

Barbara ŚLUSAREK
Krzysztof CHWASTEK
Jan SZCZYGŁOWSKI
Wiesław WILCZYŃSKI

WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE WYBRANYCH NANOKOMPOZYTÓW

STRESZCZENIE *W pracy scharakteryzowano właściwości magnetyczne rdzeni z nowoczesnych nanokompozytów. Aproksymowano zależność energii traconej podczas cyklu przemagnesowania w funkcji częstotliwości. Energia związana z prądami wirowymi generowanymi w różnych skalach czasowo-przestrzennych została opisana za pomocą prawa potęgowego o ułamkowym wykładniku.*

Słowa kluczowe: *nanokompozyty, właściwości magnetyczne, modelowanie, mikrostruktura*

1. WSTĘP

Od czasu opublikowania w 1988 roku przez Yoshizawę i współpracowników pierwszych prac na temat unikalnych właściwości materiałów o strukturze nanokrystalicznej, otrzymywanych przez krystalizację szkielek metalicznych [1], w inżynierii materiałowej dokonął się znaczący postęp, zarówno jeśli chodzi

dr hab. inż. Barbara ŚLUSAREK¹⁾, dr inż. Krzysztof CHWASTEK²⁾
dr hab. inż. Jan SZCZYGŁOWSKI^{2), 3)}, prof. IEI, dr hab. Wiesław WILCZYŃSKI³⁾, prof. IEI

e-mail: barbara.slusarek@itr.org.pl

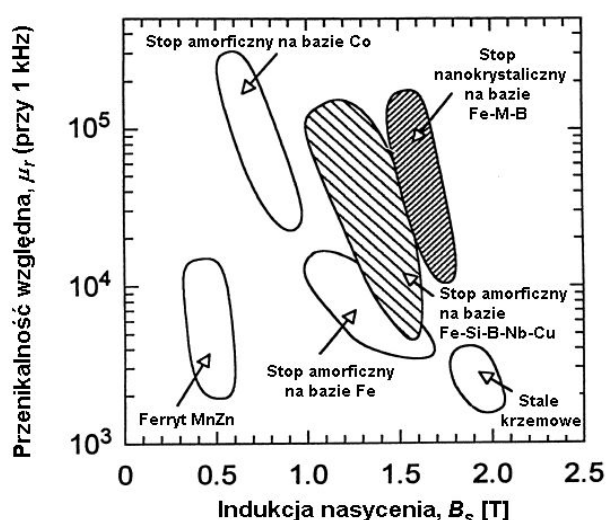
¹⁾ Instytut Tele- i Radiotechniczny w Warszawie

²⁾ Politechnika Częstochowska, ³⁾ Instytut Elektrotechniki w Warszawie

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 258, 2012

o optymalizację procesu produkcyjnego tych materiałów, jak też w zakresie ich praktycznych zastosowań w elektrotechnice [2-20].

Struktura tych materiałów jest decydującym czynnikiem warunkującym nowe jakościowo właściwości w porównaniu z właściwościami konwencjonalnych materiałów, co przedstawiono na rysunku 1. Materiały nanokrystaliczne uzyskuje się poprzez kontrolowaną częściową krystalizację materiału amorficznego. Materiały te charakteryzują się wielkością ziaren rzędu 10-25 nm fazy (bcc)(Fe,X), które obejmują 70-80% całkowitej objętości materiału.



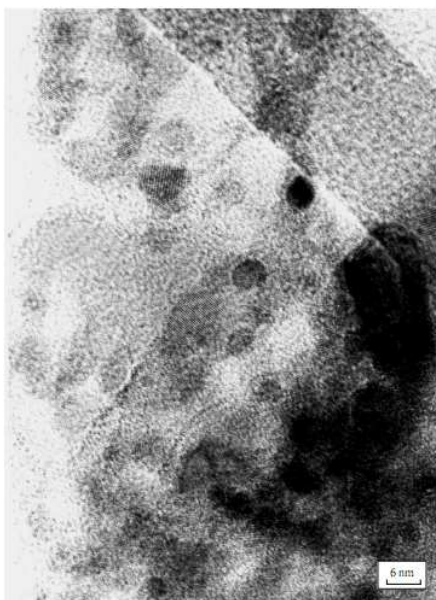
Rys. 1. Właściwości materiałów nanokrystalicznych na tle innych materiałów magnetycznie miękkich; litera M w zapisie Fe-M-B oznacza metal ziem rzadkich, np. Zr, Hf, Nb

Źródło: opracowanie własne na podstawie [5]

Można wyróżnić dwie podstawowe grupy stopów nanokrystalicznych różniących się wartościami uzyskiwanych indukcji nasycenia B_s – stopy Fe-Cu-Nb-B-Si (nazwa handlowa: Finemet) i Fe-Zr-(Cu)-B-(Si) (nazwa handlowa: Nanoperm). Mniej rozpowszechnione są stopy o składzie Fe-Co-Zr-Cu-B (HiTperm). Produkcja tych materiałów jest bardziej skomplikowana niż innych nanokrystalików z uwagi na zawartość cyrkonu, który jest pierwiastkiem bardzo aktywnym chemicznie. Ta cecha sprawia, że trudniejsze staje się kontrolowanie reakcji chemicznych zachodzących podczas wytwarzania materiału. Zalety HiTpermu to wysoka wartość indukcji nasycenia, rzędu 1,6-2,1 T oraz podwyższona wartość temperatury Curie, rzędu 900 K.

Stopy nanokrystaliczne typu Finemet uzyskuje się poprzez odpowiednią obróbkę cieplną materiału amorficznego o składzie $(\text{FeCuNb})_{77,5}(\text{SiB})_{22,5}$, powyżej temperatury pierwotnej krystalizacji (zwykle w temperaturze od 770 do 870 K), w polu magnetycznym taśm amorficznych na bazie Fe, Si i B z dodatkami Nb i Cu. Dodatki te wykazują przeciwstawny wpływ na proces wzrostu krystalitów. Atomy miedzi warunkują wzrost ziaren (tworzą centra nukleacji), natomiast atomy niobu, o stosunkowo dużym promieniu, powodują jego hamowanie. W trakcie wyżarzania zachodzi kontrolowana krystalizacja taśmy, której

głównym produktem jest drobnokrystaliczna (wielkości kilku nm) faza α -FeSi w otoczeniu fazy amorficznej Fe-Nb-B, co pokazano na rysunku 2.



Rys. 2. Zdjęcie mikrostruktury taśmy nanokrystalicznej $(\text{FeCuNb})_{77,5}(\text{SiB})_{22,5}$
Źródło: [21]

Na fotografii, otrzymanej za pomocą wysokorozdzielczego, transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HRTEM) CM-20 firmy Philips, przedstawiono mikrostrukturę taśmy z materiału nanokrystalicznego o nominalnym składzie $(\text{FeCuNb})_{77,5}(\text{SiB})_{22,5}$ po obróbce cieplnej w temperaturze 793 K w ciągu 1 godziny [21]. Ziarna tworzą klastry (ciemniejsze plamy), otoczone fazą amorficzną (jaśniejsze szare tło), które na fotografii dają nieostry obraz.

Należy podkreślić, że warunki, w których wytwarzana jest taśma nanokrystaliczna, mają istotny wpływ na jej właściwości. Zagadnienie optymalizacji parametrów obróbki cieplnej taśm z materiałów amorficznych i nanokrystalicznych było przedmiotem badań m.in. w monografii [21].

W zależności od parametrów obróbki cieplnej i składu chemicznego stopu, po wyżarzaniu uzyskuje się ziarna wielkości kilku lub kilkudziesięciu nanometrów. Faza amorficzna, która wypełnia pozostałą objętość nazywa się fazą międzyziarnową. Udział obu faz w stopie oraz wielkość anizotropii decydują o właściwościach magnetycznych.

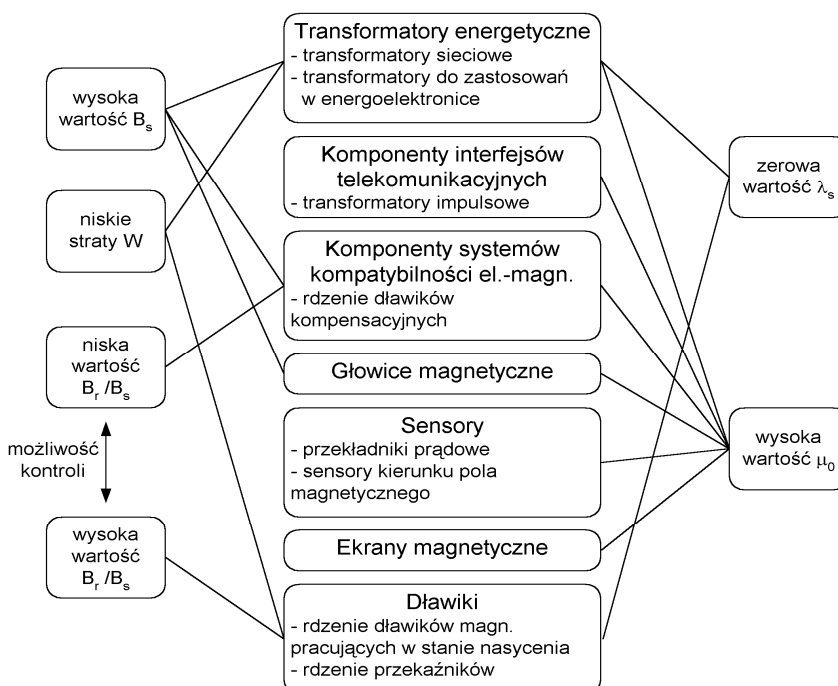
W wyniku poddania taśmy opisanemu procesowi otrzymuje się materiał nanokrystaliczny wykazujący doskonałe miękkie właściwości magnetyczne. Natężenie pola koercji w tym materiale jest mniejsze od 1 A/m, a więc jest porównywalne z wartością natężenia koercji charakterystyczną dla najlepszych konwencjonalnych materiałów magnetycznych (permaloje). Ta cecha materiału wynika z faktu uśredniania anizotropii kreowanych krystalitów, których rozmiary są mniejsze od odległości korelacji dla ferromagnetycznych oddziaływań wymiennych (mechanizm tego oddziaływania opisują szczegółowo m.in. monografia [4] oraz praca [6]). Uśrednienie to prowadzi do zmniejszenia efektywnej anizotropii nawet o kilka rzędów wielkości [9] i w konsekwencji do niezmiernie małej koercji.

Inną, atrakcyjną ze względu na zastosowania, cechą materiałów nanokrystalicznych jest to, że charakteryzują się praktycznie „zerową” magnetostrykcją ($\lambda_S \approx 1 \cdot 10^{-7}$), co wynika z kompensacji dwóch przyczynków do magnetostrykcji o przeciwnych znakach, pochodzących od krystalitów α -Fe(Si)

(ujemny) oraz resztkowej matrycy amorficznej (dodatni). Materiał nanokrystaliczny wykazuje ponadto stosunkowo dużą indukcję nasycenia (ponad 1,2 T), największą spośród znanych dotychczas materiałów magnetycznych, charakteryzujących się „zerową” magnetostrykcją. Rezultatem właściwie wykonanej obróbki cieplnej będzie płaska pętla histerezy i przenikalność od 25.000 do 200.000 (w zależności od stopnia anizotropii). Najlepsze właściwości posiadają stopy nanokrystaliczne o wielkości ziaren rzędu 10-15 nm.

Materiały nanokrystaliczne z rodziny Finemet cechują się indukcją nasycenia około 1,2 T oraz wykazują niską stratność ($P = 30 \text{ W/kg}$ przy $f = 10^5 \text{ Hz}$ i $B_m = 0,2 \text{ T}$) (porównywalną z parametrami najlepszych stopów amorficznych na bazie kobaltu) podczas pracy przy podwyższonej częstotliwości, co predysponuje je do zastosowań w energoelektronice, jako komponenty źródeł zasilania pracujących w sposób impulsowy itp.

Rysunek 3 przedstawia w syntetyczny sposób obszary zastosowań materiałów nanokrystalicznych w elektrotechnice oraz parametry materiałów istotne dla danej aplikacji. Zastosowania materiałów nanokrystalicznych obejmują takie gałęzie elektrotechniki jak energetyka (rdzenie transformatorów, wyłączniki przeciwporażeniowe), energoelektronika (rdzenie zasilaczy impulsowych), metrologia (rdzenie przekładników prądowych, wzmacniacze magnetyczne MagAmp, sensory), elektrotechnika samochodowa i kolejowa (np. przetwornice DC/DC), kompatybilność elektromagnetyczna (ekrany) czy dynamicznie rozwijająca się w ostatnich latach telekomunikacja cyfrowa (transformatory separujące S0, filtry aktywne do zastosowań w systemach ISDN (Integrated Services Digital Networks) czy modemach cyfrowych xDSL (Digital Subscriber Lines).



Rys. 3. Właściwości magnetyczne istotne z aplikacyjnego punktu widzenia oraz obszary zastosowań materiałów nanokrystalicznych

Źródło: opracowanie własne na podstawie [5]

Porównanie wybranych właściwości materiałów nanokrystalicznych i amorficznych z właściwościami konwencjonalnych blach elektrotechnicznych przedstawia tabela 1.

TABELA 1

Zestawienie typowych właściwości materiałów nanokrystalicznych, amorficznych i konwencjonalnych [10]

Właściwość	Materiały amorficzne i nanokrystaliczne		Materiały konwencjonalne	
	Indukcja nasycenia B_s [T]	Amorfik na bazie Fe	1,6	Stal GO Fe-Si
Amorfik na bazie Co		0,8	Wysokiej klasy permaloj	0,8
Nanokrystalik na bazie Fe-Si		1,2 (w przyszłości nawet 1,8 [18])	Brak odpowiednika	
Współczynnik magnetostrykcji $\lambda \times 10^{-6}$	Amorfik na bazie Fe	$\lambda_s \approx 25$	Stal GO Fe-Si	$\lambda_{100} \approx 20$
	Amorfik na bazie Co	≈ 0	Wysokiej klasy permaloj	1
	Nanokrystalik na bazie Fe-Si	≈ 0	Brak odpowiednika	
Stosunek B_r/B_s	Amorfiki i nanokrystaliki	$\geq 0,9$	Brak odpowiednika	
Stratność P_{tot} , 60 Hz [W/kg]	Amorfik na bazie Fe, 30 μm	$\approx 0,25$	Stal GO Fe-Si	1,0
Rezystywność ρ [$\mu\Omega\text{m}$]	Amorfik na bazie Fe	$\approx 1,5$	Krystaliczne na bazie Fe	$\approx 0,5$
Moduł Younga E [GPa]	Amorfik na bazie Fe	≈ 150	Stale ferrytowe z domieszką Cr	≈ 215
	Amorfik Ti-Zr-Ni-Cu-Be	≈ 85	Stopy Ti	≈ 120

W Europie głównym komercyjnym producentem taśm nanokrystalicznych i rdzeni z nich wykonanych jest niemiecka firma Vacuumschmelze. W niniejszej pracy przedmiotem badań był rdzeń tej firmy ze stopu o składzie $(\text{FeCuNb})_{77,5}(\text{SiB})_{22,5}$, sprzedawany pod nazwą handlową VITROPERM 800 F. Podstawowe parametry charakteryzujące ten stop to: polaryzacja nasycenia $J_s = 1,23$ T, natężenie koercji $H_c = 0,4$ A/m, przenikalność mierzona przy 1 kHz $\mu = 110.000$, średnica ziarna $D = 14$ nm [22]. Litera F w symbolu oznacza materiał o płaskiej pętli histerezy.

2. APROKSYMACJA STRATNOŚCI MATERIAŁU

Pomiarów stratności i krzywych magnesowania dla komercyjnego rdzenia z materiału VITROPERM 800 F dokonano w akredytowanym laboratorium należącym do wrocławskiego oddziału Instytutu Elektrotechniki, zgodnie z normami IEC 60404-6 [23]. Wykorzystany w pomiarach komputerowy układ pomiarowy MAG-RJJ-2.0 umożliwia pomiary wielkości magnetycznych w zakresie:

- częstotliwości: 5-400 Hz, z rozdzielczością $\Delta f = 0,01$ Hz i z dokładnością nastawy 0,2%;
- indukcji magnetycznej (polaryzacji): 0,05-2,0 T, z rozdzielczością $\Delta B = 0,01$ T i z dokładnością nastawy 0,1%.

Dokładność badań materiałów magnetycznie miękkich w obszarze znormalizowanym spełnia wymagania IEC i DIN. Gwarantowana niepewność rozszerzona typu B wyników pomiaru stratności wynosi poniżej 1,5% (dla poziomu ufności 0,95).

Na właściwości magnetyczne rdzenia zwijanego z konkretnego nanomateriału magnetycznego ma wpływ nie tylko mikrostruktura samego materiału [21], lecz także szereg innych czynników, takich jak: geometria (problem wyznaczania średniej drogi magnetycznej), naprężenia mechaniczne wprowadzane podczas produkcji rdzenia, rodzaj i jakość użytej izolacyjnej powłoki międzyzwojowej itp. [24-28]. Przykładowo, niedostateczna jakość powłoki może spowodować przepływ tzw. prądów międzywarstwowych, zjawiska trudnego do opisanego za pomocą formalizmu matematycznego [25, 27-28]. Skali przestrzenno-czasowej, w której występują prądy międzywarstwowe, nie uwzględniają dotychczas stosowane teorie opisujące procesy przemagnesowania materiałów magnetycznych, takie jak np. opis zaproponowany przez Bertottiego [29].

W niniejszej pracy wykorzystano wyrażenie na straty energii na cykl i jednostkę objętości dane wzorem

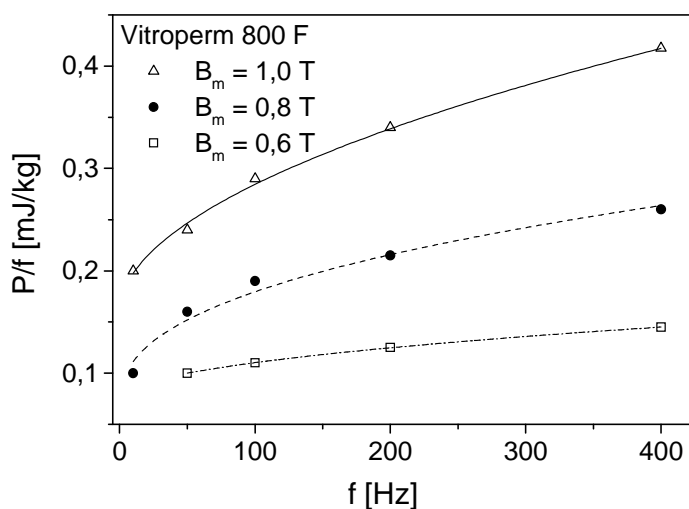
$$P / f = W_{hyst} + A \cdot f^{\lambda}, \quad (1)$$

gdzie pierwszy składnik po prawej stronie opisuje energię rozpraszaną, związaną ze zjawiskiem histerezy magnetycznej (pole quasi-statycznej pętli histerezy), natomiast ułamkowy wykładnik λ uwzględnia efekty dynamiczne we wszystkich możliwych skalach [30]. Należy podkreślić, że zbliżoną postać zależności $P/f(f)$, określoną jako prawo potęgowe o ułamkowym wykładniku, lecz zaniedbującą czynnik związany ze zjawiskiem histerezy magnetycznej,

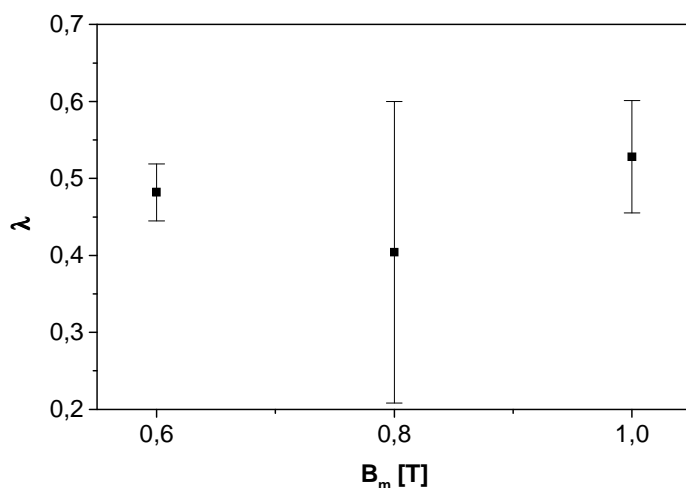
rozważano dla wybranych próbek z materiału amorficznego Fe-Mo-Si-P-C-B w niedawno opublikowanej pracy [31].

Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe pomiarowe i modelowane charakterystyki strat energii na cykl w funkcji częstotliwości dla rdzenia z materiału VITROPERM 800 F dla trzech wartości indukcji. Wartości energii traconej w trakcie jednego cyklu przemagnesowania na jednostkę masy wyznaczano na podstawie zależności (1). Wyniki estymacji przedstawiono w tabeli 3. Na podstawie przedstawionych na rysunku 4 krzywych $P/f(f)$ można stwierdzić, że uzyskano dobrą zgodność między eksperymentem a modelem. W tabeli 3 x^2 oznacza wartość residuum, tj. odchylenie zadanej zależności funkcyjnej od punktów doświadczalnych.

Na rysunku 5 przedstawiono wyestymowane wartości wykładnika λ wraz z przedziałami niepewności dla rozważanych powyżej wartości indukcji. Można stwierdzić, że dopuszczalne jest przyjęcie stałej wartości współczynnika λ na poziomie 0,46-0,51.



Rys. 4. Pomiarowe (punkty) i zamodelowane (linie) charakterystyki strat energii na cykl dla rdzenia z materiału VITROPERM 800 F



Rys. 5. Wyestymowane wartości współczynnika λ wraz z przedziałami niepewności wyrażone w funkcji indukcji magnetycznej

TABELA 3

Wyniki estymacji parametrów modelu (1)

	$B_m = 0,6 \text{ T}$	$B_m = 0,8 \text{ T}$	$B_m = 1,0 \text{ T}$
$W_{hyst} [\text{mJ/kg}]$	$0,074 \pm 0,003$	$0,067 \pm 0,051$	$0,161 \pm 0,017$
A	$0,004 \pm 0,001$	$0,017 \pm 0,024$	$0,011 \pm 0,005$
λ	$0,482 \pm 0,037$	$0,404 \pm 0,196$	$0,528 \pm 0,073$
x^2	$1,3735 \cdot 10^{-7}$	0,00016	0,00004

3. WNIOSKI

W pracy przedstawiono wybrane właściwości rdzeni z materiałów nanokrystalicznych. Zaproponowano formułę przydatną do opisu procesu przemagnesowania w tych materiałach oraz dokonano weryfikacji eksperymentalnej jej użyteczności. Dalsze badania będą obejmować modelowanie krzywych przemagnesowania dla rdzeni z materiału VITROPERM i innych materiałów nanokrystalicznych dla wymuszeń odpowiadających realnym warunkom pracy rdzeni.

LITERATURA

1. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.: New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, *J. Appl. Phys.*, vol. 64 (1988), 6044-6046.
2. Herzer G.: Soft magnetic nanocrystalline materials, *Scr. Metall. Mater.*, Vol. 33, Nos. 10/11 (1995), 1741-1756.
3. Lachowicz H.K.: Nanocrystalline magnets – novel materials for application and basic research, *Electr. Techn.*, vol. 28, No. 4 (1995), 215-240.
4. Kulik T.: Nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie otrzymywane przez krystalizację szkielek metalicznych. Monografia, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
5. Makino A., Inoue A., Masumoto T.: Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb), Fe-M-O (Zr, Hf, rare earth) alloys and their applications, *Nanostruct. Mater.*, vol. 12 (1999), 825-828.
6. Herzer G.: Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 294 (2005), 99-106.

7. Flohrer S., Schäfer R., McCord J., Roth S., Schultz L., Fiorillo F., Günther W., Herzer G.: Dynamic magnetization process of nanocrystalline tape wound cores with transverse field-induced anisotropy, *Acta Mater.*, vol. 54 (2006), 4693-4698.
8. McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E.: Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. *Progress Mater. Sci.*, vol. 44 (1999), 291-433.
9. McHenry M.E., Laughlin D.E.: Nano-scale materials development for future magnetic applications, *Acta mater.*, vol. 48 (2000), 223-238.
10. Mazaleyrat F., Varga L.K.: Ferromagnetic nanocomposites (invited paper), *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 215-216 (2000), 253-259.
11. Petzold J.: Advantages of softmagnetic nanocrystalline materials for modern electronic devices, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 242-245 (2002), 84-89.
12. Petzold J.: Applications of nanocrystalline softmagnetic materials for modern electronic devices, *Scr. Mater.*, vol. 48 (2003), 895-901.
13. Alves F., Lebourgeois R., Waeckerlé Th.: Soft magnetic materials for electrical engineering: state of the art and recent advances, *Euro. Trans. Electr. Power*, vol. 15 (2005), 467-479.
14. Herzer G., Vázquez M., Knobel M., Zhukov A., Reiniger T., Davies H.A., Grössinger R., Sanchez Li J.L.: Round table discussion: Present and future applications of nanocrystalline magnetic materials, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 294 (2005) 252-266.
15. Gramatyka P., Nowosielski R., Sakiewicz P., Raszka T.: Soft magnetic composite based on nanocrystalline Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ and Fe powders, *J. Achiev. Mater. Manufact. Techn.*, vol. 15 (2006), 27-31.
16. Dobrzański L.A., Drak M., Ziębowicz B.: Materials with specific magnetic properties, *J. Achiev. Mater. Manufact. Techn.*, vol. 17 (2006), 37-40.
17. Nowosielski R., Wysocki J.J., Wnuk I., Gramatyka P.: Nanocrystalline soft magnetic composite cores, *J. Mater. Proc. Techn.*, vol. 175 (2006), 324-329.
18. Ohta M., Yoshizawa Y.: Magnetic properties of high-Bs Fe-Cu-Si-B nanocrystalline soft magnetic alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320 (2008) e750-e753.
19. Tumański S.: Modern magnetic materials – the review, *Przegl. Elektr.*, vol. 4 (2010), 1-15.
20. Kollár P., Hegedüs L., Füzér J., Bureš R., Fáberova M.: Composite materials, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 118 (2010), 787-789.
21. Wilczyński W.: Wpływ technologii na właściwości magnetyczne rdzeni maszyn elektrycznych, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, nr 215, Instytut Elektrotechniki 2003. Praca dostępna pod adresem <http://www.iel.waw.pl/strony/wydawnictwo/zal/215/01.pdf>.
22. Vacuumschmelze, <http://www.vacuumschmelze.de/>.
23. Bajorek J., <http://www.rjmeasurement.com.pl>.
24. Grimmond W., Moses A.J., Ling P.C.Y.: Geometrical factors affecting magnetic properties of wound toroidal cores, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 25 (1989), 2686-2693.
25. Szczygłowski J.: Modelowanie obwodu magnetycznego o jednorodnej i niejednorodnej strukturze materiałowej, *Monografia nr 80, Politechnika Częstochowska* 2001.
26. Nakmahachalasint P., Ngo K.T.O., Vu-Quoc L.: Effective magnetic parameters in the presence of hysteresis, *IEEE Trans. Aerosp. Electron. Syst.*, vol. 40 (2004), 1100-1105.
27. Chwastek K., Szczygłowski J., Najgebauer M.: A direct-search algorithm for estimation of Jiles-Atherton hysteresis model parameters, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 131 (2006), 22-26.
28. Marion-Péra M.C., Kedous-Lebouc A., Cornut B., Brissonneau P.: Evaluation of intralaminar losses in magnetic cores, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 133 (1994), 156-158.

29. Bertotti G.: General properties of power losses in soft magnetic materials, IEEE Trans. Magn., vol. 24 (1988), 621-630.
30. Chwastek K.: AC loss density component in electrical steel sheets, Phil. Mag. Lett., vol. 90 (2010), 809-817.
31. Yuan W.J., Pang S.J., Liu F.J., Zhang T.: Frequency and magnetic field dependences of coercivity and core loss in Fe–Mo–Si–P–C–B amorphous alloys, J. Alloys Compd., vol. 504S (2010) S142-S145.

Rękopis dostarczono dnia 19.11.2011 r.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach grantów Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego N N507 249940 i N N510 702540. Autorzy wyrażają podziękowania dla firmy Vaccumschmelze za ofiarowanie rdzeni VITROPERM.

MAGNETIC PROPERTIES OF CHOSEN NANOCOMPOSITES

Barbara ŚLUSAREK, Krzysztof CHWASTEK
Jan SZCZYGŁOWSKI, Wiesław WILCZYŃSKI

ABSTRACT *Magnetic properties of cores made of modern nanocomposites have been characterized in the paper. The dependence of energy dissipated per cycle as function of frequency has been approximated. Energy term related to eddy currents generated in different time-spatial scales has been described using a power law with a fractional exponent.*

Keywords: *nanocomposites, magnetic properties, modelling, micro-structure*