

## **Materiały nanokrystaliczne o szczególnych własnościach magnetycznych**

K. Matus <sup>a</sup>, J. Cwiek <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych; Studenckie Koło Naukowe „Zaawansowanych Materiałów Inżynierskich”  
email: krzysztof.matus@polsl.pl

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych  
email: janusz.cwiek@polsl.pl

### **Streszczenie:**

W pracy przedstawiono charakterystykę własności, zastosowanie oraz metody wytwarzania nanokrystalicznych stopów o szczególnych własnościach magnetycznych.

### **Abstract:**

This paper presents an overview of properties, application and manufacturing methods of nanocrystalline alloys, possessing specific magnetic soft and hard properties.

### **Słowa kluczowe:**

Materiały magnetyczne, materiały nanostrukturalne, materiały magnetycznie miękkie, materiały magnetycznie twarde.

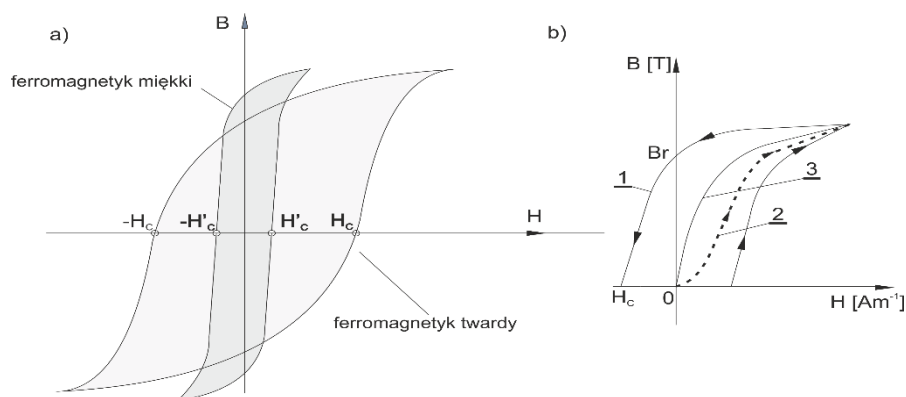
## **1. WSTĘP**

Coraz szerszym zainteresowaniem cieszą się materiały nanokrystaliczne, ich duża popularność wynika z innych często lepszych własności niż materiałów o większych ziarnach. Materiały te cechują się też znacznie wyższym stosunkiem powierzchni do objętości, co często powoduje, że procesy fizyczne związane z jakimś wymiarem mogą w nich zachodzić inaczej. Nanomateriały o szczególnych własnościach są najbardziej interesujące z punktu widzenia przemysłu, ponieważ dzięki ich zastosowaniu możliwa jest dalsza miniaturyzacja i rozwój w różnych dziedzinach przemysłu. Jedną z najczęściej wykorzystywanych własności materiałów nanokrystalicznych jest magnetyzm. Dziedziny przemysłu, w których nastąpił rozwój w wyniku zastosowania nanomateriałów o szczególnych własnościach magnetycznych są elektronika i elektrotechnika.

## 2. WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE MATERIAŁÓW

Materiały magnetyczne są najczęściej dzielone ze względu na ich reakcję na zewnętrzne pole magnetyczne. Wyróżniane są zatem: materiały diamagnetyczne, paramagnetyczne, ferromagnetyczne, ferrimagnetyczne oraz antyferromagnetyczne [1-4].

Największym zainteresowaniem cieszą się materiały ferromagnetyczne, które mogą zostać podzielone ze względu na ich zachowanie po zaniku przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego, czyli ich skłonności do rozmagnesowania. Stosując ten podział wyróżniane są materiały magnetycznie twarde, półtwarde i miękkie. Dużą pozostałością magnetyczną  $B_r$  charakteryzują się materiały magnetycznie twarde, materiały te charakteryzują się szeroką pętlą histerezy, a natężenie koercji magnetycznej  $H_c$  może wynosić nawet kilka-kilkanaście kA/m. Te własności materiałów magnetycznie twardych czynią z nich doskonałe magnesy trwałe, co oznacza, że zmiana ich namagnesowania wymaga przyłożenia dużego zewnętrznego pola magnetycznego. Materiały magnetycznie miękkie charakteryzują się wąską pętlą histerezy oraz wartością natężenie koercji magnetycznej niższej niż 1000A/m, własności te sprawiają, że materiały te łatwo namagnesować oraz rozmagnesować. Pętle histerezy materiałów ferromagnetycznych oraz ich krzywe namagnesowania przedstawiono na rysunku 1 [1,2,5].



Rysunek 1. Pętla histerezy magnetycznej materiałów magnetycznie miękkich i twardych – a), Krzywa namagnesowania (1-obieg histerezy, 2- krzywa normalna i pierwotna, 3- krzywa idealna) – b) [1,5,7].

Figure 1. Magnetic hysteresis loop of soft and hard magnetic materials –a), Magnetization curve (1-hysteresis loop, 2 - normal curve, 3 – perfect curve) – b) [1,5,7].

## 3. STRUKURA A WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE

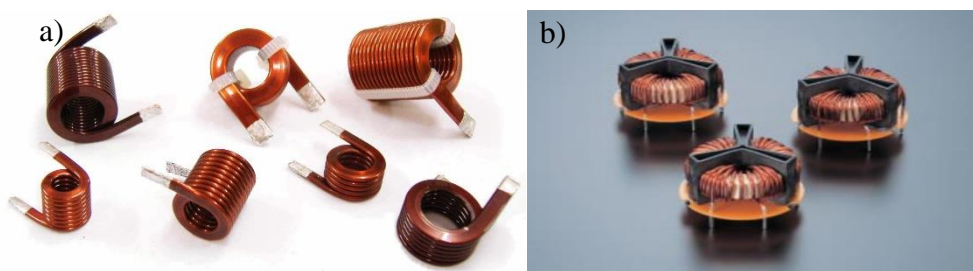
Największy wpływ na własności materiałów ferromagnetycznych wywiera średni rozmiar ziarn, wielkość anizotropii magnetycznej, domen i ścian magnetycznych. Koercja materiałów nanokrystalicznych najbardziej zależy od wielkości ziarn. Materiały ferromagnetyczne o wielkości ziarn poniżej 15 nm charakteryzują się bardzo niską koercją – rzędu 1 A/m. Tak niska wartość koercji wynika z rozmiaru ziarn, które są znacznie mniejsze od szerokości ścian domenowych. W przypadku wzrostu średniego rozmiaru ziaren do wielkości zbliżonej do szerokości ścian domenowych koercja rośnie, a zatem materiał taki trudniej rozmagnesować, wzrost wielkości ziarn powyżej ~100 nm powoduje ponowny spadek koercji. Koercja materiału rośnie wraz ze wzrostem stałej anizotropii tj. zależności wartości namagnesowania od kierunku przyłożonego pola magnetycznego. W jedno- i dwufazowych materiałach nanokrystalicznych bardzo ważna jest odpowiednia izolacja

między krystalitami. W przypadku, gdy granice krystalitów nie zapewniają odpowiedniej izolacji podczas namagnesowania, pojawiają się w materiale silne oddziaływania, które mogą doprowadzić do zmian kierunków magnetycznych w materiale. Spowoduje to zwiększenie polaryzacji magnetycznej i remanencji, oraz spadek wielkości koercji [6,8,9].

## 4. MATERIAŁY NANOKRYSTALICZNE O SZCZEGÓLNYCH WŁASNOŚCIACH

### 4.1. Nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie

Bardzo dobre własności nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich w dużej mierze wynikają z nanometrycznej wielkości ziarn, a także ich dwufazowej struktury oraz braku tekstury. Materiały te zyskały dużą popularność z uwagi na ich niską stratność, bardzo małą koercję (poniżej 1 A/m) i bardzo dużą wartość przenikalności magnetycznej ( $\mu_r \sim 100000$ ). Ponadto charakteryzują się one niemal zerową magnetostrykcją oraz wysoką indukcją nasycenia. Najbardziej rozpowszechnianymi nanokrystalicznymi materiałami magnetycznymi są stopy Hitperm, Nanoperm i Finemet [8-12].



Rysunek 2. Przykłady zastosowania nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich: Cewki Hitperm -a), dławiki Finemet -b) [10,11].

*Figure 2. Examples of nanocrystalline soft magnetic materials appliance: Hitperm Coils - a), Finemet chokes -b) [10,11]*

Dalsze zmniejszanie średnicy krystalitów w tych materiałach może poprawiać własności magnetyczne tylko w ograniczonym stopniu. Wynika to z ujawniania się w materiale niejednorodności, które pojawiają się w czasie zmniejszania wielkości ziarn. Powodują one występowanie oddziaływań magnetosprężystych wewnątrz materiału lub skutkują zwiększeniem chropowatości powierzchni [6,9].

Wymienione własności sprawiają, że materiały te są niezastąpione w pracy w wysokich częstotliwościach, w których zachowują swoje własności. Materiały te umożliwiają miniaturyzację obwodów, np. w dławikach przeciwzakłóceń czy w rdzeniach transformatorów impulsowych. Mogą one być także wykorzystywane w urządzeniach służących do wytwarzania energii elektrycznej (prądnicach, generatorach i alternatorach) oraz przy zamianie energii elektrycznej w mechaniczną (silniki elektryczne). Znajdują one również szerokie zastosowanie do ekranowania i detekcji pola magnetycznego [8,9].

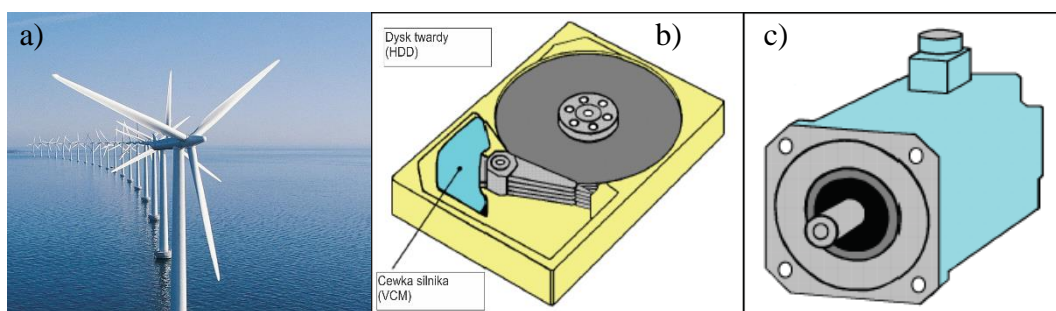
### 4.2. Nanokrystaliczne materiały magnetycznie twarde

Nowoczesne magnesy oparte o fazę  $RE_2Fe_{14}B$ , którą tworzą metale ziem rzadkich z żelazem, osiągają obecnie najlepsze własności magnetyczne. Najpopularniejszą fazą międzymetaliczną jest obecnie  $Nd_2Fe_{14}B$ , oparte o nią nanokrystaliczne materiały magnetyczne twarde można podzielić na jednofazowe i dwufazowe. Magnesy jednofazowe

oparte są o fazę międzymetaliczną  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  o własnościach „twardych”, ziarna tej fazy są izolowane przez warstwę paramagnetyczną, przez co mogą one wywierać wpływ na siebie jedynie magnetostatycznie. W przypadku magnesów dwufazowych ziarna fazy twardej są izolowane przez kryształy faz magnetycznie miękkich takich jak  $\text{Fe}_3\text{B}$  oraz  $\text{Fe}_a$ . W przypadku materiałów dwufazowych o wielkości krystalitów pomiędzy 10 a 30 nm uzyskuje się makroskopowo własności jak dla materiałów jednofazowych [3,4,8,9].

Najważniejszą własnością materiałów magnetycznie twardych jest ich maksymalna energia magnetyczna  $(\text{BH})_{\text{max}}$ , własność ta określa zdolność materiału do gromadzenia energii magnetycznej. W celu uzyskania jak najwyższej pojemności magnetycznej, wartość remanencji  $B_r$  oraz koercji  $H_c$  muszą być jak najwyższe, ponadto materiały te muszą się odznaczać dużą osiową anizotropią magnetyczną. Duże wartości koercji są uzyskiwane przed dobrą izolacją magnetyczną ziarn, jest to realizowane przez dodanie atomów galu lub neodymu. Ich dodatek powoduje wzbogacenie fazy międzyziarnowej, zmniejszenie napięcia powierzchniowego oraz zwiększenie zwilżalności ziarn magnetycznie twardych w czasie procesu spiekania z udziałem fazy ciekłej [3,4,8,9].

Jednym z najczęściej stosowanych nanomateriałów o własnościach magnetycznie twardych jest Neomax produkowany przez firmę Hitachi (rys.3).



Rysunek 3. Przykłady zastosowania nanokrystalicznych materiałów magnetycznie twardych: turbiny wiatrowe -a), cewka silnika w dyskach twardych –b) serwowmotory -c) [13].

*Figure 3. Examples of nanocrystalline hard magnetic materials appliance: wind turbines -a), coil motor in hard drive -b) servo -c) [13].*

Materiały magnetycznie twarde znajdują zastosowanie przede wszystkim w informatyce, telekomunikacji, przyrządach pomiarowych i kontrolnych, elementach silników elektrycznych, urządzeniach elektroakustycznych czy kompasach. Dodatkowo są one wykorzystywane w diagnostyce medycznej, technologiach kosmicznych czy mikrofalowych, pozwalają także na miniaturyzowanie obwodów elektrycznych [8,9].

## 5. METODY WYTWARZANIA NANOMATERIAŁÓW O SZCZEGÓLNYCH WŁASNOŚCIACH

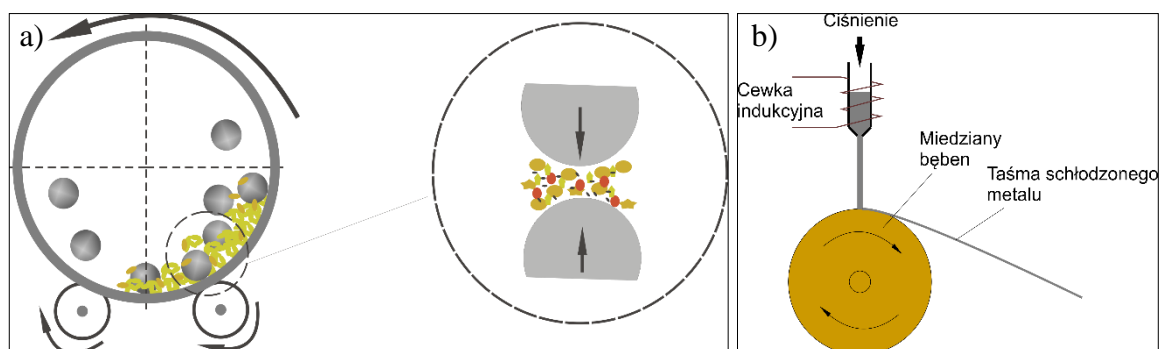
Nanokrystaliczne materiały magnetyczne mogą być wytwarzane różnymi metodami, różniącymi się swoją specyfiką, kontrolą procesy czy wykorzystywanym materiałem wyjściowym. Najczęściej wykorzystywanymi metodami wytwarzania tych materiałów jest szybkie chłodzenie cieczy oraz mechaniczna synteza, których schemat ideowy przedstawiono na rysunku 4 [8,9,14].

Proces szybkiego chłodzenia cieczy polega na natryskiwaniu stopionego stopu lub metalu na szybko wirujący miedziany bęben. Skład chemiczny stopu determinuje jego strukturę po odlewaniu, która po szybkim chłodzeniu może być, amorficzna, nanokrystaliczna lub

krystaliczna. Najważniejszą wadą tej metody jest jednak niemożliwość wytwarzania materiałów masywnych. Wytworzona w tym procesie taśma nie jest wolna od wad, może być niejednolita oraz zawierać pory gazowe. Uzyskana taśma jest poddawana kruszeniu np. w młynach kulowych, a powstały proszek jest najczęściej wykorzystywany do wytwarzania materiałów kompozytowych (rys 5). Inną wykorzystywaną w przemyśle metodą, otrzymywania nanokrystalicznych materiałów magnetycznych jest wyżarzanie otrzymanego szkła metalicznego [1,7,14].

Dzięki wykorzystaniu mechanicznej syntezy jest możliwe uzyskiwanie materiałów o strukturze amorficznej nanometrycznej lub krystalicznej. Mechaniczna synteza polega na wysokoenergetycznym mieleniu, w czasie, którego dochodzi do dużego odkształcenia plastycznego i pękaniu mielonego proszku, którego fragmenty mechanicznie szepiają się ze sobą. Proces ten umożliwia na uzyskiwanie struktur odległych od równowagowych oraz na łączenie materiałów, które bardzo trudno połączyć innymi metodami. Najczęściej są wykorzystywane proszki czystych metali lub sproszkowanych stopów uzyskanych np. dzięki metodzie szybkiego chłodzenia cieczy. W czasie procesu mielenia wielkość cząstek proszku może wzrastać lub maleć z czasem mielenia, ich zachowanie jest zależne od plastyczności mielonego proszku. Natomiast średnia wielkość ziarn maleje wykładniczo z czasem mielenia. Mechaniczna synteza odbywa się w młynach, najczęściej są to młyny bębnowe, kulowe lub wibracyjne. Do metalowego lub ceramicznego bębna wprowadza się proszek oraz kule mielące w odpowiednim stosunku masowym [1,7,14].

Przemysłowo stopy magnetycznie miękkie o nanometrycznej strukturze są wytwarzane przez kontrolowaną krystalizację szkła metalicznych. Stosowane stopy mają ogólny wzór Fe-M-B, gdzie M są to Cu, Hf, Nb, Zr lub Si, pierwiastki te mają różny wpływ na średni rozmiar krystalitów. Atomy miedzi są wykorzystywane jako zarodki, natomiast atomy niobu ograniczają rozrost ziarn. Proces wytwarzania tych materiałów jest dwuetapowy, etap pierwszy polega na otrzymaniu taśmy amorficznej danego stopu w procesie szybkiego chłodzenia cieczy. W następnym etapie tak otrzymaną taśmę wyżarza się w zakresie temperatur od 770 do 870 K. Produktem końcowym jest dwufazowy stop żelaza, składający się z roztworu Si w Fe  $\alpha$  oraz amorficznej osnowy o składzie Fe-M-B [6,8,9].



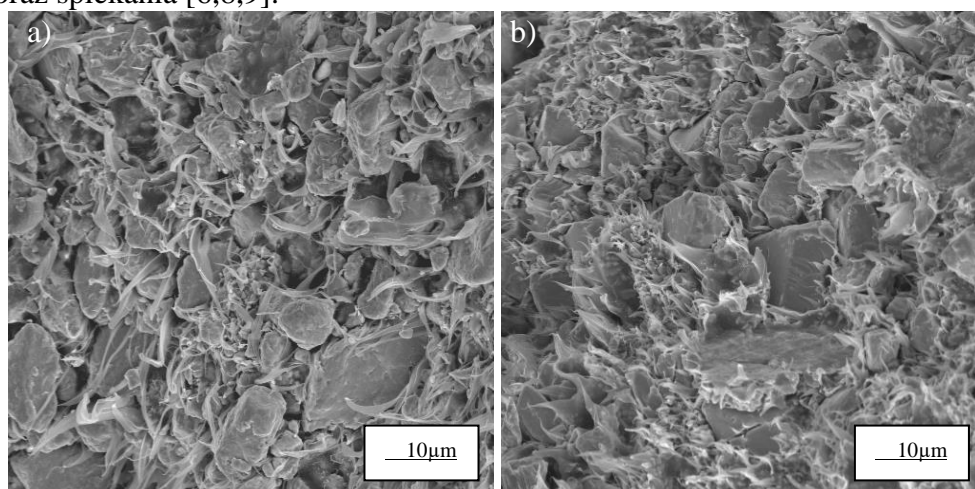
Rysunek 4. Metody wytwarzania: mechaniczna synteza -a), szybkie chłodzenie cieczy - b) [1,6].

Figure 4. Methods of preparation: mechanical synthesis -a), fast cooling of the liquid - b) [1,6].

Większość metod otrzymywania nanokrystalicznych materiałów magnetycznych pozwala na uzyskanie proszku charakteryzującego się wysokimi własnościami magnetycznymi. W celu wytworzenia materiału litego należy, zmieszać go z materiałem polimerowym i w postaci gęstwy polimerowo-proszkowej wtryskiwać do form (PIM -powder injection molding). Inną stosowaną metodą jest zmieszanie proszku materiału magnetycznego



z proszkiem metalu niskotopliwego, dzięki czemu jest możliwe uzyskanie materiału kompozytów w procesach prasowania na zimno, gorąco lub prasowania wybuchowego (rys. 5) oraz spiekania [6,8,9].



Rysunek 5. Zdjęcie struktury materiału kompozytowego typu proszek stopu Finemet- polimer (PEHD), proszek o średniej wielkości ziaren: a) 10  $\mu\text{m}$ , b) 15  $\mu\text{m}$ . (SEM) [15].

Figure 5. SEM picture of structure of composite material based on Finemet alloy - powder polymer (HDPE), powder with an average particle size: a) 10  $\mu\text{m}$ , b) 15  $\mu\text{m}$  [15].

## 6. PODSUMOWANIE

Materiały magnetyczne są jednymi z najczęściej wykorzystywanych materiałów nanokrystalicznych. Zmniejszenie rozmiarów ziarn do skali nanometrycznej, pozwoliło znacznie zwiększyć własności magnetyczne tych materiałów, a dzięki temu poprawić wydajność urządzeń je wykorzystujących lub zredukować ich wagę i wymiary. Nanokrystaliczne materiały magnetyczne są produkowane w oparciu o nowatorskie rozwiązania materiałowe, czyniąc je jednymi z najważniejszych obecnie wytwarzanych zaawansowanych materiałów inżynierskich.

## LITERATURA:

1. L.A. Dobrzański: Metaloznawstwo opisowe stopów żelaza. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2007).
2. K. Przybyłowicz: Materiałoznawstwo w pytaniach i odpowiedziach. WNT Warszawa (2004).
3. H. Rawa: Elektryczność i magnetyzm w technice. Wydanie I. PWN, Warszawa (2001).
4. É. Du Trémolet de Lacheisserie: Magnetism: Fundamentals. Springer (2004).
5. M. Ashby: Inżynieria materiałowa. Tom 2. Wyd. Galaktyka, Łódź (2011).
6. W. Kelsall: Nanotechnologie. PWN, Warszawa (2009).
7. A. Ciszewski: Materiałoznawstwo. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2009).
8. M. Leonowicz: Nanokrystaliczne materiały magnetyczne. WNT, Warszawa (1998).
9. M. Jurczyk: Nanomateriały. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań (2001).
10. <http://www.hitachi-metals.co.jp/e/index.html>
11. <http://www.feryster.com.pl/polski/nanoperm.php>

11. <http://neon.mems.cmu.edu/laughlin/pdf/240.pdf>
12. <http://www.hitachi-metals.co.jp/e/eh2009/p02.html>
13. K. Kurzydłowski: Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne. PWN, Warszawa (2010).
14. Ziębowicz B., Szewieczek D., Dobrzański L. A., Wysłocki J. J., Przybył A.: Structure and properties of the composite materials consisting of the nanocrystalline Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub> alloy powders and polyethylene, Journal of Materials Processing Technology, 162-163 (2005), s. 149-155.

