



**Właściwości magnetyczne anizotropowych stopów
na bazie $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ oraz $(\text{FeCo})_2\text{B}$, otrzymywanych
z faz metastabilnych strukturalnie**

PRACA DOKTORSKA

Andrzej Musiał

Promotor: prof. dr hab. Bogdan Idzikowski

Promotor pomocniczy: dr inż. Zbigniew Śniadecki

Poznań 2019

I. Streszczenie

Jednymi z najbardziej rozpowszechnionych materiałów do wytwarzania magnesów trwałych są związki międzymetaliczne zawierające pierwiastki ziem rzadkich, takie jak Nd, Sm czy Dy. Zwiększone zapotrzebowanie na te pierwiastki, które są niezbędne do wytworzenia m.in. silników samochodów elektrycznych czy turbin wiatrowych, wymusiło poszukiwanie nowych materiałów twardych magnetycznie, które nie zawierają pierwiastków ziem rzadkich. Układy te powinny wykazywać unikatowe właściwości, takie jak wysoka temperatura Curie oraz znaczne wartości pola koercji i namagnesowania remanencji, co w rezultacie będzie przekładało się na zwiększony iloczyn energii.

W pracy przedstawiono analizę właściwości fizycznych stopów metalicznych Hf-Co-B o następujących składach: $\text{Hf}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{11}\text{B}$ ($x = 0; 0,2; 0,4$) oraz $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_2\text{B}$, $(\text{Fe}_{0,675}\text{Co}_{0,275}\text{X}_{0,05})_2\text{B}$, $\text{X} = \text{W}, \text{Re}$. W przypadku serii stopów o ogólnym wzorze $\text{Hf}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{11}\text{B}$ ($x = 0; 0,2; 0,4$) skoncentrowano się na opisie procesu krystalizacji oraz dokładniejszym określeniu struktury krystalicznej fazy magnetycznie twardej, powstałej w wyniku wygrzewania izotermicznego. Dotychczas struktura ta nie była jednoznacznie opisana. Zoptymalizowano składy stopów oraz warunki wygrzewania pod kątem ich właściwości magnetycznie twardych oraz wprowadzono modyfikacje mikrostruktury z wykorzystaniem niekonwencjonalnych metod takich jak wygrzewanie w polu magnetycznym lub skręcanie pod wysokim ciśnieniem. Z kolei motywacją do przeprowadzenia badań układów $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_2\text{B}$ oraz $(\text{Fe}_{0,675}\text{Co}_{0,275}\text{X}_{0,05})_2\text{B}$, $\text{X}=\text{W}, \text{Re}$ były obiecujące wyniki obliczeń teoretycznych, które uzyskali naukowcy z Uniwersytetu w Uppsali (Szwecja), przewidujące że podstawienia atomów z grupy 5d spowodują znaczny wzrost anizotropii magnetokrystalicznej.

Do zsyntezowania stopów wykorzystano metodę gwałtownego chłodzenia z fazy ciekłej. Próbki o metastabilnej strukturze, w pełni amorficznej lub częściowo krystalicznej, mają kształt wąskich taśm lub łusek o grubościach od około 20 do 35 mikronów. W badaniach wykorzystano szereg komplementarnych metod takich jak dyfrakcja rentgenowska, różnicowa kalorymetria skaningowa, transmisyjna mikroskopia elektronowa oraz magnetometria wibracyjna, które pozwoliły na spójny opis zaobserwowanych zjawisk fizycznych i właściwości badanych stopów. Analiza wyników obejmowała w szczególności określenie typu struktury krystalicznej oraz stabilności termicznej, opis przebiegu procesu krystalizacji, a przede wszystkim scharakteryzowanie właściwości magnetycznych.

Dla stopu $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ wykorzystanie metody Kissinger–Akahira–Sunose umożliwiło wyznaczenie lokalnego wykładnika Avramiego dla pierwszego etapu krystalizacji. Wartości tego wykładnika i ich zróżnicowanie dowodzi zmniejszania się zarówno prędkości nukleacji, jak również prędkości wzrostu ziaren. W związku ze zwiększaniem objętości fazy krystalicznej obserwuje się zmianę mechanizmu krystalizacji z objętościowej na powierzchniową. Wyznaczono wartości wielkości fizycznych takich jak namagnesowanie nasycenia, remanencja, pole koercji, stała anizotropii magnetokrystalicznej czy izotropowy współczynnik remanencji, które determinują właściwości magnetyczne wymienionych układów. W krystalicznych układach $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ stała anizotropii magnetokrystalicznej przekracza wartość 10 MGOe, co wskazuje na silną anizotropię fazy magnetycznie twardej, powstałej w wyniku wygrzewania izotermicznego. Analiza wyników symulacji wykonanych za pomocą programu VESTA (ang. *Visualization for Electronic and Structural Analysis*) wskazuje na powinowactwo tej fazy ze strukturą typu AuBe_5 .

Pomiary namagnesowania w funkcji temperatury stopu $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ umożliwiły wyznaczenie temperatury Curie w stanie amorficznym wynoszącej 540°C . Dalsza analiza potwierdziła jednoczesne występowanie w próbkach dwóch faz magnetycznych o stechiometrii $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}$, krystalizujących w dwóch różnych strukturach krystalograficznych, tj. rombowej i romboedrycznej. Temperatura Curie fazy twardej magnetycznie przekracza 500°C i znacznie przewyższa wartości osiągnięte dla związków na bazie Nd-Fe-B. Zestawienie wyników pochodnej namagnesowania w funkcji natężenia pola magnetycznego oraz wyznaczonych wartości izotropowego współczynnika remanencji, potwierdza występowanie sprzężenia wymiennego pomiędzy fazami magnetycznymi, powstałymi podczas izotermicznego wygrzewania częściowo krystalicznego stopu $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ w temperaturze 570°C przez 60 i 120 minut.

W pracy opisano również sposoby optymalizacji właściwości magnetycznych związku $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ poprzez modyfikację jego mikrostruktury. Polikrystaliczny stop, powstały w wyniku izotermicznego wygrzania amorficznego prekursora, o wartości pola koercji 0,7 kOe, został poddany procesowi skręcania pod wysokim ciśnieniem, co spowodowało jego powtórne zeszklenie. Z kolei ponowne wygrzanie stopu w tych samych warunkach, czyli w temperaturze 570°C przez 60 minut, zwiększyło pole koercji prawie dwukrotnie, czyli do wartości około 1,3 kOe. Z kolei wygrzewanie izotermiczne stopów $\text{Hf}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{11}\text{B}$ ($x = 0,2; 0,4$) powoduje krystalizację faz $\alpha\text{-Fe}$ i FeCo_2B , co zwiększa wartości namagnesowania nasycenia, przy jednoczesnej redukcji pola koercji.

Izotermiczne wygrzanie amorficznych taśm $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ i $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{X}_{0.05})_2\text{B}$, $\text{X} = \text{W}$ lub Re , powoduje krystalizację fazy tetragonalnej $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$. Obliczenia teoretyczne przewidują dla tych związków wartości anizotropii magnetokrystalicznej osiągające ponad 1 MJ/m^3 . Największe, wyznaczone doświadczalnie pole koercji wynosi 348 Oe dla $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$, co nie potwierdza wyników obliczeń. Możliwość zwiększenia iloczynu energii upatruje się w dalszej optymalizacji mikrostruktury. Według mojej wiedzy jednofazowa próbka $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$, zawierająca krystality $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ o strukturze tetragonalnej, została zsyntetyzowana po raz pierwszy.