Fe-(Cr,Mo,Nb)-(P,C,B,Si) Fe-Ga-(P,C,B,Si)
II.	Fe-(Zr,Hf,Nb,Ta)-B Fe-Ln-B
III.	Fe-(Cr,Mo)-(C,B) Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Ln
IV.	Fe-B-Si-Nb Fe-Co-B-Si-Nb Fe-Co-Ni-B-Si-Nb
V.	Fe-Nd-Al

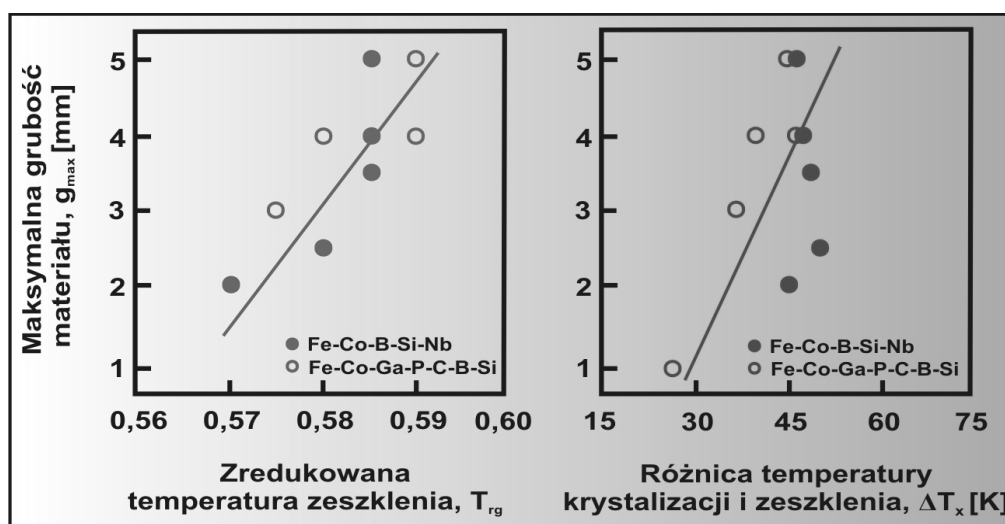


Rysunek 1. Zestawienie dyfraktogramów prętów masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza: a) Fe-Co-B-Si-Nb, b) Fe-Co-Ni-B-Si-Nb o średnicy 2.5, 3.5, 4 i 5 mm [7,8].

Figure 1. X-ray diffraction patterns of Fe-based bulk metallic glasses in the form of rods: a) Fe-Co-B-Si-Nb, b) Fe-Co-Ni-B-Si-Nb with diameter of 2.5, 3.5, 4 and 5 mm [7,8].

Analizując stopy należące do grupy IV masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza, należy zaznaczyć, że stopy Fe-Co-B-Si-Nb i Fe-Co-Ni-B-Si-Nb odznaczają się stosunkowo dużą zdolnością do zeszklenia (GFA), umożliwiającą wytworzenie amorficznych próbek o grubości do 5 mm. Dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej prętów szkieł metalicznych Fe-Co-B-Si-Nb o średnicy 2,5, 3,5, 4 i 5 mm (rys.1a) oraz prętów szkieł metalicznych Fe-Co-Ni-B-Si-Nb o średnicy 3 i 4 mm (rys.1b) wskazują, że badane materiały w stanie bezpośrednio po odlaniu posiadają strukturę amorficzną, o czym informują szerokokątowe, rozmyte widma charakterystyczne dla struktury amorficznej [7,8].

Zależność pomiędzy maksymalną grubością masywnych szkieł metalicznych Fe-Co-B-Si-Nb i Fe-Co-Ga-P-B-Si a zredukowaną temperaturą zeszklenia (T_{rg}) oraz różnicą temperatury krystalizacji i zeszklenia (ΔT_x) przedstawiono na rysunku 2. Stwierdzono, że temperatura (T_{rg}) oraz (ΔT_x) zwiększa się wraz ze wzrostem grubości badanych w pracy [6] stopów. Przedstawiona tendencja informuje o dużej zdolności do zeszklenia szkieł metalicznych na osnowie żelaza oraz dużej stabilności przechłodzonej cieczy metalicznej.



Rysunek 2. Zależność pomiędzy maksymalną grubością masywnych szkieł metalicznych Fe-Co-B-Si-Nb i Fe-Co-Ga-P-B-Si a zredukowaną temperaturą zeszklenia (T_{rg}) oraz różnicą temperatury krystalizacji i zeszklenia (ΔT_x) [130].

Figure 2. Relation between the maximum thickness of Fe-Co-B-Si-Nb, Fe-Co-Ga-P-B-Si bulk metallic glasses and the reduced glass-transition (T_{rg}) temperature and the difference between crystallization and glass-transition temperature (ΔT_x) [6].

Tablica 2 zawiera dodatkowo informacje dotyczące temperatury Curie, różnicy temperatury zeszklenia i krystalizacji oraz zredukowanej temperatury zeszklenia analizowanych materiałów. Dane zamieszczone w tabeli pozwalają stwierdzić, że najwyższą maksymalną grubością odlewu charakteryzują się masywne szkła metaliczne Fe-Co-B-Si-Nb pozwalające uzyskać amorficzne próbki o grubości aż do 5 mm.

Tablica 2. Maksymalna grubość i stabilność cieplna wybranych masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza (T_g - temperatura zeszklenia, ΔT_x - różnica temperatury zeszklenia i krystalizacji, T_{rg} - zredukowana temperatura zeszklenia, T_c - temperatura Curie) [6-9].

Table 2. Maximum thickness and thermal stability of selected Fe-based bulk metallic glasses (T_g - glass-transition temperature, ΔT_x - difference between crystallization and glass-transition temperature, T_{rg} - reduced glass-transition temperature, T_c - Curie temperature) [6-9].

Stop	Grubość próbki g [mm]	Własności cieplne			
		T_g [K]	ΔT_x [K]	T_{rg}	T_c [K]
$Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	1.5	835	45	0.566	598
$Fe_{72}B_{14.4}Si_{9.6}Nb_4$	1.5	832	45	0.611	593
$Fe_{72}B_{20}Si_4Nb_4$	2	842	38	0.593	-
$Fe_{64.8}Co_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	2	832	45	0.570	610
$Fe_{57.6}Co_{14.4}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	2.5	830	50	0.580	642
$Fe_{50.4}Co_{21.6}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	3.5	828	50	0.586	668
$Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	4	825	50	0.586	678
$Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	5	820	50	0.587	692
$Fe_{57.6}Co_{7.2}Ni_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	2.5	818	55	0.606	613
$Fe_{43.2}Co_{7.2}Ni_{21.6}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	3	792	60	0.608	554
$Fe_{43.2}Co_{14.4}Ni_{14.4}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	4	800	65	0.611	598
$Fe_{43.2}Co_{21.6}Ni_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	4	813	65	0.613	643

3. WŁASNOŚCI MECHANICZNE

Własności mechaniczne masywnych szkieł metalicznych różnią się od własności mechanicznych stopów krystalicznych [10]. Analizując moduł Younga (E), wytrzymałość na ścislenie (σ_f) oraz twardość (HV) dla wybranych masywnych szkieł metalicznych można zauważyć występowanie pewnych zależności pomiędzy tymi własnościami (rys.3). Dodatkowo zależności pomiędzy wytrzymałością, twardością a modułem Younga można wyrazić za pomocą następujących równań [11]:

$$\sigma_f = 0.002E \quad (1.1)$$

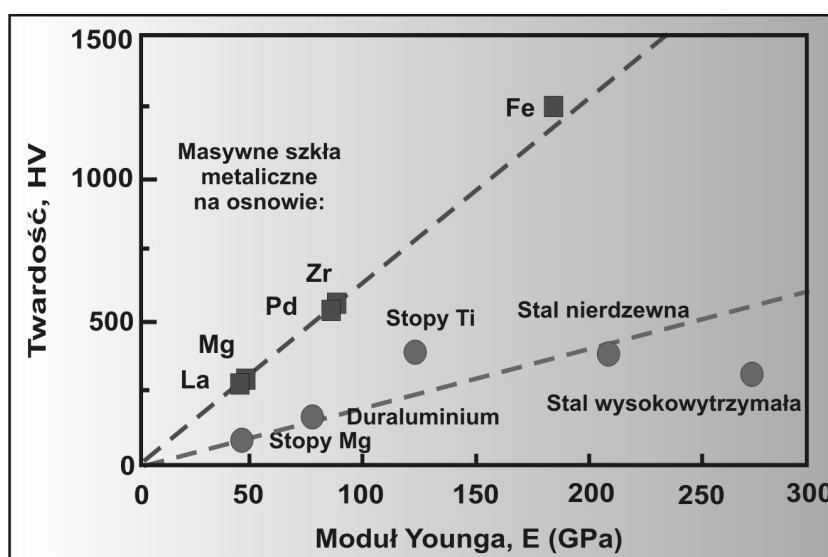
$$HV = 0.06E \quad (1.2)$$

Podobna zależność występuje dla konwencjonalnych stopów krystalicznych (stali, stopów tytanu, magnezu), ale nachylenie linii dla masywnych szkieł metalicznych jest bardziej strome niż dla stopów krystalicznych, co świadczy o większej granicy sprężystości masywnych szkieł metalicznych w porównaniu z materiałami konwencjonalnymi. Ponadto, liniowa zależność własności mechanicznych dla materiałów amorficznych może świadczyć o powstaniu homogenicznego roztworu stałego w całym obszarze stopu.

Warto zaznaczyć, że masywne szkła metaliczne na osnowie żelaza charakteryzują się liniową zależnością pomiędzy wytrzymałością, twardością a modułem Younga. Ta liniowa zależność ma następujące fizyczne znaczenia [12]:

- duża wytrzymałość, moduł Younga oraz twardość wynikają z silnych wiązań chemicznych atomów szkieł metalicznych,
- szkła metaliczne na osnowie żelaza posiadają specyficzną konfigurację atomów w skali bliskiego zasięgu, która jest zależna od składu chemicznego,

Własności wytrzymałościowe masywnych szkieł metalicznych kilkukrotnie przewyższają własności materiałów krystalicznych. Masywne szkła metaliczne charakteryzują się większą wytrzymałością i znacznie mniejszą wartością modułu Younga, różnica pomiędzy wartościami tych własności dla stopów amorficznych oraz krystalicznych jest znacząca i wynosi 60 % [11,13].



Rysunek 3. Zależność pomiędzy twardością (HV) dla wybranych masywnych szkieł metalicznych i konwencjonalnych materiałów krystalicznych [14].

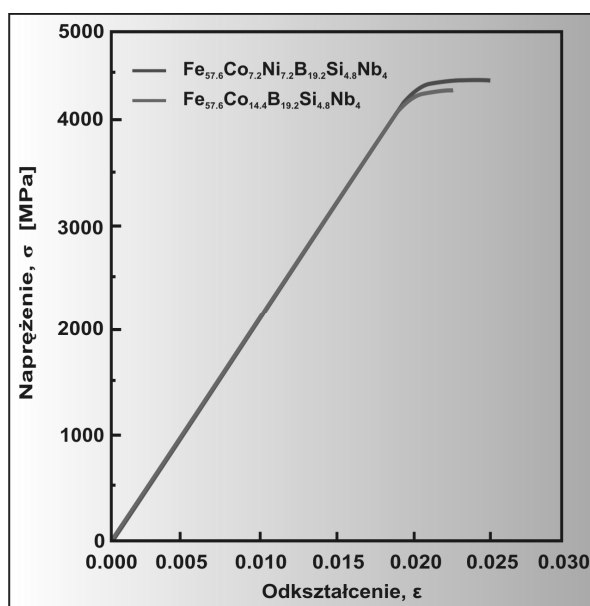
Figure 3. Relation between hardness (HV) for selected bulk metallic glasses and conventional crystalline materials [14].

Należy jednak zaznaczyć, że dobre własności wytrzymałościowe masywnych szkieł metalicznych dotyczą wytrzymałości na ściskanie. Wytrzymałość na rozciąganie jest ograniczona ze względu na kruchość niektórych stopów szkieł metalicznych. Dotyczy to przede wszystkim stopów na osnowie żelaza, niklu i kobaltu należących do systemu stopów typu metale-niemetale.

W pracy [8] przeprowadzono próby ściskania prętów masywnych szkieł metalicznych $\text{Fe}_{57.6}\text{Co}_{7.2}\text{Ni}_{7.2}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ oraz $\text{Fe}_{57.6}\text{Co}_{14.4}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ o średnicy 2 mm. Wykresy ściskania analizowanych prętów przedstawiono na rysunku 4. Stwierdzono, że próbka masywnego szkła metalicznego $\text{Fe}_{57.6}\text{Co}_{7.2}\text{Ni}_{7.2}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ odznacza się większą wytrzymałością na ściskanie ($\sigma_f = 4225$ MPa) niż pręt szkła metalicznego $\text{Fe}_{57.6}\text{Co}_{14.4}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ ($\sigma_f = 4150$ MPa). Ponadto twardość badanego pręta mierzona metodą Vickersa kształtuje się na tym samym poziomie i wynosi 1230 HV dla pręta $\text{Fe}_{57.6}\text{Co}_{7.2}\text{Ni}_{7.2}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ oraz 1225 HV dla pręta $\text{Fe}_{57.6}\text{Co}_{14.4}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że masywne szkła metaliczne na osnowie żelaza (w systemie stopów metale – niemetale) charakteryzują się bardzo dużą wytrzymałością na ściskanie. W zależności od składu chemicznego wytrzymałość na ściskanie może przekraczać nawet 4 GPa. Jedną z przyczyn bardzo dużej wytrzymałości szkieł metalicznych typu

„metale-niemetale” może być występowanie bardzo silnych wiązań chemicznych pomiędzy atomami metali przejściowych i niemetalami [15].



Rysunek 4. Krzywe ściskania masywnego szkła metalicznego $Fe_{57.6}Co_{7.2}Ni_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ oraz $Fe_{57.6}Co_{14.4}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ w postaci pręta o średnicy 2 mm [7].

Figure 4. Compressive curves of bulk metallic glass $Fe_{57.6}Co_{7.2}Ni_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ and $Fe_{57.6}Co_{14.4}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ in the form of rod with diameter of 2 mm [7].

Tablica 3. Wybrane własności mechaniczne masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza (HV - twardość w skali Vickersa, E - moduł Younga, σ_f - wytrzymałość na ściskanie) [6,7,16].

Table 3. Selected mechanical properties of Fe-based bulk metallic glasses (HV - Vickers hardness, E - Young's modulus, σ_f - fracture strength) [6,7,16].

Stop	Grubość próbki g [mm]	Własności mechaniczne		
		HV	E [GPa]	σ_f [MPa]
$Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	1.5	1070	180	3400
$Fe_{72}B_{14.4}Si_{9.6}Nb_4$	1.5	1060	175	3250
$Fe_{64.8}Co_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	2	1150	190	3900
$Fe_{57.6}Co_{14.4}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	2.5	1225	205	4170
$Fe_{50.4}Co_{21.6}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	3.5	1245	210	4200
$Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	4	1250	210	4250
$Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	5	1220	210	4210
$Fe_{57.6}Co_{7.2}Ni_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	2.5	1230	208	4225
$Fe_{43.2}Co_{7.2}Ni_{21.6}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	3	1170	205	4070
$Fe_{43.2}Co_{14.4}Ni_{14.4}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	4	1210	210	4160
$Fe_{43.2}Co_{21.6}Ni_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	4	1240	210	4200

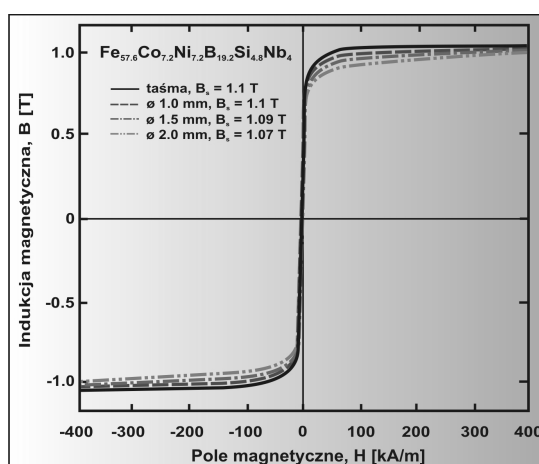
W tabelicy 3 przedstawiono wybrane własności mechaniczne masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza typu Fe-B-Si-Nb, Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B, Fe-Co-B-Si-Nb oraz Fe-Co-Ni-B-Si-Nb.

4. WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE

Szklą metaliczne na osnowie żelaza wykazują w temperaturze pokojowej własności ferromagnetyczne. Ferromagnetyczne stopy amorficzne należą do grupy materiałów, w których występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu momentów magnetycznych przy braku periodyczności ułożenia atomów. W przypadku żelaza za magnetyzm odpowiedzialna jest częściowo zapełniona powłoka 3d w taki sposób, że każdemu atomowi można przyporządkować moment magnetyczny [17]. Brak uporządkowania dalekiego zasięgu powoduje, że w tych materiałach nie występuje anizotropia magnetokrystaliczna, co pozwala (przy odpowiednim doborze składu chemicznego) na uzyskanie materiałów bardzo miękkich magnetycznie o małym natężeniu pola koercji oraz dużej początkowej przenikalności magnetycznej [18].

Dodatek niemetali (np.: Si) i metali przejściowych (np.: Ge, Nb, Mo, Cr oraz Co, Ni) zwiększa zdolność do zeszklenia masywnych szkieł metalicznych oraz poprawia ich własności magnetyczne. Przykładowo dodatek krzemu wpływa na zwiększenie indukcji nasycenia, zmniejszenie natężenia pola koercji oraz poprawia zdolność do zeszklenia masywnych szkieł metalicznych typu Fe-Ga-P-C-B-Si [19].

W literaturze często dokonuje się porównania własności magnetycznych szkieł metalicznych pod względem ich postaci (taśma, pręt, pierścień) w stanie bezpośrednio po odlaniu. Autorzy pracy [8] porównali pętle histerezy magnetycznej masywnego szkła metalicznego $Fe_{57.6}Co_{7.2}Ni_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ odlanego w postaci taśmy i prętów o średnicy 1, 1.5 i 2 mm (rys.5). Badany materiał w postaci taśmy posiada indukcję nasycenia (B_s) wynoszącą 1.1 T, natężenie pola koercji (H_c) równe 3 A/m oraz przenikalność magnetyczną ($\mu = 16000$). Dla porównania indukcja nasycenia (B_s) prętów tego samego szkła metalicznego o średnicy 1, 1.5 oraz 2 mm wynosi odpowiedni 1.1, 1.09 i 1.07 T.



Rysunek 5. Pętle histerezy magnetycznej masywnego szkła metalicznego $Fe_{57.6}Co_{7.2}Ni_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ w postaci taśmy i prętów o średnicy 1, 1.5 i 2 mm [8].

Figure 5. Magnetic hysteresis loops of bulk metallic glass $Fe_{57.6}Co_{7.2}Ni_{7.2}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ in the form of ribbon and rod with diameter of 1, 1.5 and 2 mm [8].

Zmiany indukcji nasycenia (B_s) badanego materiału w postaci prętów tłumaczone są występowaniem pola odmagnesowującego spowodowanego dużą grubością odlanych próbek. Masywne szkła metaliczne $\text{Fe}_{57.6}\text{Co}_{7.2}\text{Ni}_{7.2}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ w postaci prętów posiadają koercję o wartości poniżej 3 A/m oraz przenikalność magnetyczną osiągającą wartość 2100 [20].

Natomiast autorzy pracy [4] badali zmiany natężenia pola koercji dla masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza w zależności od postaci próbki (taśmy i pręta). Badania wykazały różnice w wartościach natężenia pola koercji pomiędzy próbkami w postaci prętów i taśm dla szkieł metalicznych o tym samym składzie chemicznym (tab.4).

Tablica 4. Natężenie pola koercji dla wybranych szkieł metalicznych na osnowie żelaza w postaci prętów i taśm [4].

Table 4. Coercive force of selected Fe-based metallic glasses in the form of rods and ribbons [4]

Stop	Natężenie pola koercji H_c [A/m]	
	Pręt $\phi = 1$ mm	Taśma $g = 0.18$ mm
$\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Zr}_5\text{W}_4\text{B}_{20}$	138	33
$\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Zr}_5\text{W}_2\text{Nb}_2\text{B}_{20}$	100	52
$\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_{2.5}\text{W}_2\text{Nb}_2\text{B}_{20}$	330	38

Zmiany własności magnetycznych związane ze zwiększeniem grubości szkieł metalicznych o tym samym składzie chemicznym próbuje się wyjaśnić za pomocą różnych mechanizmów wśród których można wyróżnić [21]:

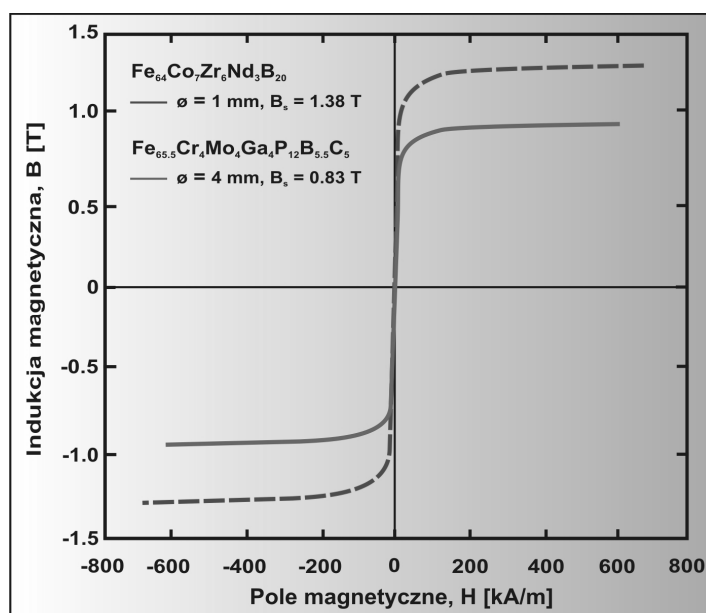
- odmagnesowanie wynikające z dużego przekroju próbek,
- niejednorodność struktury (mikropustki, fazy nanokrystaliczne, tlenki),
- relaksację struktury amorficznej,
- naprężenia i pęcherze odlewnicze,
- chropowatość powierzchni.

Różnice pomiędzy własnościami magnetycznymi pierścieni i taśm masywnego szkła metalicznego $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{C}_{5.75}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3$ próbowano wyjaśnić w oparciu o różną strukturę domen magnetycznych charakteryzującą próbki w postaci pierścieni i taśm, co może być wynikiem różnych metod odlewniczych. Natomiast, autorzy pracy [22] różnice natężenia pola koercji między amorficznymi prętami i taśmami wyjaśniają występowaniem naprężeń odlewniczych lub możliwością występowania krystalitów niewykrywalnych metodami dyfrakcyjnymi. Różnice własności magnetycznych występujące pomiędzy taśmami i prętami szkieł metalicznych mogą wynikać z wielu czynników. Generalnie można powiedzieć, że na zmiany własności magnetycznych wpływa niejednorodność struktury amorficznej oraz szeroko rozumiana technologia szkieł metalicznych.

Autorzy pracy [23] doszli jednak do wniosku, że lepsze własności magnetyczne taśm szkieł metalicznych w porównaniu do prętów wynikają z warunków chłodzenia. Ze względu na różnice grubości rozpatrywanych próbek szybkość chłodzenia taśm jest większa niż prętów mimo chłodzenia ciekłego metalu z szybkościami większymi od szybkości krytycznej.

Nie tylko postać szkieł metalicznych warunkuje własności szkieł metalicznych, ale odpowiedni dobór składu chemicznego. Na rysunku 6 przedstawiono zestawienie pętli histerezy magnetycznej prętów szkieł metalicznych $\text{Fe}_{64}\text{Co}_7\text{Zr}_6\text{Nd}_3\text{B}_{20}$ o średnicy 1 mm oraz $\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{B}_{5.5}\text{C}_5$ o średnicy 4 mm. Znacznie lepszą indukcją nasycenia ($B_s = 1.38$ T)

charakteryzuje się stop $\text{Fe}_{64}\text{Co}_7\text{Zr}_6\text{Nd}_3\text{B}_{20}$ w porównaniu do stopu $\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{B}_{5.5}\text{C}_5$ ($B_s = 0.83$ T) [24,25].



Rysunek 6. Pętle histerezy magnetycznej masywnych szkieł metalicznych Fe-Co-Zr-Nd-B i Fe-Cr-Mo-Ga-P-B-C w postaci prętów [24,25].

Figure 6. Magnetic hysteresis loops of bulk metallic glasses Fe-Co-Zr-Nd-B and Fe-Cr-Mo-Ga-P-B-C in the form of rods [24,25]

Własności magnetyczne szkieł metalicznych można jednak kształtować kontrolując przebieg procesu ich nanokryształacji. Zazwyczaj od procesu nanokryształacji oczekuje się powstawania nanostruktur odznaczających się różną średnią wielkością ziarna, co ma zasadniczy wpływ na fizyczne własności materiału. Jedną z podstawowych własności magnetycznych charakteryzujących badany materiał jest jego przenikalność magnetyczna [26-28].

4. PODSUMOWANIE

Przedstawione własności szkieł metalicznych na osnowie żelaza umożliwiają szerokie zastosowanie tych materiałów m.in. na rdzenie głowic magnetycznych, rdzenie transformatorów mocy i wysokiej częstotliwości, ekrany magnetyczne, przetworniki i czujniki magnetostrykcyjne oraz odporne materiały powłokowe. Opracowanie masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza o większych grubościach próbek w porównaniu do klasycznych szkieł metalicznych (odlewanymi zazwyczaj w postaci taśm) ułatwia także badanie i opis struktury tych materiałów. Z praktycznego punktu widzenia opis struktury amorficznej szkieł metalicznych stanowi jednak trudne zadanie ze względu na ograniczenia w stosowaniu bezpośrednich metod badawczych, a także brak dostatecznej wiedzy literaturowej.

LITERATURA

1. J.F. Löffler, Bulk metallic glasses, *Intermetallics* 11 (2003) 529-540.
2. A. Inoue, Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties, *Materials Science and Engineering A304-306* (2001) 1-10.
3. J. Basu, S. Ranganathan, Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials, *Sadhana* 28 (2003) 783-798.
4. J.M. Barandiaran, J. Bezanilla, H.A. Davies, P. Pawlik, Magnetic properties of Fe-based bulk ferromagnetic glasses, *Sensors and Actuators A* 129 (2006) 50-52.
5. D.S. Song, J.H. Kim, E. Fleury, W.T. Kim, D.H. Kim, Synthesis of ferromagnetic Fe-based bulk glassy alloys in the Fe-Nb-B-Y system, *Journal of Alloys and Compounds* 389 (2005) 159-164.
6. A. Inoue, B.L. Shen, C.T. Chang, Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa, *Intermetallics* 14 (2006) 936-944.
7. A. Inoue, B.L. Shen, C.T. Chang, Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ system, *Acta Materialia* 52 (2004) 4093-4099.
8. B. Shen, C. Chang, A. Inoue, Formation, ductile deformation behavior and soft-magnetic properties of (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb bulk glassy alloys, *Intermetallics* 15 (2007) 9-16.
9. J.M. Park, J.S. Park, J.H. Na, D.H. Kim, D.H. Kim, Effect of Y addition on thermal stability and the glass forming ability in Fe-Nb-B-Si bulk glassy alloy, *Materials Science and Engineering A* 435-436 (2006) 425-428.
10. J.G. Lee, S.S. Park, D.G. Lee, S. Lee, N.J. Kim, Mechanical property and fracture behavior of strip cast Zr-base BMG alloy containing crystalline phase, *Intermetallics* 12 (2004) 1125-1131.
11. W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek, Bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering R* 44 (2004) 45-89.
12. K. Werniewicz, U. Kuhn, N. Mattern, B. Bartusch, J. Eckert, J. Das, L. Schultz, T. Kulik, New Fe-Cr-Mo-Ga-C composites with high compressive strength and large plasticity, *Acta Materialia* 55 (2007) 3513-3520.
13. Q. Wang, J.J. Blandin, M. Suery, B. Van De Moortele, J.M. Pelletier, High temperature deformation of a fully amorphous and partially crystallized bulk metallic glass, *Annales de Chimie Science des Materiaux* 27 (5) (2002) 19-24.
14. A. Inoue, K. Hashimoto, *Amorphous and nanocrystalline materials: preparation, properties and applications*, Springer, 2001.
15. H.S. Chen, Glassy metals, *Reports on Progress in Physics* 43 (1980) 353-432.
16. M. Stoica, J. Eckert, S. Roth, Z.F. Zhang, L. Schultz, W.H. Wang, Mechanical behavior of $\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$ bulk metallic glass, *Intermetallics* 13 (2005) 764-769.
17. H.K. Lachowicz, *Magnetyki amorficzne: metody wytwarzania, właściwości i zastosowania techniczne*, Materiały I Krajowego Seminarium na temat Magnetycznych Materiałów Amorficznych, Warszawa, 1983.
18. J. Zbroszczyk, *Amorficzne i nanokrystaliczne stopy żelaza*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2007.
19. T. D. Shen, R. B. Schwarz, Bulk ferromagnetic glasses in the Fe-Ni-P-B system, *Acta Materialia* 49 (2001) 837-847.
20. K. Hildal, N. Sekido, J.H. Perepezko, Critical cooling rate for $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ bulk metallic glass formation, *Intermetallics* 14 (2006) 898-902.

21. T. Bitoh, A. Makino, A. Inoue, A.L. Greer, Large bulk soft magnetic $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ glassy alloy prepared by B_2O_3 flux melting and water quenching, *Applied Physics Letters* 88 (2006).
22. Z. Pakieła, Mikrostrukturalne uwarunkowania właściwości mechanicznych nanokrystalicznych metali, *Inżynieria materiałowa* 4 (2005) 175-178.
23. R. Piccin, P. Tiberto, M. Baricco, Glass formation and magnetic characterization of $(\text{Fe}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8)\text{-Nb-Y}$ alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 434-435 (2007) 628-632.
24. F. Li, T. Zhang, A. Inoue, S. Guan, N. Shen, (Fe,Co)-Zr-Nd-B bulk amorphous alloys with good soft magnetic properties, *Intermetallics* 12 (2004) 1139-1142.
25. R.B. Schwarz, T.D. Shen, U. Harms, T. Lillo, Soft ferromagnetism in amorphous and nanocrystalline alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 283 (2004) 223-230.
26. P. Kwapuliński, J. Rasek, Z. Stokłosa, G. Haneczok, Optimization of soft magnetic properties in $\text{Fe-Cu-X-Si}_{13}\text{B}_9$ ($\text{X} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Zr}$) amorphous alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 234 (2001) 218-226.
27. Z. Stokłosa, J. Rasek, P. Kwapuliński, G. Haneczok, G. Badura, J. Lelątko, Nanocrystallisation of amorphous alloys based on iron, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 49-53.
28. Z. Stokłosa, G. Badura, P. Kwapuliński, J. Rasek, G. Haneczok, J. Lelątko, L. Pająk, Influence of alloying additions on enhancement of soft magnetic properties effect and crystallisation in FeXSIB ($\text{X} = \text{Cu}, \text{V}, \text{Co}, \text{Zr}, \text{Nb}$) amorphous alloys, *Solid State Phenomena* 130 (2007) 171-174.

