

Jarosław Konieczny<sup>1</sup>, Leszek A. Dobrzański<sup>2</sup>

Politechnika Śląska, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, e-mail: jaroslaw.konieczny@polsl.pl

Jerzy J. Wysocki<sup>3</sup>, Anna Przybył<sup>4</sup>

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Instytut Fizyki, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

## MAGNETYCZNIE MIĘKKIE MATERIAŁY KOMPOZYTOWE POLIMER-CZĄSTKI PROSZKU STOPU $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$

Przedstawiono wyniki badań własności magnetycznych nanokrystalicznego materiału kompozytowego typu SILAME®. Materiał kompozytowy uzyskano z zestalenia nanokrystalicznego proszku otrzymanego w procesie wysokoenergetycznego mielenia wstępnie skrzystalizowanej taśmy amorficznej  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  (rys. 1) z polimerem silikonowym. Proszek metaliczny zmieszano z silikonowym polimerem w różnym stosunku objętościowym, a następnie zbadano wpływ udziału objętościowego proszku  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  na własności magnetyczne kompozytu. Przy większej zawartości metalicznego proszku cząstki  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  rozmieszczone są równomiernie w całej osnowie polimerowej. Lokalnie skupiska cząstek proszku (rys. 2) pojawiają się w kompozycie wraz ze zmniejszeniem objętości proszku. Własności magnetyczne nanokrystalicznego materiału kompozytowego, a przede wszystkim indukcja nasycenia  $B_S$  i koercja  $H_C$  uzależnione są od udziału proszku metalicznego  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  w kompozycie i podwyższają się ze wzrostem udziału proszku. W publikacji przedstawiono wyniki badań struktury nanokrystalicznego proszku  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  oraz materiału kompozytowego SILAME®, a także przebiegi pętli histerezy (rys. 3), podatności magnetycznej (rys. 5) oraz przenikalności i stratności magnetycznej kompozytu (tab. 1).

Słowa kluczowe: nanokompozyty, struktura nanokrystaliczna, własności magnetyczne

## SOFTMAGNETIC COMPOSITE MATERIALS POLYMER-PARTICLES POWDER $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ ALLOY

Magnetic properties investigation results are presented in the paper of the SILAME® type nanocrystalline composite material. The composite material was fabricated by solidification of the nanocrystalline powder obtained in the high energy milling of the preliminarily crystallised  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  (Fig. 1) amorphous ribbon with the silicone polymer. The metallic powder was mixed with the silicone polymer in various volume contents and next the effect was studied of the volume contents of the  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  powder on the magnetic properties of the composites. Particles of the  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  powder are distributed evenly in the composite in the entire polymer matrix with the higher fraction of the reinforcement material in the composite; whereas, with the reduction of the powder fraction, local clusters of the metallic powder occur (Fig. 2). Composites with the silicone polymer matrix are characteristic of the increase of saturation induction  $B_S$  and coercion field  $H_C$  along with the increase of the volume contents of the  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  powder in the composite. The publication presents investigation results of the  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  nanocrystalline powder structure and of the SILAME® composite material, runs of the hysteresis loop (Fig. 3), magnetic susceptibility (Fig. 5), as well as of the permeability and lossiness of the composite (Table 1).

Keywords: nanocomposites, nanocrystalline structure, magnetic properties

### WSTĘP

Materiały metalowe amorficzne i nanokrystaliczne uzyskiwane bezpośrednio przez krystalizację szkieł metalicznych z powodu stosowanego sposobu wytwarzania dostępne są tylko w postaci bardzo cienkich taśm [1-4]. Zastosowanie proszków materiałów nanokrystalicznych wytworzonych w wyniku mielenia szkieł metalicznych umożliwia otrzymanie nanokompozytów ferromagnetycznych, których kształt i wymiary można dowolnie formować [5-8]. Prace nad materiałami kompozytowymi otrzymanymi przez zestalenie metalicznego proszku różnymi metodami prowadzone są w wielu ośrodkach badawczych na świecie [9, 10].

Celem niniejszej pracy było zbadanie własności magnetycznych i struktury nanokrystalicznego kompozytu oraz wpływu udziału objętościowego stopu proszku na jego własności magnetyczne.

### METODYKA BADAŃ

Do wytworzenia kompozytów polimerowych typu SILAME zastosowano polimer silikonowy jako materiał wiążący proszek metaliczny otrzymany przez wygrzanie

<sup>1,4</sup> dr inż., <sup>2</sup> prof. zw. dr hab. inż., <sup>3</sup> prof. dr hab. inż.

amorficznej taśmy  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  przez 1 godzinę w temperaturze  $450^\circ\text{C}$  w atmosferze argonu, a następnie przez mielenie taśmy w wysokoenergetycznym młynku przez 10 minut.

Proces wysokoenergetycznego mielenia przeprowadzono w młynku klasy 8000 SPEX CertiPrep Mixer/Mill typu „shaker”. Pojemnik na materiał: fiolka o rozmiarach  $55 \times 73$  mm wykonana z hartowanej stali narzędziowej, natomiast kulki: 2 kulki 12 mm i 4 kulki 0,6 mm ze stali nierdzewnej. W celu zmielenia materiału fiolka jednorazowo mieści  $3 \div 10$  ml, a do mieszania około 25 ml. Młynek o mocy silnika 1/3 KM pracuje przy napięciu roboczym 230 V i częstotliwości 50 Hz. W celu otrzymania materiału proszkowego taśmę amorficzną o szerokości 10 mm pocięto wstępnie na  $\sim 20$  mm odcinki. Każda porcja materiału do zmielenia stanowiła objętość  $2000 \text{ mm}^3$ .

Proszek uzyskany po zmieleniu przez 10 minut taśmy wygrzanej wcześniej w  $450^\circ\text{C}$  przez 1 godzinę zmieszano z silikonem technicznym przy udziale objętościowym proszku: 67, 75, 80, 83 i 86% i z otrzymanej zawiesiny (pasty) kompozytu uformowano toroidalne rdzenie, które utwardzono w temperaturze pokojowej przez 2 doby.

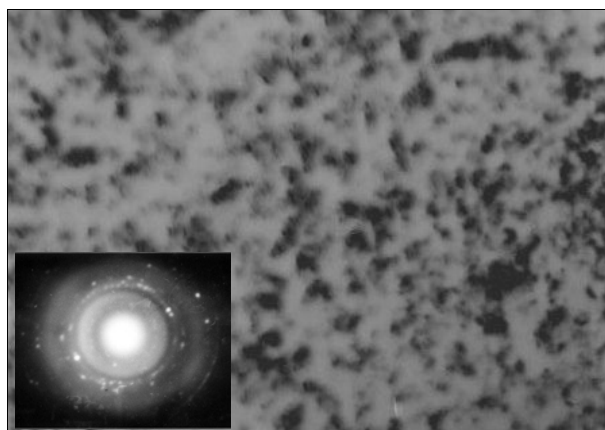
Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym OPTON DSM 940 oraz na transmisyjnym mikroskopie elektronowym JEOL JEM 200CX przy napięciu przyspieszającym 200 kV.

Badania własności magnetycznych kompozytów wytworzonych z otrzymanych proszków przeprowadzono na magnetometrze wibracyjnym VSM firmy Lake Shore Cryotronics o napięciu roboczym 380 V, o maksymalnym natężeniu pola  $1670 \text{ kA/m}$  i stałej czasowej 3 s. Dane zebrano i opracowano za pomocą programu komputerowego IDEAS™ VSM Software, który stanowi integralną część zestawu VSM. Badania przenikalności magnetycznej oraz stratności magnetycznej materiałów kompozytowych przeprowadzono na urządzeniu FERROMETER-1® oraz za pomocą programu komputerowego do obsługi tego urządzenia. System pracuje przy wymuszeniu przebiegu sinusoidalnego napięcia zasilającego o amplitudzie nastawialnej w zakresie od 0,05 do 30 V, z rozdzielczością 10 mV, przy ograniczeniu prądu zasilającego do 10 A wartości maksymalnej. System składa się z komputera osobistego, wyposażonego w kartę akwizycji danych PC-LAB firmy Advantech (PCL - 812 PG) o programowalnym wzmocnieniu. Maksymalne natężenie pola magnetycznego wynosiło  $1,5 \text{ kA/m}$ .

## WYNIKI BADAŃ

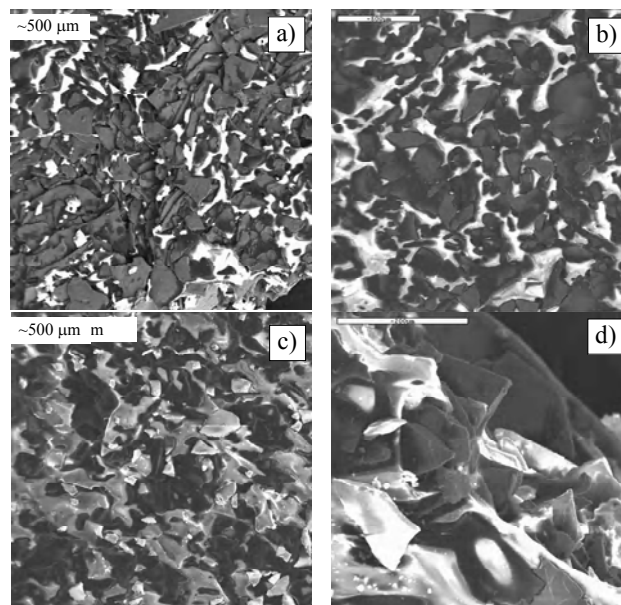
Wybór wariantu obróbki cieplnej i procesu wysokoenergetycznego mielenia miał na celu otrzymanie proszku o określonej, optymalnej strukturze nanokrystalicznej (rys. 1), zapewniającej najlepsze własności magnetycz-

nie miękkie [11] o dość dużej średnicy ziarn, ponieważ, jak dowodzą badania [12, 13], wraz ze wzrostem czasu mielenia średnia wielkość ziarn proszku maleje. Ma to wyraźny wpływ na własności magnetyczne, ponieważ wraz ze zmniejszeniem się długości ziarna i kiedy stosunek długości  $l$  do średnicy  $d$  ziarna osiąga wartość 1, materiał jest najbardziej narażony na zjawisko odmagnesowania [14]. Poza tym, wraz ze wzrostem czasu mielenia rośnie prawdopodobieństwo otrzymania proszku, w którym jedna z frakcji charakteryzuje się średnicą ziarn dostatecznie małą, by zaistniało zjawisko superparamagnetyzmu [15, 16].



Rys. 1. Struktura taśmy ze stopu  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  po wyżarzeniu w  $450^\circ\text{C}/1$  godzinę obserwowana w transmisyjnym mikroskopie elektronowym

Fig. 1. Structure of ribbon  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  alloy after annealing in  $450^\circ\text{C}/1$  hour observed in TEM



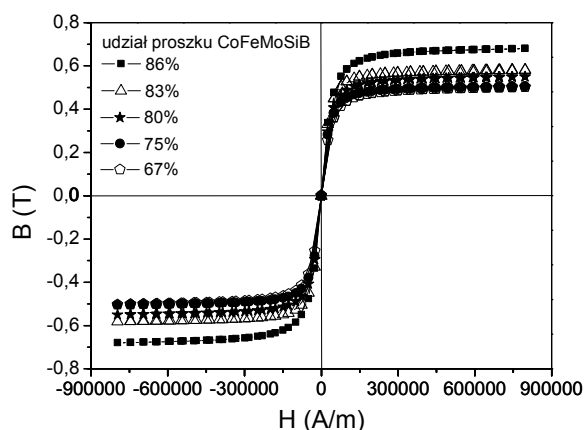
Rys. 2. Struktura nanokrystalicznego materiału kompozytowego SILAME o różnym udziale objętościowym proszku stopu  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ , udział objętościowy proszku w kompozycie: a) 86%, b) 80%, c) 75%, d) 67%; skaningowy mikroskop elektronowy

Fig. 2. Structure of the nanocrystalline composite material with various volume contents  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  alloy powder, nanocrystal-

line powder volume contents in composite: a) 86%, b) 80%, c) 75%, d) 67%; SEM

Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że przy większej zawartości proszku  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  cząstki rozmieszczone są równomiernie w polimerze silikonowym. Wraz ze zmniejszeniem objętości proszku w kompozycie lokalnie występują skupiska cząstek proszku (rys. 2). Ponadto zauważono, że zmielenie w krótkim czasie (10 min) wstępnie skryształizowanej taśmy metalicznej prowadzi do otrzymania proszku o ziarnach o ostrych krawędziach, które mechanicznie mocniej wiążą się z polimerowym lepiszczem (rys. 2d).

W wyniku przeprowadzonych badań własności magnetycznych stwierdzono, że największą wartością magnetyzacji nasycenia charakteryzuje się kompozyt o udziale objętościowym proszku metalicznego 83%  $B_S = 0,72$  T. Wraz ze zmniejszeniem się udziału proszku metalicznego w kompozycie wartość magnetyzacji nasycenia malała i dla kompozytu o udziale objętościowym proszku metalicznego 67%  $B_S = 0,5$  T (rys. 3).



Rys. 3. Pętle histerezy nanokrystalicznego materiału kompozytowego SILAME o różnym udziale objętościowym nanokrystalicznego proszku

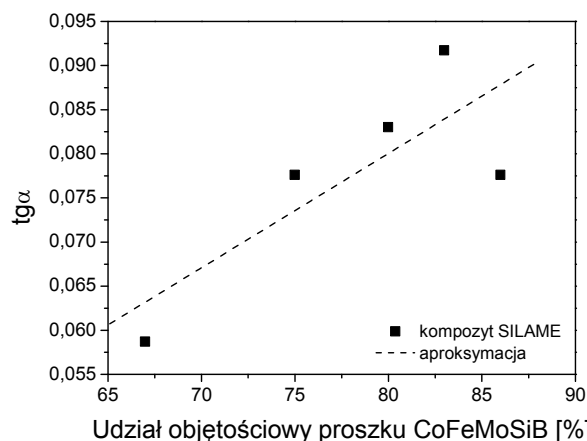
Fig. 3. Hysteresis loops of the SILAME nanocrystalline composite materials with various volume contents  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  alloy powder

Największa wartość koercji charakteryzowała kompozyt o 86% udziale objętościowym proszku metalu, najmniejszą natomiast wartość zmierzono dla kompozytu o 67% udziale objętościowym.

W wyniku przeprowadzonych badań własności magnetycznych stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału nanokrystalicznego proszku  $\text{CoFeMoSiB}$  w kompozycie zwiększa się kąt nachylenia krzywej pierwotnej namagnesowania (rys. 4).

Przeprowadzone badania przenikalności magnetycznej w funkcji indukcji magnetycznej kompozytu SILAME wskazują, że wraz ze wzrostem udziału objętościowego polimeru silikonowego zmniejsza się wartość przenikalności magnetycznej i osiąga najniższą wartość dla kompozytu o 67% udziale objętościowym

proszku metalicznego, natomiast największą przenikalnością maksymalną  $\mu_{1050} = 34,7$  charakteryzuje się kompozyt o 86% udziale objętościowym proszku  $\text{CoFeMoSiB}$ . Analiza charakterystyk strat mocy czynnej w funkcji indukcji maksymalnej pozwoliła stwierdzić, że największe straty charakteryzują kompozyt o 86% udziale objętościowym proszku metalicznego i wraz z obniżeniem udziału polimeru silikonowego w kompozycie sukcesywnie maleje, osiągając dla kompozytu o 67% udziale objętościowym proszku  $\text{CoFeMoSiB}$  stratność  $P_{1050} = 0,75$  W/kg (tab. 1).



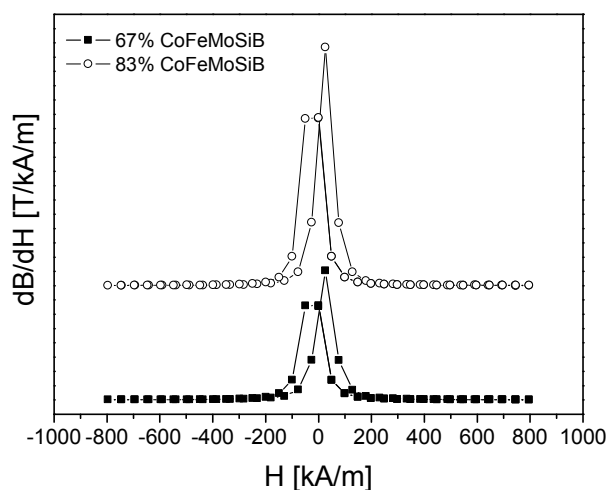
Rys. 4. Tangens kąta nachylenia krzywej pierwotnej namagnesowania w funkcji udziału proszku  $\text{CoFeMoSiB}$  w kompozycie typu SILAME

Fig. 4. Tangent of the primary magnetization curve inclination angle versus the  $\text{CoFeMoSiB}$  powder ratio in the SILAME type composite

TABELA 1. Własności magnetyczne kompozytów SILAME przy różnym udziale proszku  $\text{CoFeMoSiB}$

TABLE 1. Magnetic properties of the composite material with various volume contents  $\text{CoFeMoSiB}$  powder

Wielkość	Udział objętościowy proszku metalu, %				
	86	83	80	75	67
$\mu_{1050}$	34,7	30,8	33,4	24,3	16,1
$P_{1050}$ , W/kg	1,7	1,2	1	0,9	0,75



Rys. 5. Podatność magnetyczna w funkcji natężenia pola magnetycznego nanokrystalicznego kompozytu dla 67 i 83% udziału objętościowego proszku metalicznego

Fig. 5. The magnetic susceptibility versus the field intensity of the nanocomposite soft magnetic composite material with various volume contents of the metallic powder 67 and 83%

Ponadto na podstawie badań magnetycznych kompozytu SILAME stwierdzono, że kompozyt o 67% udziale objętościowym proszku metalicznego charakteryzuje się najmniejszą podatnością magnetyczną  $dB/dH = 0,00045$  T/kA/m. Wraz ze wzrostem udziału objętościowego metalicznego proszku w kompozycie wzrasta podatność magnetyczna i wynosi  $dB/dH = 0,0009$  T/kA/m (rys. 5) dla kompozytu o 83% udziale objętościowym metalicznego proszku.

Dalsze obserwacje potwierdziły, że inne własności magnetyczne, jak i kształt pętli histerezy dowodzą, że wraz ze zmniejszeniem się udziału metalicznego proszku w kompozycie własności magnetyczne obniżają się (rys. 3).

## WNIOSKI

Przeprowadzona analiza wyników badań własności magnetycznych nanokrystalicznego materiału kompozytowego wykazała, że własności magnetyczne kompozytu są uzależnione od udziału proszku metalicznego w kompozycie, które podwyższają się (magnetyzacja nasycenia  $B_s$ , koercja  $H_C$ , podatność magnetyczna) ze wzrostem udziału proszku  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ .

Podsumowując, tak sporządzony kompozytowy rdzeń magnetyczny, który w swoim składzie zawiera nawet do 50% polimeru, charakteryzuje się bardzo małą przenikalnością magnetyczną, wynoszącą ok. 16÷34. Rdzenie takie ze względu na izolację cząstek mogą pracować w technikach wysokiej częstotliwości nawet do 100 MHz [17, 18]. Typowym przykładem zastosowań są transformatory impulsowe, przetwornice mostkowe, półmostkowe i przetwornice przepustowe jedno- lub dwustranizystorowe, które są kluczowymi elementami zasilaczy inwertorowych. Zastosowanie kompozytowych rdzeni o wymaganym kształcie jest szczególnie ważne w przetwornic

ach przepustowych, gdzie niemożliwe jest stosowanie rdzeni toroidalnych ze szczeliną powietrzną.

Otrzymane wyniki mogą być wykorzystane praktycznie i zastosowane komercyjnie, jak również mogą być podstawą do dalszych prac nad optymalizacją własności magnetycznych i struktury nanokrystalicznych materiałów proszkowych i kompozytowych.

## LITERATURA

- [1] Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K., J. Appl. Phys. 1988, 64, 6044.
- [2] Yoshizawa Y., Yamauchi K., Mater. Trans. JIM 1991, 32, 551.
- [3] Kulik T., Kopcewicz M., J.M.M.M. 2000, 187, 455-458.
- [4] Saiseng S., Winotai P., Nilpairuch S., Limsuwang P., Tang I.M., J.M.M.M. 2004, 287, 1-2, 172-178.
- [5] Fehová E., Kollár P., Füzér J., Kovác J., Petrovic P., Kavecanský V., Mater. Sci. Eng. 2004, 107, 2, 155-160.
- [6] Kollár P., Kovác J., Füzér J., Sok P., Pancuráková E., J.M.M.M. 2000, 215-216, 196-197, 560-562.
- [7] Nuetzel D., Rieger G., Wecker J., Petzold J., Mueller M., J.M.M.M. 1999, 196-197, 323.
- [8] Mueller M., Novy A., Brunner M., Hilzinger R., J.M.M.M. 1999, 196-197, 357.
- [9] Nuetzel D., Rieger G., Wecker J., Petzold J., Mueller M., J.M.M.M. 1999, 196-197, 323.
- [10] Mueller M., Novy A., Brunner M., Hilzinger R., J.M.M.M. 1999, 196-197, 357.
- [11] Dobrzański L.A., Nowosielski R., Konieczny J., Wysłocki J.J., Przybył A., J Mater. Proc. Technol. 2004, 157-158, 669-678.
- [12] Madaah Hosseini H.R., Bahrami A., Mater. Sci. Eng. B 2005, 123, 1, 74-79.
- [13] Suryanarayana C., Progress Mater. Sci. 2001, 46, 1.
- [14] Heptner H., Stroppe H., Magnetische und magnetoinduktive Werkstoffprüfung, Wyd. „Śląsk”, Katowice 1972.
- [15] Perov N.S., Radkovskaya A.A., Antonov A.S., Usov N.A., Baranov S.A., Larin V.S., Torcunov A.V., J. M.M.M. 1999, 196-197, 385.
- [16] Malaescu I., Marin C.N., J. Magn. & Magn. 2000, 218, 91.
- [17] Mazaleyrat F., Varga L.K., J.M.M.M. 2000, 215-216, 253.
- [18] Lebourgeois R., Berenguer S., Ramiarinjaona C., Waeckerl T., J.M.M.M. 2003, 254-255, 191.

Recenzent  
Stefan Szczepanik