

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI
I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW
KATEDRA FIZYKI

Bartosz Płoszaj

**Wytwarzanie, badania struktury, wpływ obróbki cieplnej
na właściwości szybkochłodzonych stopów na bazie żelaza**

Praca doktorska

Promotor

dr hab. Katarzyna Błoch

prof. Politechniki Częstochowskiej

Promotor pomocniczy

dr Simon Walters

Częstochowa, 2025

PODZIĘKOWANIA

Serdeczne podziękowania dla promotorów dr hab. Katarzynie Błoch prof. PCz oraz dr Simonowi Walters za całe wsparcie okazane przy tworzeniu tej pracy.

Ponadto dziękuję w szczególności dr hab. Marcinowi Nabiałek, prof. PCz oraz dr inż. Pawłowi Pietrusiewicz za wszelkie wskazówki przydatne w trakcie badań.

Nie sposób jest tu wymienić wszystkich pozostałych pracowników Katedry Fizyki jak i osób z nią związanych, którzy to zawsze służyli pomocą, gdy zaistniała taka potrzeba. Dziękuje również i Wam.

Na koniec pragnę podziękować mojej rodzinie za udzielone wsparcie. W szczególności mojej żonie Weronice oraz córkom Basi i Hani (którym zdarzyło się czasem przysnąć przy wspólnym studiowaniu literatury).

Spis treści

STRESZCZENIE	6
ABSTRACT	7
WYKAZ SYMBOLI STOSOWANYCH W TEKŚCIE	8
Symbole łacińskie	8
Symbole greckie	9
Skróty	9
I. STUDIA LITERATUROWE	10
1. OGÓLNY RYS HISTORYCZNY ROZWOJU STOPÓW AMORFICZNYCH I NANOKRYSTALICZNYCH	10
2. STOPY AMORFICZNE	12
2.1 Podział stopów amorficznych	13
2.2 Struktura	14
2.3. Właściwości mechaniczne	16
2.4 Właściwości magnetyczne	17
2.5 Stabilność termiczna szkieł amorficznych	17
2.6 Dotychczasowe i możliwe zastosowania materiałów amorficznych	19
3. ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z PROCESAMI KRYSTALIZACJI	20
3.1 Rodzaje krystalizacji szkieł metalicznych	20
3.2 Krystalizacja i monokrystalizacja materiałów amorficznych – modele	22
3.2.1 Zarodkowanie	22
3.2.2 Wzrost kryształów	25
4. STOPY NANOKRYSTALICZNE	27
4.1 Struktura	28
4.2 Właściwości magnetyczne	28
4.3 Dotychczasowe i możliwe zastosowania stopów nanokrystalicznych	29
5. METODY WYTWARZANIA STOPÓW AMORFICZNYCH I NANOKRYSTALICZNYCH	29

5.1. Metody wytwarzania stopów amorficznych	29
5.2 Metody wytwarzania stopów nanokrystalicznych	34
6. WZAJEMNA RELACJA WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNYCH I STRUKTURY	36
6.1 Badanie struktury z wykorzystaniem podejścia do procesu nasycenia ferromagnetycznego	36
6.2 Paraproces Holsteina-Primahoffa	39
7. MATERIAŁY MAGNETYCZNE	40
7.1 Podział materiałów magnetycznych na magnetycznie miękkie i twarde	40
7.1.1 Materiały magnetycznie miękkie	41
7.1.2. Materiały magnetycznie twarde	42
7.2 Pętla histerezy	43
8. WPŁYW WYSELEKCJONOWANYCH PIERWIASTKÓW STOPOWYCH NA ZACHOWANIE SIĘ STOPU	44
8.1. Wpływ żelaza	44
8.2. Wpływ krzemu	45
8.3. Wpływ boru	46
8.4. Wpływ cyrkonu	47
8.5. Wpływ kobaltu	47
8.6. Wpływ hafnu	48
II. BADANIA WŁASNE	49
II.a. TEZY I CELE PRACY	49
II.b. METODYKA BADAŃ	50
8. Materiał badań	50
9. METODY BADAWCZE	52
9.1. Techniki wykorzystane do badania mikrostruktury	52
9.2. Techniki wykorzystane do badania właściwości magnetycznych	53
10. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA	54

10.1. Badania struktury wytworzonych stopów w stanie po zestaleniu przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)	54
10.2. Analiza struktury stopów w stanie po procesie wygrzewania izotermicznego w temperaturze $720K$ przez $30\ min$ przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)	58
10.3. Badania mikrostruktury za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM oraz analiza składu chemicznego z wykorzystaniem analizatora EDS	64
10.4. Przebieg magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury	75
10.5. Temperatura Curie dla badanych stopów	79
10.6. Przebieg magnetyzacji w funkcji natężenia pola magnetycznego	87
10.7. Przebieg magnetyzacji w funkcji natężenia pola magnetycznego próbek po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze $720K$ i czasie $30\ min$	92
10.8. Podejście do ferromagnetycznego nasycenia dla próbek w stanie po zestaleniu	97
10.9. Podejście do ferromagnetycznego nasycenia dla próbek po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze $720K$ i czasie $30\ min$	102
10.10. Zjawisko anizotropii magnetycznej w badanych stopach w stanie po zestaleniu	108
10.11. Zjawisko anizotropii magnetycznej w badanych stopach w stanie po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze $720K$ i czasie $30\ min$	114
II.c. WNIOSKI	121
LITERATURA	122

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań dla stopów szybkochłodzonych wytworzonych przy użyciu metody ciągłego odlewania ciekłego materiału na miedzianym wirującym walcu. Wytworzone próbki miały kształt cienkich taśm o grubości około $35\text{ }\mu\text{m}$. Celem pracy było wytworzenie próbek, zaprojektowanie procesu izotermicznego wygrzewania oraz przeprowadzenie badań struktury i właściwości magnetycznych. W pracy badano próbki stopów o składach chemicznych: $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10.75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0.25}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10.50}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0.50}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10.25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0.75}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{9.75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1.25}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{9.5}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1.5}$. Dokonywano podstawienia Si w miejsce Co, co miało na celu wprowadzenia zaburzeń w strukturze magnetycznej stopów. Dodatkowo zmianę struktury wywołano w wyniku przeprowadzonego procesu izotermicznego wygrzewania, który zaprojektowano na podstawie analizy przebiegu magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury. Wygrzewanie przeprowadzono w temperaturze powyżej temperatury Curie, gdzie nie występuje stan ferromagnetyczny i w czasie 30 min . Na podstawie przeprowadzonych badań struktury oraz właściwości magnetycznych stwierdzono, że zaprojektowany proces obróbki termicznej doprowadził do odprężenia materiału badawczego i wpłynęła na zdecydowaną poprawę właściwości magnetycznych: na obniżenie wartości pola koercji oraz wzrost magnetyzacji nasycenia. Co ciekawe dla badanych stopów wyznaczono dwie temperatury Curie. Dodatkowo po procesie izotermicznego wygrzewania zaobserwowano dla stopów o podwyższonej zawartości Si piki w zakresie kąta 2θ .

Badania wykonane w ramach pracy doktorskiej dotyczą nowych stopów amorficznych. Wykazano w nich, że odpowiednio zaprojektowany proces izotermicznego wygrzewania może doprowadzić do poprawy właściwości magnetycznych w zakresie stanu amorficznego.

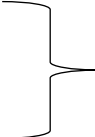
ABSTRACT

This study presents the results of investigations conducted on rapidly solidified alloys produced via the method of continuous casting of molten material onto a rotating copper roller. The resulting samples were obtained in the form of thin ribbons with a thickness of approximately 35 μm . The primary objectives of the research were the fabrication of the samples, the design of an isothermal annealing process, and the examination of both structural and magnetic properties. The alloys studied had the following chemical compositions: $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10.75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0.25}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10.50}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0.50}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10.25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0.75}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{9.75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1.25}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{9.5}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1.5}$. In these alloys, a partial substitution of silicon for cobalt was introduced in order to deliberately induce structural disorder within the magnetic matrix. Additionally, further structural modifications were achieved through a carefully designed isothermal annealing process, which was developed based on the analysis of the temperature dependence of the magnetic saturation polarization. The annealing was performed at a temperature above the Curie point, where the material transitions to a paramagnetic state, and maintained for 30 minutes. Structural and magnetic property analyses revealed that the applied thermal treatment effectively reduced internal stresses in the material and significantly enhanced its magnetic performance — particularly by lowering coercivity and increasing saturation magnetization. Notably, two distinct Curie temperatures were identified for the studied alloys. Moreover, post-annealing X-ray diffraction patterns showed the appearance of peaks in the 2θ range for alloys with higher silicon content, indicating structural changes.

The research, conducted as part of a doctoral dissertation, focuses on the development of novel amorphous alloys. It demonstrates that a properly optimized isothermal annealing process can significantly improve the magnetic properties of these materials while preserving their amorphous character.

WYKAZ SYMBOLI STOSOWANYCH W TEKŚCIE

Symbole łacińskie

T_g	-	temperatura zeszklenia
T_c	-	temperatura <i>Curie</i>
T_x	-	temperatura początku krystalizacji
V	-	objętość
b_{eff}	-	długość efektywnego wektora <i>Burgersa</i>
D_{dip}	-	szerokość pseudodyslokacyjnego dipola
S	-	entropia
T	-	temperatura w skali bezwzględnej
p	-	ciśnienie
M_S	-	magnetyzacja nasycenia
G_{gib}	-	entalpia swobodna
H	-	natężenie pola magnetycznego
H_c	-	pole koercji
A_{ex}	-	stała wymiany
r	-	stosunek <i>Poissona</i>
G	-	moduł sprężystości
k	-	stała Boltzmanna
g	-	czynnik żyromagnetyczny
D_{spf}	-	parametr sztywności fal spinowych
$a_{1/2}$		parametry związane z obecnością defektów w materiałach amorficznych
a_1		
a_2		
b	-	parametr związany z tłumieniem termicznie wzbudzonych fal spinowych
H_t	-	pole przejścia z zależności a_1 do a_2
l_H	-	odległość wymiany
t	-	czas
S_δ	-	pole powierzchni ściany domenowej
Q	-	energia aktywacji

Symbole greckie

μ_0	-	przenikalność magnetyczna próżni
ΔJ	-	różnica magnetyzacji nasycenia i magnetyzacji spontanicznej
ΔJ_{def}	-	zmiana magnetyzacji w wyniku istnienia defektów strukturalnych
λ_s	-	stała magnetostrykcji
μ_B	-	magneton <i>Bohra</i>
α	-	stała <i>Rayleigha</i>
β	-	krytyczny wykładnik dla ferromagnetyka odpowiadającego założeniom <i>Heisenberga</i>

Skróty

LDO	-	uporządkowanie dalekiego zasięgu
SDO	-	uporządkowanie bliskiego zasięgu
DSC	-	skaningowa kalorymetria różnicowa
VSM	-	magnetometr wibracyjny
SEM	-	skaningowy mikroskop elektronowy
wtlaczanie	-	metoda wtlaczania ciekłego stopu do miedzianej chłodzonej wodą formy

I. STUDIA LITERATUROWE

1. OGÓLNY RYS HISTORYCZNY ROZWOJU STOPÓW AMORFICZNYCH I NANOKRYSTALICZNYCH

We wrześniu 1959 roku osiągnięto milowy krok w rozwoju materiałów, będący następstwem programu rozpoczętego w czerwcu tego samego roku, pierwotnie, w celu pozyskania roztworu stałego w dwuskładnikowym stopie $Cu-Ag$ [1]. Przyjmuje się jednak, że dopiero wraz z publikacją swojego artykułu 1960 roku Duwez wraz ze współautorami z *Caltech* (*The California Institute of Technology, USA*) rozpoczęli erę stopów amorficznych wytwarzanych metodą szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej, uzyskując próbkę dwuskładnikowego stopu – $Au_{75}Si_{25}$ [2]. Grupa badawcza pod przewodnictwem Duweza w trakcie prowadzonych na przestrzeni lat badań opracowała metody umożliwiające uzyskanie szybkości chłodzenia rzędu 10^5 - 10^6 K/s. W 1961 roku Cohen i Turnbull stwierdzili w swojej publikacji, że skład stopu amorficznego powinien być zbliżony do eutektyki o bardzo niskiej temperaturze topnienia. Uznali to za korzystny warunek sprzyjający zeszkleniu w układach metalicznych i jonowych [3]. Aż do początku lat 70 XX wieku można przyjąć, że badano właściwości stopów dwuskładnikowych. Dopiero w następnej dekadzie rozpoczęto badania stopów o większej liczbie składników [4]. Na tym tle wyjątkowo wypada ferromagnetyczny stop $Fe_{80}P_{13}C_7$ wytworzony w 1967 roku [5] – był to zwiastun kierunku badań dla następnej dekady. Lata 70 stanowią okres, w którym to pozyskano pierwsze masywne szkła metaliczne, wykorzystując stop trójskładnikowy [6], niemniej jednak era stopów masywnych nastąpiła później. Rok 1973 objawił się kryzysem paliwowym co skierowało świat nauki w kierunku stopów bazujących na żelazie, jako odpowiedź na zapotrzebowanie sektora energetycznego. W 1974 Chen opracował masywny stop amorficzny $Pd-Cu-Si$ wytworzony za pomocą metody zasysania do formy umożliwiającej wytworzenie pręta o średnicy milimetra przy prędkości chłodzenia wynoszącej 10^3 K/s [6]. Dla stopów z palladem największe rozmiary geometryczne próbek uzyskano dla składu $Pd-Cu-Ni-P$, gdzie osiągnięto nawet 75 mm średnicy, w procesie topnienia indukcyjnego oraz oczyszczaniu polegającym na wykorzystaniu B_2O_3 [4]. Znacznie później, ze względu na wysokie koszty palladu podjęto próby wykorzystania tańszych pierwiastków, gdzie na kanwie badań [7] udało się to

dopiero w późnych latach 90, uzyskując pręty o średnicy do 10 mm z trójskładnikowych stopów *Mg-Ln-Mp*, *Ln-Al-Mp*, *Ln-Ga-Mp* (gdzie *Mp* stanowił metal przejściowy) [4]. Każda dekada przynosiła osiągnięcia wprowadzające nową wartość dodaną. I tak dla lat 80 charakterystyczny jest rok 1988, w którym to dodanie *Nb* i *Cu* do stopu *Fe-Si-B* przyczyniło się do uzyskania doskonałych właściwości magnetycznie miękkich [8]. Wcześniej jednak *Turnbull* i jego zespół przygotowali masywny stop amorficzny *Pd-Ni-P* wytworzony poprzez użycie metody polegającej na topieniu tlenku boru, co skutkowało oczyszczeniem stopu oraz wyeliminowało niejednorodne zarodkowanie [9, 10]. Zwieńczeniem tej dekady, było następstwo systematycznych badań zdolności do zeszklenia trójskładnikowych stopów zawierających metale z grupy ósmej układu okresowego, glinu oraz pierwiastków ziem rzadkich skutkujące potwierdzeniem wyjątkowych zdolności do zeszklenia między innymi stopów *La-Al-Ni* oraz *La-Al-Cu* [7]. Lata 90 przyniosły zainteresowanie stopami zawierającymi cyrkon. Jednym z czynników przyczyniających się do zainteresowania tym pierwiastkiem jako elementem składowym stopów były: 1 - porównywalna zdolność do zeszklenia do stopów, w których stosowany był pallad lub platyna, 2 - znacznie niższa cena cyrkonu w porównaniu do *Pd* i *Pt*. Stopy zawierające cyrkon badane były głównie przez *Inoue* i jego zespół w *Japońskim Tohoku University* oraz *Johnsona* i jego zespół w *Amerykańskim CALTECH* [4]. Zespół badaczy pod kierownictwem *Mao* wykazał w 1993 roku możliwość wytwarzania ze stopu *Zr₆₀Al₂₀Ni₂₀* amorficznych prętów o średnicach dochodzących do 1,6 mm za pomocą metody wtlaczania [11]. Rozmiar geometryczny szkieł metalicznych na bazie cyrkonu uległ znaczącemu zwiększeniu w stopach czteroskładnikowych. Poprzez modyfikację układu trójskładnikowego *Zr-Cu-Al* (*Zr* = 20-75%, *Cu* = 20-70%, *Al* = 10-40% w objętości stopu) polegającym na częściowym zastąpieniu miedzi niklem możliwe było uzyskanie prętów amorficznych o średnicach 16 mm w przypadku *Zr₆₅Al_{7,5}Ni₁₀Cu_{17,5}* czy też 30 mm w przypadku *Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀* [12, 13]. Komercyjnym przykładem stopów zawierających cyrkon jest *Zr_{41,2}Ti_{13,8}Ni₁₀Cu_{12,5}Be_{22,5}* znany pod nazwą handlową *Vireloy I*. Stop ten w warunkach laboratoryjnych uzyskiwał grubość do 25 mm, a najpopularniejszym obecnie jego zastosowaniem są główce kija golfowego [4]. Co najmniej od lat 90 w literaturze dla stopów amorficznych i nanokrystalicznych na bazie żelaza przyjmuje się klasyfikację powiązaną z głównymi składnikami stopu, wykorzystując nazwy komercyjne takich baz. Wyróżnia się więc trzy bazowe składy: *Fe-Si-B* znane jako *FINEMET* [14 – 16] wraz z różnymi podstawieniami (*Fe-Si-B-X-Cu*;

$X = Nb, Mo, V, Zr$) [17 – 19], $Fe-Zr-B$ znane jako *NANOPERM* [14, 15] wraz z różnymi podstawieniami ($Fe-X-B-(Cu)$; $X = Zr, Nb, Hf$) [20 – 22] oraz $Fe-Co-Zr-B$ znane jako *HIPTERM* [14, 15] wraz z podstawieniami [23, 24]. W chwili obecnej badane stopy oparte na żelazie stanowią wariację któregoś ze wspomnianych bazowych składów.

2. STOPY AMORFICZNE

Cechą charakterystyczną materiałów amorficznych jest brak występowania uporządkowania atomów dalekiego zasięgu [25, 26]. Materiał niekryształiczny, określany również jako szkło metaliczne, powstaje w wyniku szybkiego chłodzenia odpowiednio dobranych składników. Złożoność struktury atomowej, wynikająca z obecności wielu różnych atomów, utrudnia powstawanie zarodków krystalizacji, o ile temperatura stopu pozostaje poniżej temperatury zeszklenia (T_g). Przyjmuje się, że w przypadku szkieł temperatura T_g jest odpowiednikiem temperatury krystalizacji metalu [27]. W zależności od składu stopu zmienia się jego krytyczna prędkość chłodzenia warunkująca powstanie struktury amorficznej. W ujęciu praktycznym zauważyć można teoretyczne powiązanie, w którym to prędkość chłodzenia jest większa od krytycznej prędkości chłodzenia [26]. Materiały amorficzne mogą być wykorzystane jako baza do produkcji materiałów nanokryształicznych [28]. Przyjmuje się, że typowy skład dla materiałów amorficznych wykazujących właściwości magnetycznie miękkie, można zapisać w postaci ogólnego wzoru $T_{70-80}M_{30-20}$, gdzie za T podstawiane są metale przejściowe takie jak Fe, Co, Ni , z kolei za M podstawiane są półmetale takie jak B, Si, P, C , przy czym nie można uznać tego wykazu za zupełny. Atomy wspomnianych półmetali posiadają wyraźnie mniejsze średnice w porównaniu do wskazanych metali przejściowych. Wymieniane półmetale mają nie tylko istotny wpływ na zdolność do zeszklenia stopu lecz umożliwiają również uzyskanie eutektycznego składu niezbędnego do uzyskania struktury amorficznej. Podkreślenia wymaga fakt, że w trakcie kreowania stopu amorficznego mimo braku uporządkowania dalekiego zasięgu między atomami opisanego jako struktura krystaliczna występuje uporządkowanie ferromagnetyczne [29, 30].

Stopy amorficzne mogą powstawać w procesie jednoetapowego wytwarzania, którego kluczowym warunkiem jest maksymalne skrócenie czasu, w którym ciekły stop jest w zakresie temperatury sprzyjającej zarodkowaniu. Stopy amorficzne można

otrzymywać w postaci taśm o grubości zazwyczaj $10\text{--}50\ \mu\text{m}$ (choć uzyskano również $200\ \mu\text{m}$) i długości do $1000\ \text{m}$, a także w formie folii, włókien oraz drutów o średnicy do $250\ \mu\text{m}$ i długości około $600\ \text{m}$. Wytwarza się również masywne materiały amorficzne, których wymiary przekraczają podane wartości grubości i średnicy, a także proszki amorficzne [31].

2.1 Podział stopów amorficznych

W ostatnich dekadach, aby sprostać rosnącym wymaganiom przemysłu, naukowcy zwrócili uwagę na stopy amorficzne [32]. Ze względu na ich metastabilny stan oraz skłonność do krystalizacji, szczególnie podczas wygrzewania w podwyższonej temperaturze, zainteresowanie przeniosło się następnie na stopy nanokrystaliczne [33]. W przypadku materiałów innowacyjnych i zaawansowanych, wymagania takie jak zwiększona twardość, zmniejszona masa czy odporność na wysokie temperatury można spełnić dzięki obróbce z wykorzystaniem nierównowagowych technik przetwarzania. Do takich technik zalicza się m.in. szybkie zestalanie [34], a także inne metody, które nie mają istotnego znaczenia w kontekście niniejszej pracy. W wyniku ich zastosowania powstały m.in. szkła metaliczne w formie taśm [35], masywne szkła metaliczne [36] oraz materiały nanokrystaliczne [37]. Wspomniana już w części związanej z historią synteza stopu $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ zachodziła z prędkością chłodzenia bliską $10^6\ \text{K/s}$. W okresie 20 lat od tej syntezy wytwarzane były taśmy o grubościach zazwyczaj od 20 do $30\ \mu\text{m}$, proszków oraz przewodów, a krytyczna prędkość chłodzenia wymagana dla zeszklenia mieściła się w przedziale 10^5 do $10^6\ \text{K/s}$. Wymagana prędkość chłodzenia, a co za tym idzie ograniczenie grubości przekroju do rzędu kilkudziesięciu mikrometrów sprawiło, że stopy powstałe w tamtym okresie nie znalazły szerokiego praktycznego zastosowania [38]. Przyjmuje się, że dopiero lata 90 i następujące po nich przyczyniły się do opracowania metod produkcji masywnych stopów amorficznych, których średnica mogła sięgać nawet $72\ \text{mm}$ [39].

Szklą metaliczne wytwarzane w procesach szybkiego zestalania klasycznie dzielone są na dwa rodzaje: metal-metaloid oraz metal-metal. W przypadku tych pierwszych zawartość metalu to zazwyczaj 80% składu stopu, pozostałe 20% należy zaś do metaloidów. Niezależnie od tego czy rozważa się część stopu z metalami czy też

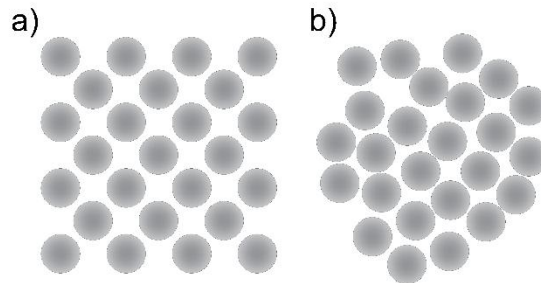
z metaloidami, w obu przypadkach możliwe jest stworzenie kombinacji składającej się zarówno z jednego pierwiastka jak i wielu przy zachowaniu generalnej koncepcji udziału w stopie. Przykładowymi reprezentantami stopu metal-metaloid są: $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, $Fe_{73}Cr_{10}Mo_9P_8$, $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{78}B_{12}Si_{10}$, $Fe_{80}P_{13}C_7$. W przypadku stopów metal-metal nie występuje wyraźne rozgraniczenie udziału jak to miało miejsce w przypadku stopów metal-metaloid. Pierwiastki metaliczne mogą występować w różnych proporcjach, a jako przykład można wskazać stopy $Fe_{90}Zr_{10}$ oraz $Fe_{60}Zr_{40}$ [40].

Masywne stopy amorficzne co do zasady mogą być wytwarzane również w wariantach metal-metaloid oraz metal-metal. W praktyce jednak dominującą część stopów na bazie żelaza stanowią kompozycje w wariacie metal-metaloid. Należy podkreślić, że podobnie jak w przypadku szkła metalicznych, metal powinien stanowić około 80% składu, a metaloid 20%. Część metaliczną może stanowić wyłącznie żelazo lub mieszanka kilku metali. W przypadku większości stopów część metaliczna składa się z pierwiastków z grupy żelaza, tj. Fe , Co , Ni . Występują również stopy, w których odnaleźć można Cr , Mn , Al , Ga , Mo , Zr , Nb , Ta , przy czym ich udział zazwyczaj nie przekracza 20% na całość. Czasami możliwe jest napotkanie metali ziem rzadkich takich jak Y , Er , Gd , Tm , które przyczyniają się do zwiększenia zdolności do zeszklenia. W przypadku metaloidów najczęściej spotykanymi reprezentantami są B , C , P , Si , a ich udział również nie przekracza 20% całości udziału w stopie [40, 41].

2.2 Struktura

Techniki oparte na wysokiej prędkości chłodzenia stopu podczas wytwarzania uniemożliwiają krystalizację, co skutkuje brakiem uporządkowania atomów dalekiego zasięgu. Szybkie chłodzenie powoduje również powstawanie defektów struktury w postaci wolnych objętości [42 – 49]. Struktura materiałów amorficznych istotnie wpływa na ich właściwości magnetyczne, a pomiar tych właściwości jest praktycznie wykorzystywany do badania relaksacji strukturalnej [50 – 52]. Brak periodycznego uporządkowania atomów w materiałach amorficznych uniemożliwia występowanie anizotropii magnetokrystalicznej. W przeciwieństwie do materiałów krystalicznych, w których regularny układ atomów pozwala na obserwację oddziaływań dalekiego zasięgu (*LDO*) [53], materiały amorficzne charakteryzują się przypadkowym

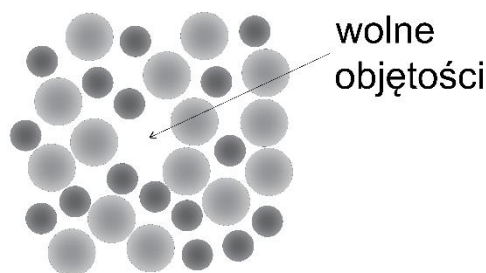
rozmieszczeniem atomów oraz zmniejszonymi odległościami między nimi, co skutkuje dominacją oddziaływań bliskiego zasięgu (*SDO*) [54]. Porównanie struktury na modelu atomowym przedstawia *Rysunek 1*.



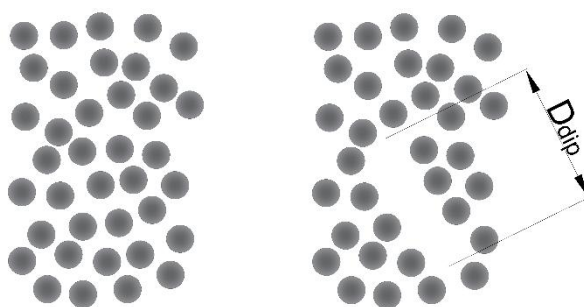
Rys. 1 Prezentacja struktury na modelu atomowym: a) krystalicznej, b) amorficznej (opracowanie własne)

Niewielkie przemieszczenia atomów są podstawą relaksacji strukturalnych, charakterystycznych dla stanu amorficznego. Relaksacje te mogą obejmować przemieszczenie pojedynczych atomów, kilku atomów, a także zbiorowy ruch dużej liczby atomów [55]. Procesy relaksacyjne zachodzą w wyniku aktywacji termicznej. Obróbka termiczna materiałów amorficznych może być przeprowadzana na różne sposoby, prowadząc do ujednoludnienia struktury materiału oraz wytworzenia ziaren krystalicznych o wymiarze w jednym kierunku nieprzekraczającym *100 nm* w matrycy amorficznej. Obecność takich ziaren skutkuje powstaniem nanomateriału. Proces obróbki termicznej może odbywać się znacznie poniżej, w pobliżu lub powyżej temperatury krystalizacji, a jego przebieg zależy również od czasu trwania [56]. Zastosowanie odpowiednich metod termicznych może powodować zmiany energii wewnętrznej materiału, związane z przeskokami atomów przez bariery potencjału. W materiałach amorficznych relaksacje mogą zachodzić nie tylko podczas obróbki cieplnej, lecz także w wyniku starannie zaprojektowanego procesu wytwarzania [57 – 59]. Z punktu widzenia termodynamiki należy podkreślić, że w stanie metastabilnym materiały zawsze dążą do stanu stabilnego, czyli do struktury krystalicznej [60].

W materiałach amorficznych możliwe jest wyróżnienie dwóch rodzajów defektów strukturalnych. Są nimi wolne objętości oraz pseudodyslokacyjne dipole (przedstawione na *Rysunkach 2 i 3*) [61].



Rys. 2 Wolna objętość w materiale amorficznym – model [47]



Rys. 3 Tworzenie się pseudodyslokacyjnego dipola w materiale amorficznym - schemat [47, 61]

Rola wolnych objętości dla tych materiałów jest zbliżona do roli wakansów obecnych w materiałach krystalicznych [47]. Relaksacje strukturalne w przypadku materiałów amorficznych wykazujących właściwości magnetycznie miękkie są możliwe do zbadania. W zakresie niskich pól magnetycznych (obszar *Rayleigh'a*), czyli do $0,4H_c$, zachodzą relaksacje odwracalne, które są wynikiem zmiany orientacji osi par atomów w obszarze wolnych objętości. Dla wyższych pól, a więc powyżej $0,4H_c$, zachodzące procesy relaksacyjne są nieodwracalne.

2.3. Właściwości mechaniczne

Na właściwości mechaniczne stopów amorficznych w istotny sposób wpływa ich skład [62]. Przejawia się to m.in. w zmianach obserwowanych podczas wygrzewania stopów na bazie żelaza, które zwiększają ich kruchość [29, 63]. W inżynierii kruchość definiuje się jako skłonność materiału do nagłego pęknięcia, będącą następstwem osiągnięcia maksymalnej gęstości przez dyslokacje [27]. Zjawisko to jest szczególnie

nasilone w przypadku taśm o grubości $18 - 53 \mu m$, gdzie traci się plastyczność, co stanowi istotne ograniczenie praktycznego zastosowania [64].

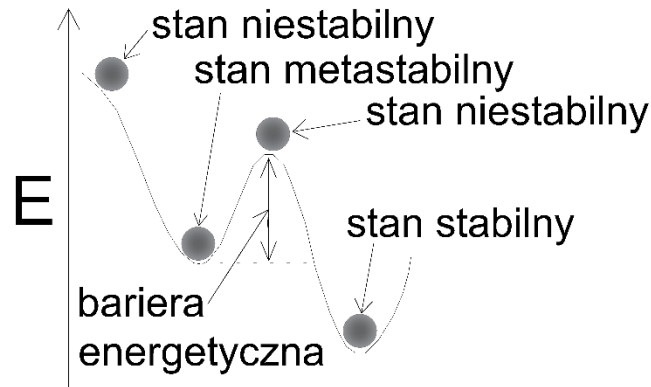
Ponadto, właściwości takie jak ścieralność i mikrotwardość stopów zmieniają się w zależności od szybkości chłodzenia w trakcie ich wytwarzania [65, 66]. Ogólnie przyjmuje się, że zarówno klasyczne, jak i masywne stopy amorficzne charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi [62, 67].

2.4 Właściwości magnetyczne

Materiały amorficzne na bazie żelaza wykazują interesujące właściwości magnetycznie miękkie [15], do których zaliczyć można wysoką magnetyzację nasycenia, niską koercję, wysoką przenikalność magnetyczną [28, 33, 56, 68 – 71]. Badania związane z entropią magnetyczną mogą wskazać magnetyczne przejście fazowe w materiale [50, 72]. Optymalizacja właściwości magnetycznych materiałów amorficznych jest możliwa po wygrzewaniu mającym na celu odprężenie stopu. Podkreślić należy, że w temperaturze rzędu $400^{\circ}C$ dla większości stopów magnetycznie miękkich, zaobserwować będzie można wyraźny wzrost pola koercji, będący następstwem powstania niejednorodnych mikrokryształów ($0,1 - 1,0 \mu m$) [29, 73]. W przypadku układów *Fe-Si-B* możliwe jest osiągnięcie jednorodnie przyspieszonego wzrostu zarodkowania ziaren i ich umiarkowany rozrost poprzez dodanie *Cu* oraz *Nb* [29, 74].

2.5 Stabilność termiczna szkieł amorficznych

Dla materiałów amorficznych charakterystyczna jest ich metastabilność (są termodynamicznie niestabilne energetycznie) [33, 75]. Innymi słowy, nie znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej i możliwe jest przekroczenie bariery potencjału poprzez dostarczenie zewnętrznej energii do układu (zwanej energią aktywacji) [76]. Skutkiem przekroczenia wartości bariery potencjału jest obniżenie energii swobodnej atomu wraz ze zmianą zarówno w chemicznym, jak i topologicznym ułożeniu atomów. To założenie schematycznie przedstawiono na *Rysunku 4*



Rys. 4 Schematyczna reprezentacja stabilności termicznej układu [77]

Zmiana energii swobodnej została dokładnie opisana zależnością *Gibbsa* (równanie 1 poniżej) [78, 79]:

$$G_{gib} = E_W - T \cdot S + pV \quad (1),$$

gdzie:

G_{gib} – entalpia swobodna,

E_W – wewnętrzna energia układu,

T – temperatura,

S – entropia,

p – ciśnienie,

V – objętość.

Stabilność struktury można określić za pomocą różnych parametrów. Wykorzystując termogramy pozyskane poprzez wykorzystanie skaningowej kalorymetrii różnicowej (*DSC*) możliwe jest ustalenie temperatury początku krystalizacji (T_x), która zalicza się do podstawowych parametrów określania stabilności [80 – 82]. Analizując krzywe uzyskane w pomiarach *DSC* możliwe jest również odczytanie temperatury zeszklenia/dewitryfikacji (T_g). Uważa się, iż następujące parametry: δ , γ_m i γ są jednymi z najważniejszych oraz są powszechnie stosowane przy określaniu zdolności do zeszklenia [83].

Odpowiednio zaprojektowane wygrzewanie stopów amorficznych przyczynia się do niejednorodnej krystalizacji, gdzie zarodkowanie jest rozproszone, a wzrost nanokryształów zachodzi w temperaturze poniżej temperatury krystalizacji [29].

2.6 Dotychczasowe i możliwe zastosowania materiałów amorficznych

Stopy amorficzne na osnowie żelaza są badane pod kątem właściwości magnetycznych ze względu na ich potencjalne zastosowania. Dotychczasowe badania wskazują, że zazwyczaj cechują się niskimi stratami magnetycznymi, przy jednocześnie względnie wysokiej indukcji. Uwzględniając tę zależność, sugerowano możliwość ich wykorzystania w transformatorach mocy, tarczach magnetycznych, liniach opóźnienia akustycznego, przetwornikach wytrzymałości na rozciąganie oraz filtrach poprzecznych. Prowadzone badania uwzględniające indukcję saturacji, przewodność, histerezę oraz straty z prądów wirowych wraz z magnetoelastycznymi właściwościami wskazały na najbardziej praktyczne zastosowania, do których zalicza się: transformatory 400 Hz, elementy indukcyjne do zasilaczy impulsowych, tarcze magnetyczne, przetworniki magneto-elastyczne, głowice magnetyczne w rozwiązaniach zmagazynowania danych, sprężyny magnetyczne [84, 85]. Spośród możliwych obszarów stosowania materiałów amorficznych wyróżnia się również elektrofotografię, ze względu na pełnioną przez nie funkcję izolatorów fotoprzewodzących, których możliwe jest wytworzenie na drodze powtarzalnego procesu skutkującego powstaniem cienkich arkuszy o dużej powierzchni, przy jednoczesnym niskim koszcie produkcji. Materiały amorficzne znalazły zastosowanie również jako cienkie powłoki do zastosowań w elektronice, najczęściej w dwu lub trój-terminalowych urządzeniach. Jednym z ciekawszych zastosowań materiałów amorficznych wydają się być komórki ogniw fotowoltaicznych, których to nieustanny rozwój może zwiększyć uzysk energii, co spełni oczekiwania techniczne, ekonomiczne oraz polityczne [86 – 89].

Rozmiary i właściwości, które uzyskano od czasu, gdy możliwe stało się wytwarzanie masywnych stopów amorficznych sprawiło, iż katalog zastosowań tychże stopów znacząco się powiększył. Pierwszymi zastosowanymi komercyjnie masywnymi stopami amorficznymi były *Zr-Al-N-Cu* oraz *Zr-Al-Cu-Ni-Ti* do wytworzenia rdzeni dla głowic golfowych. Innym później wprowadzonym rozwiązaniem była rama rakiety

tenisowej wykonana ze starannie opracowanej kompozycji, zawierającej elementy ze stopu amorficznego, co zapewniało jej wyjątkową elastyczność i efektywny transfer energii. Stopy amorficzne znalazły również zastosowanie w produkcji kijów bejsbolowych. Masywne stopy amorficzne z udziałem *Au* i *Pt* znalazły zastosowanie w przemyśle jubilerskim, ze względu na możliwość uzyskania gładkiej, lustrzanej powierzchni oraz ograniczony wpływ na środowisko. Jednym z bardziej odważnych zastosowań było wytworzenie amorficznego korpusu zegarka i wprowadzenie go do sprzedaży. Masywne stopy amorficzne w przypadku elektroniki obecnie najczęściej stosowane są do wytwarzania ekskluzywnych obudów dysków i telefonów, jak również do czujników oraz przesiewaczy magnetycznych. Dzięki dotychczasowym osiągnięciom potwierdzającym wysoką biogodność, odporność na zużycie i korozję, jak również ciągliwość oraz wytrzymałość, masywne stopy amorficzne zawierające *Ti*, *Mg*, *Zr* znalazły zastosowanie w medycynie. Stopy na bazie *Zr* można odnaleźć również w zastosowaniach militarnych, np.: penetratorach energii kinetycznej [90].

3. ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z PROCESAMI KRYSTALIZACJI

3.1 Rodzaje krystalizacji szkieł metalicznych

Szkło metaliczne jest kinetycznie metastabilne (nie posiada stabilności termodynamicznej). Takie szkła dążą do osiągnięcia równowagi dynamicznej, a jest to możliwe poprzez przejście do układu o najniższej energii swobodnej. W tym przypadku najniższą energią swobodną charakteryzuje się stan krystaliczny. Przejście do tego stanu następuje w procesie krystalizacji, która to znana jest również pod nazwą odszklenia lub dewitryfikacji. W przypadku szkieł metalicznych proces krystalizacji jest hamowany przez ich bardzo wysoką lepkość, dzięki czemu materiał sprawia wrażenie trwałego. Dewitryfikacja nie zachodzi w temperaturze pokojowej, nawet jeśli szkło pozostaje w niej przez dłuższy czas z wyłączeniem czasu nieskończenie długiego [4, 91]. Zarodkowanie i wzrost fazy krystalicznej stanowią nieodłączny element procesu krystalizacji. Z założeń termodynamicznych tego procesu wynika, iż konieczna jest odpowiednia różnica energii swobodnych fazy amorficznej oraz stosownej fazy krystalicznej. W 1978 roku *U. Köster* wskazał na występowanie trzech podstawowych

typów odszklenia. Na przestrzeni lat do tego podziału wprowadzono czwarty typ procesu i taki podział funkcjonuje obecnie [4, 91 – 94]:

- a) **krystalizacja polimorficzna** – jest najszybszą reakcją spośród wymienionych, a wynika to z braku konieczności redystrybucji składników w objętości stopu. Zachodzą jedynie przeskoki przez front krystalizacji, poszczególnych atomów. Występuje w przypadku, gdy dochodzi do krystalizacji jednej fazy o składzie chemicznym identycznym do fazy amorficznej. Zachodzi w ograniczonym gronie stopów amorficznych, gdy stężenia składników wchodzących w skład stopu są bliskie stężeniom faz międzymetalicznych,
- b) **krystalizacja pierwotna** – jest najwolniejszą reakcją spośród wymienionych, a wynika to z faktu, iż istotne zróżnicowanie składu chemicznego zarówno osłony jak i produktu krystalizacji wymaga dyfuzji dalekiego zasięgu. W ramach tego procesu krystalizacji wytwarzane są fazy krystaliczne, których skład chemiczny jest odmienny od składu fazy amorficznej oraz pozostała faza nieuporządkowana, której skład w stosunku do macierzystej fazy amorficznej został zmieniony. Zarodkami krystalizacji dla wtórnej fazy nieuporządkowanej zostają powstałe krystality. Dla nieuporządkowanej fazy rozpad może przebiegać zgodnie z innym typem krystalizacji zależnie od jej składu chemicznego,
- c) **krystalizacja eutektyczna** – proces ten zachodzi z prędkością większą niż dla krystalizacji pierwotnej, lecz mniejszą względem krystalizacji polimorficznej. Wynika to z konieczności redystrybucji składników wzdłuż frontu krystalizacji. Jej cechą charakterystyczną jest powstanie dwóch faz krystalicznych, przy czym ich skład chemiczny w ujęciu sumarycznym jest jednaki do składu macierzystej fazy amorficznej. Należy zauważyć, iż produktami tego wariantu krystalizacji mogą być zarówno mieszaniny faz metastabilnych, jak i stabilnych. Przyjmuje się, że typowo produkty powstałe na skutek tego procesu krystalizacji mają strukturę komórkową.
- d) **krystalizacja perytektyczna** – wyróżnia się występowaniem rozdziału fazowego w procesie dewitryfikacji, na skutek którego obecne są dwie fazy dla stanu wyjściowego. Wskazuje się na fazę stabilną oraz amorficzną. Podczas wygrzewania stopu zachodzi reakcja chemiczna między fazami: stabilną – krystaliczną oraz amorficzną. Skutkiem tego jest powstanie dodanej fazy krystalicznej.

Należy podkreślić, iż skład chemiczny determinuje sposób w jaki następuje przejście ze stanu amorficznego metastabilnego do stanu krystalicznego (zarówno równowagowego jak i metastabilnego). Przejście takie może zachodzić jednoetapowo, co ma miejsce w przypadku krystalizacji polimorficznej lub eutektycznej, bądź wieloetapowo dla krystalizacji pierwotnej. Kinetyka przemian oraz termodynamiczna siła napędowa determinuje występujące typy krystalizacji. Co istotne, tworzenie się faz równowagowych rzadko kiedy tworzy się bezpośrednio ze szkła. Dewitryfikacja zazwyczaj przebiega w ramach cyklu przemian, charakteryzujących się wystąpieniem faz metastabilnych. Kinetyka oraz kolejność reakcji zachodzących w trakcie dewitryfikacji może zostać zmieniona dodatkami stopowymi (przy ich nawet niewielkim udziale w objętości stopu) [91, 95].

3.2 Krystalizacja i monokrystalizacja materiałów amorficznych – modele

Teoretyczny, powszechnie uznany model stanowi, iż proces krystalizacji zachodzi poprzez zarodkowanie i wzrost kryształów. Przyjmuje się, iż zarodkowanie może być zarówno hetero- jak i homogeniczne, wzrost kryształów jest z kolei zależny od szybkości dyfuzji oraz charakteru rozdziału powierzchni osnowa amorficzna – kryształ [91 – 96].

3.2.1 Zarodkowanie

Lokalne fluktuacje składu oraz gęstości będące następstwem procesu otrzymywania szkieł wraz ze zjawiskiem relaksacji strukturalnych, warunkują sposób pojawiania się zarodków kryształów w osnowie amorficznej. Dotychczas przyjęto występowanie trzech wariantów:

- a) zarodkowanie heterogeniczne, gdzie zarodki pojawiają się: w miejscu fluktuacji składu, w miejscu fluktuacji gęstości materiału, na powierzchni materiału [91, 97, 98],
- b) zarodkowanie homogeniczne, zachodzące w całej objętości materiału [91],
- c) zamrożenie zarodków, poprzez wykorzystanie procesu szybkiego schłodzenia cieczy, określanych mianem zarodków zamrożonych [91, 96].

Materiały amorficzne cechuje obecność niejednorodności składu oraz występowanie bliskiego uporządkowania atomów [99] będące następstwem szybkiego procesu zestalania z fazy ciekłej. Niejednorodności tworzą klastry, które cechuje różna wielkość, zazwyczaj będąca małym zgrupowaniem atomów [100, 101]. Wysokie prędkości chłodzenia sprawiają, iż utrzymanie jednorodnego rozkładu temperatury jest trudne. Następstwem tej trudności jest powstanie wolnych objętości, przy czym ich powstanie jest również zależne od składu chemicznego, procesu technologicznego, czy też rozszerzalnością cieplną [102]. Wraz ze wzrostem temperatury amorficznego stopu wyraźnie wzrasta potencjał do zajścia dyfuzji (zarówno bliskiego jak i dalekiego zasięgu). Skutkiem tego jest możliwość przyłączania się atomów do klastrów, budując w ten sposób zarodki krystalizacji [103]. Przemieszczanie się atomów na bliskie oraz dalekie odległości, skutkujące rozbudowywaniem klastrów wraz z powstawaniem nowych zarodków krystalizacji, jest możliwe również jako następstwo powstawania defektów liniowych określanych mianem pseudodyslokacyjnych dipoli. Defekty te z kolei są rezultatem rozpadu wolnych objętości na skutek nieznacznego zwiększania temperatury (gdzie za początkową przyjmuje się temperaturę pokojową) będącego częścią procesu relaksacji strukturalnej.

Szybkość zarodkowania homogenicznego według klasycznej teorii zarodkowania może być opisana następującym równaniem 2 [104]:

$$I_{st} = I_0 \exp \left(\frac{-L\Delta G_{kr}}{RT} \right) \exp \left(\frac{-Q_n}{RT} \right) \quad (2),$$

gdzie:

I_0 - czynnik stały,

L - liczba *Loschmidta*,

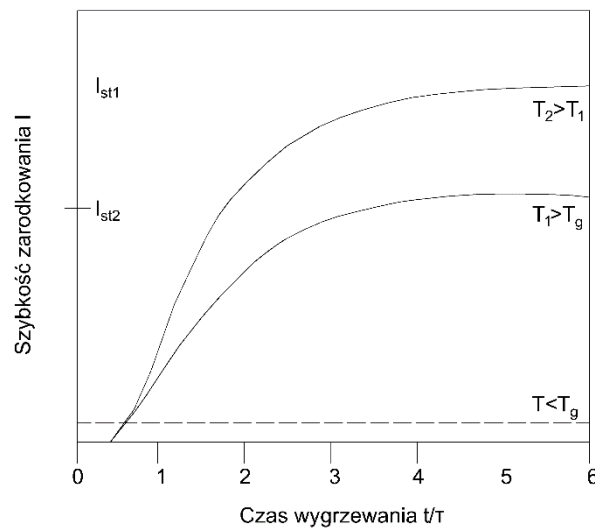
Q_n - energia aktywacji przeskoku atomu przez powierzchnię rozdziału kryształów - osnowa amorficzna,

ΔG_{kr} - energia swobodna potrzebna do powstania zarodka krytycznego.

Szybkość zarodkowania I_{st} zarówno homogenicznego jak i heterogenicznego jest stabilizowana po pewnym czasie wygrzewania, który jest kilkakrotnie dłuższy od okresu inkubacji τ . W takim przypadku szybkość zależna jest od czasu i wyrazić ją można następującym równaniem 3 [91, 105]:

$$I(t) = I_{st} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \exp \left(-n^2 \left(\frac{t}{\tau} \right) \right) \right\} \quad (3),$$

przy czym wyrażenie w nawiasie klamrowym określane jest jako czynnik *Kashieva* i przyjmuje wartość 0,3 dla $t=\tau$. Wartość τ wyraźnie wzrasta wraz z obniżeniem temperatury wygrzewania. Zależność pomiędzy szybkością zarodkowania a czasem wygrzewania przedstawiono na *Rysunku 5*.



Rys. 5 Zależność pomiędzy szybkością zarodkowania I a czasem wygrzewania t wraz z odniesieniem do okresu inkubacji τ dla różnych temperatur wygrzewania [91]

Procesy zarodkowania faz krystalicznych nie są wyłącznie homogeniczne, lecz również heterogeniczne, gdzie proces tworzenia zarodków zachodzi w miejscach o większym uprzywilejowaniu energetycznym. Niższa energia aktywacji ΔG_{kr} w procesie zarodkowania heterogenicznego sprawia, iż większa jest szybkość I_{st} . Zarodkowanie heterogeniczne zachodzi: w miejscach obecności obcych zanieczyszczeń, w obszarach niskiej koncentracji dodatków, na granicy wolnych objętości (które nie zostały usunięte w trakcie relaksacji strukturalnej) czy też przy powierzchni materiału. Należy podkreślić, iż ten typ zarodkowania występuje zazwyczaj dla temperatur niższych niż temperatura zeszklenia T_g . W zakresie niskich temperatur ruch atomów ograniczony jest do niewielkich odległości i dla takiego przypadku zarodkowanie heterogeniczne ma największe znaczenie w kontekście kreacji zarodków krystalizacji [91].

Temperatura wygrzewania warunkuje rodzaj zarodkowania występujących w trakcie procesu krystalizacji szkieł metalicznych [106]. W przypadku krystalizacji

polimorficznej możliwe jest zaobserwowanie zarodkowania homogenicznego, przy zachowaniu odpowiednich warunków zewnętrznych i w zależności od temperatury. W przypadku tego wariantu krystalizacji zaobserwować można również wzrost zamrożonych zarodków przy zastosowaniu odpowiednio niższych temperatur, przy czym liczba zarodków ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia. Jeżeli chodzi o krystalizację pierwotną, to istotą jest tutaj nakładanie zarodkowania homogenicznego i heterogenicznego. Szybkość chłodzenia ma tu znaczenie tylko poniżej temperatury zeszklenia. Rozważając różne procesy zarodkowania w odniesieniu do różnych rodzajów krystalizacji odpowiednim wydaje się być stwierdzenie, iż dla krystalizacji pierwotnej oraz polimorficznej zarodkowanie wykazuje charakter reakcji jednostopniowych. Proces krystalizacji eutektycznej stanowi proces posiadający dwa stopnie zarodkowania, który zwykle zaczyna się tworzeniem związków chemicznych. W szerszym ujęciu zarodkowanie w procesie krystalizacji eutektycznej jest skomplikowane i trudne w jednoznacznej krystalizacji. Szeroko opis tego zagadnienia można odnaleźć między innymi w pracy [91].

3.2.2 Wzrost kryształów

Wzrost kryształów następuje po zwiększeniu temperatury materiału, przy czym sposób krystalizacji determinuje rodzaj wzrostu kryształów. Wyróżnia się dwa ich rodzaje: liniowy oraz paraboliczny.

W przypadku krystalizacji polimorficznej oraz eutektycznej występuje wzrost liniowy, w którym rozrost ziarna trwa ciągle w trakcie izotermicznego wygrzewania ze stałą w czasie szybkością u_1 , która jest opisana równaniem 4 [107, 108]:

$$u_1 = u_0 \left[1 - \exp \left(\frac{-\Delta G_{kr}}{RT} \right) \right] \exp \left(\frac{Q_w}{RT} \right) \quad (4),$$

gdzie:

u_0 - stanowi czynnik przedeksponencjalny o wartości rzędu 10^3 m/s,

ΔG_{kr} - opisuje zmianę energii swobodnej podczas krystalizacji (obliczaną na mol substancji),

Q_w – jest energią aktywacji przejścia atomu z fazy amorficznej do fazy krystalicznej,

R - stała gazowa,

T - temperatura,
przy czym:

$$u_0 = \delta v \quad (5),$$

gdzie:

v – częstotliwość charakterystyczna Debye'a,

δ - oznacza grubość granicy międzyfazowej.

Równanie Arrheniusa może być stosowane w ściśle określonych warunkach. Ma to miejsce, gdy temperatura wygrzewania jest istotnie niższa od temperatury topnienia stopu, a relacja $\Delta G \gg RT$ zostaje spełniona. W takim przypadku pierwszy człon równania przyjmuje wartość zanedbywalnie małą. Omawiane równanie 6 posiada następującą postać:

$$u_1 = u_0 \exp \left(\frac{-Q_w}{RT} \right) \quad (6),$$

Dotychczasowe badania nad wzrostem kryształów umożliwiły obserwację faktu, iż wzrost ziaren następuje zarówno z różną szybkością, jak i w różnych kierunkach. Prawdopodobnie ma to związek z różną orientacją ziaren, same zaś kryształy w niektórych płaszczyznach mogą rosnać szybciej niż w innych [109, 110].

W przypadku krystalizacji pierwotnej, krystalizacja zachodzi zgodnie ze wzrostem parabolicznym. Jego szybkość można wyrazić za pomocą równania 7 [91]:

$$u_2 = \frac{\alpha D}{t} \quad (7),$$

gdzie D stanowi współczynnik dyfuzji wyrażony równaniem 8:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{Q_D}{RT} \right) \quad (8),$$

zaś Q_D oznacza energię aktywacji procesu dyfuzji, z kolei α jest bezwymiarowym parametrem, którego postać wygląda następująco:

$$\alpha = \frac{2(C_i - C_m)}{C_p - C_i} \quad (9),$$

gdzie:

C_i - stężenie pierwiastka w matrycy tuż przy granicy rozdziału faz,

C_m - stężenie pierwiastka w matrycy daleko od wydzielenia,

C_p - to stężenie pierwiastka wewnątrz wydzielenia, co do zasady jest niezależne od odległości od środka wydzielenia r i czasu trwania przemiany t .

Projektowanie materiałów nanokrystalicznych nie jest łatwe, zważywszy na fakt, iż teoretyczne rozważania nie zawsze znajdują odzwierciedlenie po wytworzeniu. Często stop nanokrystaliczny posiada bardziej złożoną strukturę, a wyniki są trudne w interpretacji [91]. Poznanie istoty granicy pomiędzy fazą krystaliczną oraz osnową amorficzną zazwyczaj jest bardziej złożone, sama zaś ma wpływ na właściwości materiału poddanego obróbce termicznej. Zastosowanie różnych dodatkowych pierwiastków do bazowego stopu wpływa istotnie na tworzenie zarodków krystalizacji oraz procesy wzrostu kryształów, co przykładowo uwidocznione jest w kształcie uzyskanych ziaren krystalicznych [111 – 113].

4. STOPY NANOKRYSTALICZNE

Szybkochłodzone stopy na bazie żelaza mogą przyjmować formę amorficzną (o właściwościach omówionych w poprzedniej sekcji) lub częściowo skryształizowaną. O tym, czy materiał można zakwalifikować jako stop nanokrystaliczny, decyduje wielkość wydzielonych ziaren. Stopy te powstają, gdy w amorficznej matrycy obecne są krystaliczne ziarna o wymiarach rzędu nanometra [114]. Pod względem właściwości różnica między materiałami amorficznymi a nanokrystalicznymi magnetycznie miękkimi przejawia się w większej stabilności termicznej, wyższej magnetyzacji oraz niższych stratach magnetycznych charakterystycznych dla stopów nanokrystalicznych [115].

4.1 Struktura

Precyzyjniej określając materiały nanokrystaliczne, można je zdefiniować jako stałe polikrystaliczne ciała złożone z ziaren o wielkości mniejszej niż 100 nm w co najmniej jednym kierunku [31, 116]. Wspomniane ziarna oddzielone są od siebie granicami o wyższej energii. Możliwa jest względnie łatwa dyfuzja masy jako rezultat nieuporządkowania struktury obszarów. W przypadku, gdy ziarna otoczone są fazą amorficzną, możliwe jest określenie materiału jako nanokrystaliczny w osnowie amorficznej [91].

4.2 Właściwości magnetyczne

Na właściwości magnetyczne wpływa udział faz (amorficznej - międzyziarnowej oraz zawierającej ziarna wielkości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów) i wielkość anizotropii. Z kolei wielkość ziaren, zależy od składu chemicznego stopu, jak też od dobranych parametrów obróbki cieplnej. Materiały nanokrystaliczne na bazie żelaza z odpowiednimi dodatkami cechują właściwości magnetycznie miękkie [117], spośród których wyróżnić można wysoką przenikalność, niską koercję oraz niskie straty rdzenia w wysokich częstotliwościach [118]. W przypadku taśm nanokrystalicznych bazujących na składzie *FINEMET* mierzone pola koercji są mniejsze niż 1 A/m , co oznacza, że wartość natężenia koercji jest porównywalna z materiałami magnetycznymi konwencjonalnymi o najlepszych cechach (np. permalój). Materiały nanokrystaliczne cechuje również niemalże zerowa magnetostrykcja ($\lambda_s \approx 1 \cdot 10^{-7}$) oraz relatywnie duża indukcja nasycenia ($1,2\text{ T}$). Obserwuje się, iż skutkiem właściwie przygotowanej oraz wykonanej obróbki cieplnej może być płaska pętla histerezy oraz przenikalność zależna od anizotropii o wartości od 25000 do 200000. Zaobserwowano, iż najlepsze właściwości wykazują stopy, których wielkość ziaren jest rzędu $10\text{-}15\text{ nm}$ [16, 119].

4.3 Dotychczasowe i możliwe zastosowania stopów nanokrystalicznych

Nanokrystaliczne materiały z grupy *FINEMET* odnalazły zastosowanie w tłumieniu napięć impulsowych w dławikach, ze względu na poprawione właściwości względem materiałów amorficznych na bazie żelaza oraz ferrytów *Mn-Zn*. Za największy atut dławików wykorzystujących stopy nanokrystaliczne uważa się szeroki zakres częstotliwości pracy, jak również ochronę przed zakłóceniami spowodowanymi zmianami napięcia powiązanymi z wyładowaniami elektrycznymi [85]. Stopy nanokrystaliczne *Fe-Si-B-Cu-Nb* ponadto znalazły szerokie zastosowanie w transformatorach wysokich częstotliwości, czujnikach oraz innych urządzeniach, gdzie zastosowanie mają stopy wykazujące właściwości magnetycznie miękkie [120, 121].

Stopy nanokrystaliczne z grupy *NANOPERM* ze względu na swoje właściwości odnalazły zastosowanie jako materiał na rdzenie w cienkowarstwowych głowicach magnetycznych oraz transformatorach wysokich częstotliwości i cewkach indukcyjnych. W chwili obecnej najczęściej stosowane są w transformatorach, dławikach trybu wspólnego, transformatorach impulsowych oraz magnetometrach z bramką strumieniową.

Przedstawiciele grupy *HITPERM* ze względu na swoje właściwości magnetyczne w wysokich temperaturach odnalazły zastosowanie w urządzeniach stosowanych do celów lotów kosmicznych. Stopy te stosowane są jako materiały na rdzenie oraz przewody nawojowe w transformatorach audio oraz częstotliwości radiowych. Ze względu na oczekiwania w stosunku do masy oraz wydajności materiały te występować mogą w silnikach odrzutowych rakiet [85].

5. METODY WYTWARZANIA STOPÓW AMORFICZNYCH I NANOKRYSTALICZNYCH

5.1. Metody wytwarzania stopów amorficznych

Nieodłącznym elementem towarzyszącym omawianiu metod wytwarzania stopów amorficznych jest wzmianka o zasadach jakie powinny towarzyszyć przygotowaniu składu. Już na wstępie należy zauważyć, że pozyskanie stopów

amorficznych jest tym łatwiejsze, im pierwiastki są czystsze. W praktyce oznacza to, że o ile w warunkach laboratoryjnych przestrzeganie uznanych przez świat nauki zasad doboru stopu i metod wytwarzania skutkować będzie otrzymaniem stopu amorficznego, o tyle w warunkach przemysłowych przeprowadzenie procesu będzie trudniejsze, i niekoniecznie zaowocuje powstaniem w pełni amorficznym materiałem. Wytwarzanie na skalę przemysłową w dalszym ciągu posiada potencjał do rozwoju [122].

Pierwiastki wchodzące w skład stopu, w celu uzyskania struktury amorficznej powinny spełniać kryteria zaproponowane przez *Inoue* [123]. Stop powinien składać z więcej niż trzech komponentów, pierwiastki powinny posiadać odpowiednią różnicę pomiędzy wymiarem promienia atomowego wraz z negatywnym ciepłem mieszania [123, 124]. Oprócz odpowiedniego doboru stopu istotne jest także, aby składniki stopowe były odważone z dokładnością do $0,001$ g, same zaś winne być wysokiej czystości, rzędu 99,99%. Wysoka czystość stopu przyczynia się do znaczącego wzrostu kosztu jego wytworzenia, w praktyce więc, tylko partie testowe stopu wytwarzane są z tak czystych pierwiastków [90].

W procesie wytwarzania stopów amorficznych kluczowe znaczenie ma dokładne wymieszanie pierwiastków stopowych, dlatego produkcja zazwyczaj przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie dąży się do uzyskania homogenicznego wlewka, wykorzystując jedną z dwóch metod topienia: indukcyjną lub plazmowo-łukową. W metodzie indukcyjnej stopienie wsadu umieszczonego w rurce kwarcowej zachodzi dzięki prądom wirowym. Uzyskany w ten sposób wlewek ma strukturę polikrystaliczną, a dla osiągnięcia odpowiedniej jednorodności konieczne jest wielokrotne powtarzanie procesu. Nawet wówczas, przy obecności pierwiastków trudno topliwych, często obserwuje się w obrazie mikroskopowym nieprzetopione resztki, co czyni metodę czasochłonną i pracochłonną.

Alternatywą jest metoda plazmowo-łukowa, która znacząco skraca czas i redukuje nakład pracy. Dzięki bardzo wysokiej temperaturze łuku – sięgającej kilku tysięcy kelwinów w zależności od natężenia prądu – proces topienia i mieszania pierwiastków, w tym trudno topliwych, przebiega znacznie efektywniej. Ze względów technologicznych wlewek poddaje się co najmniej dwukrotnemu przetopieniu z obu stron (jedna zawsze przylega do chłodzonej wodą płyty), co pozwala uzyskać materiał o jednorodnej strukturze [90].

Niezależnie od wybranej metody wytwarzania wlewka, kluczowe znaczenie ma ograniczenie ryzyka powstawania tlenków, które mogą pełnić funkcję heterogenicznych zarodków krystalizacji w kolejnym etapie procesu. Z tego względu całość procedury realizowana jest w atmosferze gazu obojętnego – najczęściej argonu – oraz w warunkach próżni. Przed dalszym wykorzystaniem wlewek poddaje się oczyszczaniu mechanicznemu oraz myciu w myjce ultradźwiękowej [90].

Dysponując przygotowanym materiałem wyjściowym, możliwe jest uzyskiwanie struktur amorficznych za pomocą metod szybkiego chłodzenia. Do grupy tych technik zalicza się m.in. metody spawalnicze, rozpylanie stopu z fazy ciekłej oraz procesy kontaktowego odprowadzania ciepła przez ciekły stop na podłoże. Dodatkowo istnieje możliwość pozyskiwania proszków amorficznych w drodze syntezy mechanicznej, choć metoda ta nie pozwala na wytwarzanie litych materiałów [90].

Metody spawalnicze

Cechą charakterystyczną metod spawalniczych jest bezpośrednie topienie i krzepnięcie materiału. Proces wymaga dostarczenia znacznej ilości energii do powierzchniowej warstwy stopu, co realizuje się przy użyciu palnika plazmowego, wiązki laserowej bądź elektronowej. Głębokość nadtopienia oraz tempo grzania i chłodzenia zależą od mocy źródła ciepła, wielkości obrabianego obszaru i prędkości przemieszczania wiązki. Wyróżnia się dwa warianty tych metod: w pierwszym nadtapiana jest powierzchnia bloku stopu wykazującego dużą skłonność do zeszklenia, w drugim zaś na powierzchnię podaje się drut lub proszek podatny na zeszklenie [125].

Rozpylanie ciekłego stopu

Metoda ta polega na rozdrobnieniu ciekłego stopu za pomocą gazu, cieczy lub poprzez wirowanie, a następnie na szybkim chłodzeniu kropli na powierzchniach metalowych o wysokiej zdolności przewodzenia ciepła. Uzyskuje się w ten sposób prędkości chłodzenia rzędu 10^6 – 10^8 K/s. Wadą tej techniki są m.in. deformacje kropli na powierzchni chłodzącej oraz trudności w oddzielaniu cząstek od podłoża. Odmianą tej metody, stosowaną m.in. w protetyce, jest wykorzystanie siły odśrodkowej: stop topi się prądami wirowymi, a następnie w postaci ciekłej podaje na miedzianą matrycę, co pozwala uzyskać elementy o skomplikowanych kształtach [125 – 127].

Metody kontaktowe

Do tej grupy zalicza się m.in. metodę dwóch tarcz, dwóch walców, wyciągania drutów oraz technikę wirującego walca [56, 122, 125]. Najszersze zastosowanie ma metoda wirującego walca, umożliwiająca uzyskanie największych prędkości chłodzenia (10^4 – 10^6 K/s) i produkcję cienkich taśm amorficznych. Parametry geometryczne taśm – ich szerokość i grubość – zależą od składu stopu, wymiarów otworu wylotowego oraz ciśnienia gazu wspomagającego wypływ metalu. Typowo uzyskuje się taśmy o szerokości 3–5 mm i grubości 35–60 μm , choć możliwe jest otrzymanie grubszych powłok (>100 μm). W praktyce jednak tylko niewielka część materiału o tej grubości zachowuje strukturę amorficzną, co ogranicza zastosowanie metody do wytwarzania masywnych stopów. W odpowiedzi na potrzeby przemysłowe opracowano modyfikacje techniki wirującego walca, pozwalające na uzyskiwanie taśm o szerokości kilku centymetrów, m.in. poprzez zastosowanie wielu otworów wylotowych i tzw. poduszki powietrznej [90].

Metoda zasysania

Technika ta umożliwia uzyskanie prędkości chłodzenia rzędu 10^3 K/s i stosowana jest głównie do wytwarzania masywnych stopów amorficznych. Proces realizuje się poprzez stopienie wsadu (zwykle łukiem elektrycznym) i zassanie go do formy chłodzonej wodą, wykorzystując różnicę ciśnień. Jakość uzyskanego materiału poprawia się poprzez prowadzenie procesu w próżni oraz atmosferze gazu obojętnego. Alternatywny wariant metody polega na topieniu wcześniej przygotowanego wlewka w piecu indukcyjnym. W tym przypadku jednak krystalizacja często inicjuje się na ściankach kwarcowego tygla, co utrudnia uzyskanie materiału amorficznego [4, 90, 129 – 131].

Metoda wtłaczania i warianty pośrednie

Metoda wtłaczania, stosowana jako drugi etap wytwarzania, polega na topieniu fragmentów wlewka w kwarcowym tyglu i wtłaczaniu ich do miedzianej formy chłodzonej wodą pod ciśnieniem argonu. Typowe prędkości chłodzenia mieszczą się w zakresie 10^{-1} – 10^3 K/s [132 – 135]. Wadą tej techniki jest nagrzewanie formy do $\sim 100^\circ\text{C}$, co sprzyja krystalizacji. Problem ten ogranicza się poprzez zastosowanie separatorów termicznych oraz pieców indukcyjnych średnich częstotliwości, choć nie zawsze

eliminuje to trudności technologiczne. Aby zredukować niedoskonałości zarówno metody zasysania, jak i wtłaczania, opracowano rozwiązania hybrydowe, łączące zalety obu technik [136].

Synteza mechaniczna

Alternatywą dla metod topienia i chłodzenia jest mechaniczna synteza proszków. Proces polega na długotrwałym mieleniu mieszaniny składników w młynie kulowym, co dzięki wielokrotnemu łączeniu i rozdzielaniu cząstek prowadzi do powstawania struktur amorficznych, nanokrystalicznych, a nawet krystalicznych. Zjawisko to możliwe jest dzięki dużemu odchyleniu od stanu równowagi termodynamicznej (*do 30 kJ/mol*), co sprzyja mieszaniu się pierwiastków niekompatybilnych w warunkach równowagi [90].

Metoda hartowania wodnego

Polega na topieniu uprzednio przygotowanych wlewków w cienkościennym tyglu kwarcowym, a następnie gwałtownym chłodzeniu ich w wodzie lub innej cieczy. Uzyskiwane prędkości chłodzenia nie przekraczają 10^2 K/s, co sprawia, że metoda ta znajduje zastosowanie jedynie w przypadku stopów o niskiej krytycznej prędkości chłodzenia [90].

Metoda upuszczania kropli

Technika ta prowadzi do uzyskiwania amorficznych granulek. Polega na rozpylaniu płynnego stopu na wibrującą płytę lub do wnętrza wirującej formy. Chłodzenie prowadzi się dwuetapowo, wykorzystując ciekły azot i wodę. Typowe prędkości chłodzenia wynoszą 10^4 K/s, a maksymalne wartości sięgają 10^9 K/s. Mimo wysokiej efektywności metoda cechuje się znaczną dyspersją materiału (*ok. 50%*), co ogranicza jej praktyczne zastosowanie.

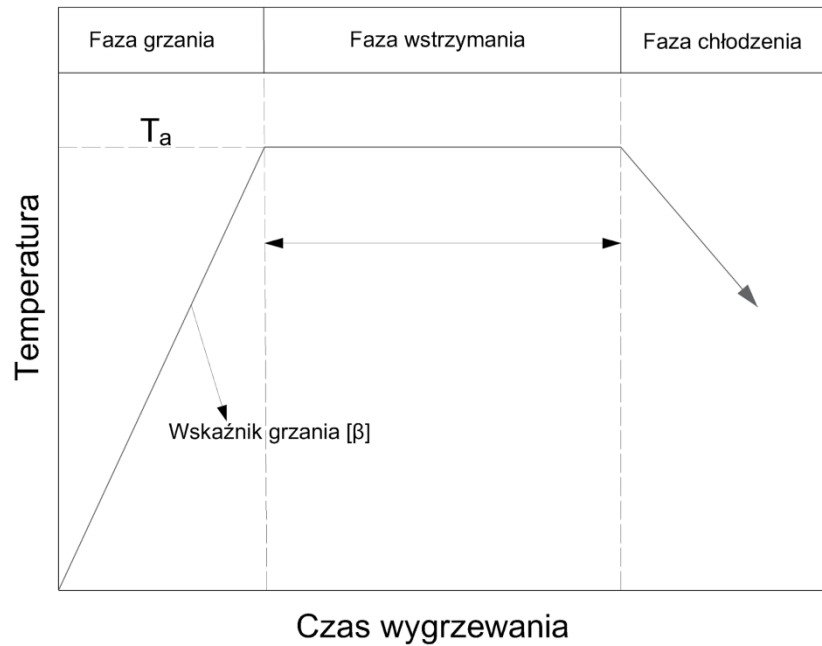
Elektroosadzanie

Metoda elektroosadzania pozwala na wytwarzanie zarówno powłok, jak i masywnych stopów amorficznych, przy czym powłoki zwykle nie wymagają dodatkowej obróbki. Na przykład stopy *Ni-W* otrzymywane tą techniką charakteryzują się wysoką twardością, odpornością na korozję oraz dobrą stabilnością termiczną. Kluczowe znaczenie mają przy tym parametry kąpieli galwanicznej oraz warunki prowadzenia procesu [138].

5.2 Metody wytwarzania stopów nanokrystalicznych

Proces kontrolowania rozrostu ziaren stanowi istotne wyzwanie, co sprawia, że otrzymywanie materiałów nanokrystalicznych jest zadaniem złożonym [91]. Konwencjonalna nanokrystalizacja materiałów amorficznych przebiega zwykle w temperaturze bliskiej lub nieco niższej od temperatury krystalizacji (T_{kr}) [121, 139 – 141]. Powyżej T_{kr} stosuje się natomiast metodę nanokrystalizacji impulsowej, w której krótkie impulsy ciepłe generowane przez promieniowanie laserowe lub przepływ dużego prądu elektrycznego inicjują proces przemiany. Kluczowym czynnikiem jest tu bardzo krótki czas dostarczania energii (najczęściej rzędu milisekund, rzadziej kilku sekund), który ogranicza nadmierny wzrost ziaren [142 – 144]. Alternatywą jest niskotemperaturowa nanokrystalizacja, prowadzona znacznie poniżej T_{kr} [145]. Charakteryzuje się ona dużą powtarzalnością i dobrą kontrolą nad procesem dzięki wolnemu wzrostowi zarodków krystalicznych, jednak jej wadą są długie czasy nagrzewania. Z kolei obróbka cieplna w temperaturze nieco niższej od T_{kr} przy krótkim czasie wygrzewania może dawać pożądane efekty, lecz trudność stanowi zapewnienie powtarzalności procesu, gdyż krystalizacja przebiega wówczas bardzo szybko [91].

Zgodnie z modelem anizotropii *Herzera* [66], wzrost koercji następuje w wyniku rozrostu zarodków nanokrystalizacji α -Fe powstałych w osnowie amorficznej podczas wygrzewania. *Sharma* i współpracownicy [146] wykazali, że szybkie wygrzewanie – prowadzące do przyrostu temperatury nawet 150 K/s – pozwala zahamować ten rozrost, sprzyjając formowaniu struktury ultradrobnoziarnistej o korzystnych właściwościach magnetycznych. Obróbka cieplna indukuje przegrupowania atomowe, które prowadzą do powstania lokalnie uporządkowanych obszarów w osnowie amorficznej, co z kolei wpływa zarówno na przebieg krystalizacji, jak i na właściwości magnetyczne stopów [147].



Rys. 6 Schematyczny diagram wygrzewania izotermicznego [147]

Stopy nanokrystaliczne mogą być otrzymywane nie tylko poprzez wygrzewanie materiałów amorficznych, ale również bezpośrednio w procesie wytwarzania. Przykłady stanowią metoda wirującego walca do produkcji taśm, metoda upuszczania kropli, elektroosadzanie stosowane do wytwarzania powłok, czy też mechaniczna synteza proszków, z których następnie formuje się kompozytowe rdzenie nanokrystaliczne [90, 137, 138].

Aby uzyskać materiały o pożądanej strukturze nanokrystalicznej, kluczowy jest nie tylko wybór odpowiedniej metody wytwarzania, lecz także właściwe zaprojektowanie składu stopu. Dodatek odpowiednich pierwiastków może z jednej strony ułatwiać powstawanie zarodków krystalizacji, z drugiej zaś ograniczać ich dalszy rozrost [148, 149]. Optymalnym celem jest wytworzenie jednorodnych nanoziaren fazy α -Fe równomiernie rozproszonych w osnowie amorficznej, co stanowi podstawę uzyskania materiałów o doskonałych właściwościach magnetycznie miękkich [147].

6. WZAJEMNA RELACJA WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNYCH I STRUKTURY

6.1 Badanie struktury z wykorzystaniem podejścia do procesu nasycenia ferromagnetycznego

Szkła metaliczne zawierają różnego rodzaju defekty strukturalne, które istotnie wpływają na ich właściwości. Dlatego ważne jest poznanie mechanizmów powstawania tych defektów oraz określenie ich wpływu na cechy magnetyczne i mechaniczne materiałów [150 – 152]. W przypadku materiałów krystalicznych można stosować klasyczne metody badawcze. Jednak dla materiałów amorficznych metody te okazują się nieskuteczne. Z tego powodu *H. Kronmüller* opracował metodę pośrednią, pozwalającą na analizę defektów w strukturach amorficznych [47, 48, 153 – 155]. Jej skuteczność wynika z dużej czułości na oddziaływanie magnetoelastyczne, które zachodzi między wewnętrznymi naprężeniami powstałymi w wyniku defektów a spontaniczną magnetyzacją materiału [47, 48, 153]. Wraz ze wzrostem natężenia pola magnesującego rośnie znaczenie obrotów wektora magnetyzacji [154]. Defekty obecne w próbce umieszczonej w silnym polu magnetycznym generują dodatkowe naprężenia wewnętrzne, które uniemożliwiają pełne nasycenie magnetyzacji. Zmianę kierunku wektora magnetyzacji w silnych polach opisują trzy podstawowe czynniki (równanie 10) [47, 116, 154]:

$$\Delta J = \Delta J_{sw} + \Delta J_{intr} + \Delta J_{def} \quad (10),$$

gdzie:

ΔJ_{sw} – stanowi człon związany z tłumieniem termicznych fal spinowych poprzez pole magnetyczne zewnętrzne,

ΔJ_{sw} – stanowi człon związany z wewnętrznymi fluktuacjami wskazanych parametrów materiałowych: lokalnej gęstości spinów, lokalnej anizotropii energii magnetycznej, wpływu lokalnych fluktuacji gęstości spinów powodującej zmiany kierunku pola

magnetycznego; przy czym analiza wpływu tego członu [47, 73, 153] wskazuje, że jego wartość rzędu 10^{-6} jest na tyle mała w porównaniu do pozostałych, że może zostać pominięta,

ΔJ_{def} – stanowi człon wynikający z obecności defektów strukturalnych.

Gdy w równaniu pominie się człon związany z wewnętrznymi fluktuacjami, zmiana magnetyzacji zależna od wzbudzonych termicznie fal spinowych oraz źródeł naprężeń wewnętrznych może zostać opisana za pomocą następującej formuły 11 [34, 38, 44,45]:

$$\mu_0 M(H) = \mu_0 M_s \left[1 - \frac{a_{1/2}}{(\mu_0 H)^{1/2}} - \frac{a_1}{\mu_0 H} - \frac{a_2}{(\mu_0 H)^2} \right] + b(\mu_0 H)^{\frac{1}{2}} \quad (11),$$

gdzie:

M_s – magnetyzacja spontaniczna,

μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni,

H – natężenie pola magnetycznego,

a_i ($i = 1/2, 1, 2$) – współczynniki kierunkowe dopasowania liniowego, którym odpowiadają wolne objętości i defekty liniowe,

b – współczynnik kierunkowy dopasowania liniowego odpowiadający tłumieniu fal spinowych przez pole magnetyczne o dużym natężeniu – paraproces *Holsteina* – *Primakoffa* [153, 156–158].

Niejednorodności lokalnych wektorów polaryzacji, będące następstwem istnienia defektów strukturalnych wpływają na odchylenia od magnetyzacji nasycenia $\mu_0 M_s$ warunkowanej czynnikami $a_i/(\mu_0 H)^i$. Czynniki te, w określonym zakresie pola magnetycznego, nie występują jednocześnie. Zależnie od rodzaju występujących w stopie defektów, wykładnik i dla czynników może przyjmować następujące wartości: $1/2, 1, 2$.

Istnienie wolnych objętości, których rola jest zbliżona do defektów punktowych materiałów krystalicznych, warunkuje czynnik $a_{1/2}/(\mu_0 H)^{1/2}$ (równanie 12) [38, 49, 63, 64].

$$\frac{a_{1/2}}{(\mu_0 H)^{1/2}} = \mu_0 \frac{3}{20A_{ex}} \left(\frac{1+r}{1-r} \right)^2 G^2 \lambda_s^2 (\Delta V)^2 N \left(\frac{2A_{ex}}{\mu_0 M_s} \right)^{1/2} \frac{1}{(\mu_0 H)^{1/2}} \quad (12),$$

gdzie:

ΔV – objętość nadmiarowa będąca rezultatem defektu punktowego,

A_{ex} – stała wymiany,

G – moduł sprężystości poprzecznej,

r – stosunek Poissona,

λ_s – stała magnetostrykcji.

Pseudodyslokacyjne dipole (dwuwymiarowe defekty strukturalne w strukturze amorficznej) w zależności (A) opisywane są przez wyrazy $a_1/\mu_0 H$ i $a_2/(\mu_0 H)^2$. Defekty te są scharakteryzowane poprzez efektywny wektor *Burgersa* (b_{eff}), wielkość defektu (D_{dip}) oraz gęstość na jednostkę objętości (N).

Czynnik $a_1/\mu_0 H$ jest obecny w przypadku, gdy $l_H^{-1} D_{dip} < 1$, przy czym l_H (równanie 13) stanowi odległość wymiany i jest definiowana jako odległość, w zasięgu której znajdują się co najmniej dwa dipole dyslokacji:

$$l_H = \sqrt{\frac{2A_{ex}}{\mu_0 H M_s}} \quad (13),$$

Natomiast czynnik $a_1/\mu_0 H$ jest definiowany zgodnie z zależnością:

$$\frac{a_1}{\mu_0 H} = 1,1 \mu_0 \frac{G^2 \lambda_s^2}{(1-\nu)^2} \frac{N b_{eff}}{M_s A_{ex}} D_{dip}^2 \frac{1}{\mu_0 H} \quad (14),$$

W silnych polach magnetycznych, w których to odległość wymiany jest mniejsza, przy założeniu $l_H^{-1} D_{dip} > 1$, czynnik $a_2/(\mu_0 H)^2$ może zostać opisany zależnością:

$$\frac{a_2}{(\mu_0 H)^2} = 0,456 \mu_0 \frac{G^2 \lambda_s^2}{(1-\nu)^2} \frac{N b_{eff}}{M_s^2} D_{dip}^2 \frac{1}{(\mu_0 H)^2} \quad (15),$$

Jeżeli w silnych polach magnetycznych zachodzą prawa podejścia do ferromagnetycznego nasycenia $a_1/\mu_0 H$ oraz $a_2/(\mu_0 H)^2$, istnieje możliwość wyznaczenia pola przejścia H_t z jednej do drugiej zależności zgodnie z równaniem 16:

$$H_t = 2 \frac{a_2}{a_1} \quad (16).$$

W pobliżu magnetycznego nasycenia materiału (w wysokich polach magnetycznych), gdy proces magnesowania nie zależy już od defektów strukturalnych, dalszy wzrost magnetyzacji w trakcie zwiększania natężenia pola magnetycznego odbywa się zgodnie z czynnikiem $b(\mu_0 H)^{1/2}$. Czynnikiem ten dotyczy paraprocesu *Holsteina-Primahoffa* [156, 159, 160], który opisuje tłumienie termicznie wzbudzanych fal spinowych przez pole magnetyczne.

6.2 Paraproces Holsteina-Primahoffa

Magnetyzacja zgodna z zależnością $b(\mu_0 H)^{1/2}$ obserwowana jest w zakresie pola, w którym rozpoczyna się nasycenie magnetyczne, a wpływ defektów strukturalnych na proces magnesowania staje się zaniedbywalny. Termicznie wzbudzone fale spinowe są w tym zakresie skutecznie tłumione przez działające pole magnetyczne. Współczynnik b w przytoczonej zależności może zostać opisany zgodnie z następującym równaniem [161, 162]:

$$b = 3,54 g \mu_0 \mu_B \left(\frac{1}{4\pi D_{spf}} \right)^{\frac{3}{2}} k t (g \mu_B)^{\frac{1}{2}} \quad (17),$$

gdzie:

g – współczynnik żyromagnetyczny,

μ_B – magneton *Bohra*,

k – stała *Boltzmana*,

D_{spf} – sztywność fali spinowej.

Parametr D_{spf} i stała wymiany A_{ex} są powiązane ze sobą zgodnie z równaniem 18 [157, 163]:

$$A_{ex} = \frac{M_s D_{spf}}{2g\mu_B} \quad (18).$$

W procesie magnesowania gęstość defektów punktowych, przy dominującym czynniku $\frac{a_1}{(\mu_0 H)^2}$, może zostać określona za pomocą równania 19 [48]:

$$N_{max} = \frac{3}{4\pi} 1/l_H^3 \quad (19).$$

Z kolei gęstość defektów strukturalnych, gdy spełniona jest zależność $l_H^{-1} D_{dip} < 1$, można oszacować za pomocą równania 20 [134]:

$$N_{dip} = \frac{1}{l_H^2} \quad (20).$$

7. MATERIAŁY MAGNETYCZNE

7.1 Podział materiałów magnetycznych na magnetycznie miękkie i twarde

Wartość koercji pozwala wstępnie rozróżnić materiały magnetycznie miękkie i twarde. Pełen obraz właściwości uzyskuje się dopiero w połączeniu z pętlą histerezy. Wpływ na wewnętrzne właściwości magnetyczne, takie jak magnetyzacja nasycenia, stała anizotropii czy magnetostrykcja, ma skład stopu. Ważną rolę odgrywa również struktura materiału – wielkość ziarna, tekstura krystalograficzna, obecność faz obcych oraz defekty sieci krystalicznej. Już na etapie projektowania stopu dobór odpowiednich pierwiastków pozwala wstępnie kształtować właściwości magnetyczne. Obróbka metalurgiczna i cieplna dodatkowo modyfikuje te właściwości. Często stosuje się ją nie tylko do uzyskania materiałów magnetycznie miękkich, lecz także do wytwarzania

stopów wyjątkowo miękkich magnetycznie, z polem koercji rzędu $0,1 \text{ A/m}$ i relatywną przenikalnością około 10^6 [29].

7.1.1 Materiały magnetycznie miękkie

Materiały magnetycznie miękkie charakteryzują się koercją nieprzekraczającą pola magnetycznego Ziemi ($H_c \leq 1000 \text{ A/m}$). Dzięki temu znajdują zastosowanie w wydajnym przenoszeniu strumienia magnetycznego w transformatorach, generatorach czy silnikach. W praktyce materiały te wykorzystuje się zarówno w urządzeniach domowych, jak i w precyzyjnych zastosowaniach laboratoryjnych [29]. Już w 1900 roku *Barrett, Brown i Hadfield* udowodnili, że dodanie 2% Si do stali żelaznej zwiększa przenikalność i obniża straty magnetyczne [164]. Stopy na bazie żelaza z dodatkiem kobaltu osiągają najwyższą przenikalność przy jednocześnie niskiej koercji, choć magnetyzacja nasycenia w układzie *Fe-Si* jest nieco niższa. Wyjątkowo miękkie magnetycznie materiały cechuje bardzo niska anizotropia magnetyczna. Zanik anizotropii obserwuje się, gdy uporządkowanie strukturalne jest ograniczone do kilku odległości atomowych lub nanometrów. Takie właściwości wykazują zarówno materiały amorficzne, jak i nanokrystaliczne [29, 165]. Historia materiałów magnetycznie miękkich jest długa. Po przełomie z 1900 roku, kolejne istotne osiągnięcia pojawiły się w latach 30 XX wieku wraz z wprowadzeniem laminatów *Fe-Si* o zorientowanych ziarnach na skalę komercyjną w procesie Gossa. Początkowo wysokie koszty i trudności technologiczne ograniczały ich popularność, ale rozwój metalurgii uczynił je standardem w produkcji transformatorów. W latach 1915 – 1923 *G.W. Elmen* badał stopy *Fe-Ni* i odkrył wyjątkowe właściwości magnetycznie miękkie permalojów. W latach 40 *J.L. Snoek* rozwijał produkcję ferrytów na skalę przemysłową [166]. W latach 60. pojawiły się materiały amorficzne, a w 1967 roku po raz pierwszy wskazano na magnetycznie miękkie materiały amorficzne [5]. Obecnie badania koncentrują się na miniaturyzacji urządzeń i poprawie efektywności energetycznej [166].

Praktyczne zastosowania materiałów magnetycznie miękkich są liczne. Elektromagnesy wykorzystują rdzenie z miękkiego żelaza lub stopu *Fe₆₅Co₃₅*. W urządzeniach wysokoczęstotliwościowych stosuje się ferrytowe rdzenie w dławikach, cewkach indukcyjnych czy transformatorach impulsowych. Ferryty pojawiają się także

w wzmacniaczach szerokopasmowych, prętach antenowych radia *AM* oraz w mikrofalowych komponentach pracujących w zakresie $300\text{ MHz} - 100\text{ GHz}$ [167].

7.1.2. Materiały magnetycznie twarde

O materiałach magnetycznie twardych można mówić, gdy wartość pola koercji H_c jest większa niż przyjęta dla materiałów magnetycznie miękkich, przy czym w zakresie $1000 - 10000\text{ A/m}$ wyróżnia się jeszcze materiały magnetyczne średnio twarde [134]. W ujęciu praktycznym kształt pętli histerezy dla materiałów magnetycznie twardych jest szeroki, a wartości H_c przyjmują wartości rzędu tysięcy amperów na metr. Materiały, których pomiary pętli histerezy są zgodne z tymi kryteriami stosuje się jako magnesy trwałe [29, 116, 168, 169]. Oprócz określonej wartości pola koercji materiały magnetycznie twarde wyróżnia ich zdolność do trwałego utrzymania namagnesowania nawet w przypadku oddziaływania pól zewnętrznych [29].

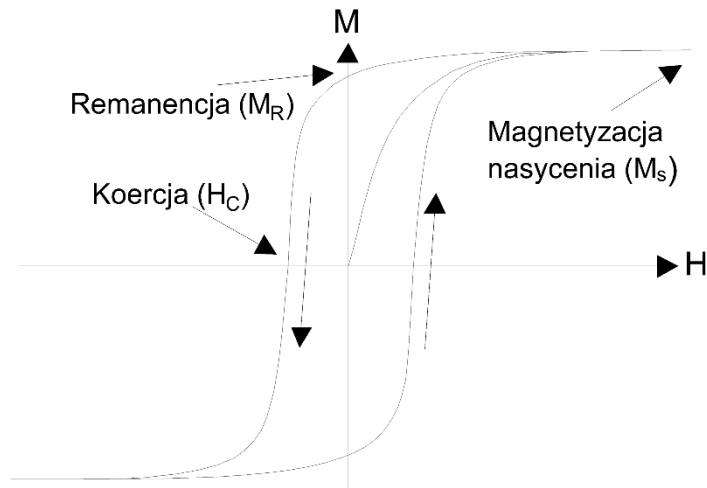
Do 1951, kiedy to nastąpił przełom w dziedzinie magnesów twardych, wytwarzane były magnesy twarde o ograniczonych kształtach – igieł, sztabek czy też podków. Magnesy twarde w kształcie igieł znane już były na początku drugiego tysiąclecia, natomiast w kształcie podków produkowane były od 1743, kiedy to zostały upowszechnione przez *Bernoulliego*. Magnesy twarde w kształcie sztabek zagościły na rynku rok później poprzez starania *Knights*. Co ciekawe historyczny kształt magnesów twardych ma swoje odzwierciedlenie w czasach współczesnych, gdzie znaki bezpieczeństwa przyjmują symbol podkowy [170]. Kształty te były następstwem pola demagnetyzującego H_d [167]. We wspomnianym już przełomowym roku 1951 *Philips* odkrył ferromagnetyczne heksagonalne ferryty, które to umożliwiły utworzenie magnesów, gdzie koercja H_c przewyższała wartość spontanicznej magnetyzacji M_s . Dzięki tej własności możliwe stało się wytwarzanie dowolnego kształtu magnesów, głównie bazujących na stopie $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ oraz pokrewnych [167].

Spośród możliwych zastosowań magnesów twardych można wyróżnić separatory magnetyczne, które w swoim działaniu wykorzystują niejednorodne pola magnetyczne. Zastosowane są głównie w przemyśle zajmującym się przetwórstwem metali umożliwiając rozsortowanie drobin żelaznych, niemetali oraz metali. Możliwe są również zastosowania dynamiczne: magnesy przełączalne, magnesy trzymające, urządzenia

sprzęgające dla ruchu rotacyjnego lub liniowego, gdzie nie jest możliwy kontakt części, czujniki wykorzystujące efekt *Halla*, aktuatory, jak również silniki oraz wiele innych [167].

7.2 Pętla histerezy

Rozważmy nienamagnesowany materiał ferromagnetyczny. Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego (H) zachodzi proces magnesowania, a więc rośnie wewnętrzna indukcja magnetyczna i magnetyzacja (M). Wzrost magnetyzacji w funkcji natężenia pola (H) opisuje tzw. krzywa pierwotnego magnesowania, oznaczona na rys. 8 linią kropkowaną. Wraz ze wzrostem pola magnetycznego magnetyzacja stabilizuje się, osiągając wartość maksymalną, zwaną magnetyzacją nasycenia (M_s). Po osiągnięciu stanu nasycenia, gdy pole zewnętrzne jest zmniejszane, magnetyzacja nie powraca dokładnie po tej samej krzywej pierwotnego magnesowania, lecz przyjmuje wyższe wartości (Rys. 8). Wyłączenie pola magnetycznego po osiągnięciu nasycenia pozostawia w materiale pewną pozostałą magnetyzację, zwaną remanencją (M_R). Przy zwiększaniu natężenia pola w kierunku przeciwnym do pierwotnego, magnetyzacja spada do zera przy określonym natężeniu pola, zwanym polem koercji (H_c). Kontynuacja wzrostu natężenia pola w przeciwnym kierunku prowadzi do ponownego nasycenia magnetyzacji, ale w kierunku przeciwnym. Krzywa opisująca pełny cykl magnesowania i odmagiesowania materiału tworzy tzw. **pętlę histerezy** (Rysunek 7) [171]. Analiza tej pętli pozwala określić podstawowe parametry magnetyczne ferromagnetyków.



Rys. 7 Pętla histerezy ze wskazaniem jej parametrów [116]

8. WPŁYW WYSELEKCJONOWANYCH PIERWIASTKÓW STOPOWYCH NA ZACHOWANIE SIĘ STOPU

8.1. Wpływ żelaza

Żelazo, będące jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków, stanowi około 5% skorupy ziemskiej. Mimo interesujących właściwości fizycznych, czyste żelazo rzadko znajduje praktyczne zastosowanie. Wynika to przede wszystkim z jego relatywnie wysokiej przewodności elektrycznej, która ogranicza jego użycie w układach prądu zmiennego. Ponadto czyste żelazo cechuje się niezadowalającymi właściwościami mechanicznymi przy jednocześnie wysokich kosztach produkcji.

W odpowiedzi na te ograniczenia zaczęto stosować niskokosztowe stale niskowęglowe, w których zawartość węgla nie przekracza 0,1% objętości. Materiały te znalazły zastosowanie w małych maszynach elektrycznych, gdzie wydajność nie była krytycznym parametrem. Warto zauważyć, że wspomniane stale, często w połączeniu ze stalami zawierającymi krzem, stanowią nawet do 80% grupy materiałów magnetycznie miękkich. W zakresie częstotliwości 50 – 60 Hz właściwości magnetyczne niskowęglowych stali okazują się w pełni wystarczające. Dla rdzeni elektromagnesów prądu stałego stosuje się natomiast czyste żelazo lub stale niepoddane wygrzewaniu, co umożliwia osiągnięcie wysokiej przenikalności przy przystępnej cenie i stanowi

kompromis między wydajnością urządzeń elektrycznych a wymaganiami eksploatacyjnymi.

Stopy żelaza charakteryzuje szeroka możliwość modyfikacji właściwości poprzez obróbkę cieplną. Zmiana temperatury powoduje przejścia między odmianami alotropowymi żelaza, co wpływa na jego właściwości magnetyczne. Temperaturę *Curie* żelaza przyjmuje się na poziomie 770°C – powyżej niej żelazo staje się paramagnetykiem, poniżej – ferromagnetykiem.

Zaobserwowano silny związek między udziałem żelaza w stopach magnetycznie miękkich a oczekiwanymi i uzyskiwanymi właściwościami. W amorficznych stopach hartowanych przy wysokiej zawartości *Fe* mogą powstawać niejednorodne zarodki nanokrystalizacji $\alpha\text{-Fe}$, które w trakcie wygrzewania rosną. Zgodnie z modelem anizotropii *Herzera* prowadzi to do gwałtownego wzrostu koercji (H_c). W masywnych stopach amorficznych wzrost stężenia *Fe* zwiększa magnetyzację nasycenia, a w stopach nanokrystalicznych – gęstość strumienia magnetycznego nasycenia (B_s). Warto jednak zauważyć, że dodatek pierwiastków metalicznych, takich jak *Nb*, *Zr* czy *Cr*, obniża wartość magnetyzacji nasycenia, jednocześnie podnosząc koszt produkcji stopu.

Magnetycznie miękkie materiały na bazie żelaza wytwarzane w laboratoriach z pierwiastków wysokiej czystości są kosztowne, co ogranicza ich zastosowanie komercyjne. Dlatego badacze poszukują rozwiązań z użyciem surowców nieoczyszczonych, jednocześnie badając wpływ wysokiej próżni podczas produkcji. Doświadczenia pokazują, że czystość żelaza i innych składników stopu istotnie wpływa na właściwości magnetyczne – stopy wytwarzane taniej, o niższej czystości, wykazują wyższe wartości koercji, co jest bezpośrednio związane z obecnością zanieczyszczeń.

8.2. Wpływ krzemu

Krzem zwiększa zdolność stopów do zeszklenia oraz pozytywnie wpływa na ich właściwości magnetyczne w wysokich temperaturach, choć jednocześnie obniża wartość magnetyzacji nasycenia. Już na początku XX wieku, w 1900 roku, *Barrett*, *Brown* i *Hadfield* wykazali, że dodatek zaledwie 2% krzemu do tradycyjnej stali magnetycznej znacząco podnosi przenikalność i jednocześnie zmniejsza straty magnetyczne. W stopach opartych na żelazie, które naturalnie wykazują mniejszą zdolność do zeszklenia niż

systemy nieżelazne oparte na magnezie, cyrkonie czy palladzie, dodatek krzemu odgrywa szczególnie istotną rolę, zwłaszcza gdy celem jest otrzymanie masywnego stopu amorficznego podatnego na proces nanokrystalizacji. Właściwości krzemu w stopach żelaznych wykazują pewne podobieństwo do boru. Jednak jego zdolność do poprawy zeszklenia jest około pięciokrotnie mniejsza niż boru. Zawartość krzemu wpływa także na obniżenie magnetostrykcji, definiowanej jako zmiana rozmiaru materiału ferromagnetycznego podczas magnetyzacji. Wartość magnetostrykcji jest szczególnie wrażliwa na obecność krzemu w nanokrystalitach $\alpha\text{-Fe}$, podczas gdy jego udział w fazie amorficznej pozostaje niemal bez znaczenia. Krzem jest bowiem wypierany z fazy amorficznej i odkłada się w fazie pierwotnej. Dodatek krzemu przyczynia się również do zwiększenia stabilności termicznej materiału nanokrystalicznego, przesuwając szczyt pierwotnej krystalizacji ku wyższym temperaturom. Ponadto wpływa na wartość przenikalności magnetycznej i podnosi temperaturę *Curie*, co czyni go cennym składnikiem stopów żelaza o zastosowaniach magnetycznych.

8.3. Wpływ boru

Bor znacząco poprawia zdolność stopów do zeszklenia, ogranicza wielkość ziarna, zwiększa różnice wielkości atomowej w układzie wielokomponentowym oraz wzmacnia stabilność fazy amorficznej. Jego obecność wiąże się jednak ze zmniejszeniem objętości fazy $\alpha\text{-Fe}$ i obniżeniem wartości magnetyzacji nasycenia. Zdolność do zeszklenia stopów zawierających bor jest nawet pięciokrotnie wyższa niż w przypadku stopów, w których zastosowano cyrkon. Typowe przykłady to układy Fe-Si-B-P-C oraz Fe-Si-B-P-Cu , charakteryzujące się wysoką zdolnością do uzyskania masywnych struktur amorficznych. Ze względu na ryzyko tworzenia się związku Fe-B , który ogranicza bezpieczną przestrzeń między pierwotnym a wtórnym szczytem krystalizacji, zawartość boru w stopie nie powinna przekraczać 10% objętości. Podczas wygrzewania amorficznych stopów żelaza bor jest wypierany z fazy $\alpha\text{-Fe}$ i odkłada się w macierzy amorficznej. W stopach o zawartości boru nieprzekraczającej 10% może wystąpić wytrącanie Fe-B , prowadzące do magnetycznego utwardzenia i ograniczenia rotacji domen, co wynika z dużych cząstek Fe-B (50 – 100 nm) oraz ich wysokiej magneto-krystalicznej anizotropii.

8.4. Wpływ cyrkonu

Cyrkon, chemicznie podobny do hafnu, charakteryzuje się zbliżonymi właściwościami mechanicznymi i korozyjnymi. Pojedynczo wykazuje paramagnetyzm i sprawdza się w wysokich temperaturach powyżej 900°C . Cyrkon zwiększa zdolność stopu do zeszklenia, ujednolica strukturę i kontroluje rozmiar ziarna. Jego obecność poprawia przenikalność magnetyczną, obniża koercję i zmniejsza straty na rdzeniu, choć może nieznacznie obniżać magnetyzację nasycenia. Aby uzyskać optymalne właściwości magnetycznie miękkie, zawartość żelaza powinna wynosić co najmniej 85%, a udział cyrkonu powinien zapewnić średnicę ziarna nie większą niż 20 nm . Podczas wygrzewania cyrkon jest wypierany z fazy $\alpha\text{-Fe}$ i gromadzony w macierzy amorficznej, stabilizując ją i ograniczając dalszy wzrost fazy $\alpha\text{-Fe}$. Wadą cyrkonu jest jego wysoka reaktywność z tlenem, co wymaga odlewania w atmosferze ochronnej. Przy odpowiednim udziale cyrkonu stop osiąga wysoką wytrzymałość na rozciąganie, twardość, odporność na pękanie, naprężenia i korozję.

8.5. Wpływ kobaltu

Kobalt poprawia właściwości magnetyczne stopów w wysokich temperaturach i spowalnia wytrącanie się fazy Fe_2B . Pojedynczo wykazuje ferromagnetyzm i srebrzystą barwę, a stopy oparte na jego osnowie mogą pracować powyżej 700°C . Główne ograniczenia to wysoki koszt oraz obniżenie magnetyzacji nasycenia w temperaturze pokojowej.

W stopach amorficznych i nanokrystalicznych z kobaltem przenikalność magnetyczna jest niższa w niskich temperaturach, osiągając maksimum w temperaturze *Curie*. Udział kobaltu rzędu 35–40% w stopach *FINEMET* i *NANOPER*M pozwala osiągnąć najwyższą magnetyzację nasycenia. Ze względu na koszt, kobalt stosuje się głównie tam, gdzie wymagana jest stabilność w wysokiej temperaturze. Stopy te znajdują zastosowanie w turbinach, reaktorach jądrowych, maszynach oraz w protetyce medycznej.

8.6. Wpływ hafnu

Hafn, odkryty w 1922 roku, ma podobną strukturę sieci krystalicznej i niemal identyczny promień atomowy jak cyrkon. Zawsze występuje w minerałach zawierających Zr, a w stopach żelaza stanowi srebrzysty, miękki i ciągliwy dodatek. Hafn jest szczególnie istotny w produkcji taśm amorficznych i w procesach obróbki cieplnej, gdzie zwiększa zdolność stopu do zeszklenia i stabilizuje regiony fazy amorficznej powstające podczas częściowej krystalizacji. Zastępowanie Hf przez Y zwiększa wartości magnetyzacji nasycenia, natomiast brak hafnu prowadzi do destabilizacji fazy amorficznej. Hafn znajduje zastosowanie głównie w stopach używanych do wyrobu termoodpornych części reaktorów, poprawiając stabilność strukturalną i właściwości magnetyczne materiału.

II. BADANIA WŁASNE

II.a. TEZY I CELE PRACY

Na kanwie prowadzonych badań wraz z uwzględnieniem stanu wiedzy wyłaniającego się z przeglądu literatury sformułowane zostały tezy oraz cel pracy.

1. Wykorzystując metodę szybkiego chłodzenia możliwe będzie wytworzenie klasycznych stopów amorficznych.
2. Odpowiednio zaprojektowany proces obróbki termicznej nieznacznie poniżej temperatury krystalizacji umożliwi uzyskanie stopów z zachowaniem struktury amorficznej.
3. Stopy odprężone będą charakteryzowały się lepszymi właściwościami magnetycznymi tzn. magnetycznie miękkimi.
4. W wyniku obróbki termicznej ewentualnie występujące ziarna nanokrystaliczne nie będą przekraczały 30 nm .

Celem pracy jest wytworzenie przy użyciu metody jednokierunkowego chodzenia na miedzianym wirującym walcu próbek stopów na bazie żelaza o wytypowanym składzie chemicznym $Fe_{65}Co_{11}Zr_2Hf_2B_{20}$, $Fe_{65}Co_{10.75}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0.25}$, $Fe_{65}Co_{10.50}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0.50}$, $Fe_{65}Co_{10.25}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0.75}$, $Fe_{65}Co_{10}Zr_2Hf_2B_{20}Si_1$, $Fe_{65}Co_{9.75}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1.25}$, $Fe_{65}Co_{9.5}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1.5}$. Celem jest również zaprojektowanie procesu obróbki termicznej w taki sposób, aby po jego przeprowadzeniu zmienić właściwości magnetyczne badanych stopów.

Cel pracy wraz z udowodnieniem założonych tez możliwy był do osiągnięcia poprzez przeprowadzenie następujących badań:

- a) struktury: XRD , SEM ,
- b) właściwości magnetycznych: magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury, VSM , podejścia do ferromagnetycznego nasycenia.

Badania umożliwiające porównanie właściwości wykonano dla próbek wytypowanych stopów w stanie po wytworzeniu metodą szybkiego chłodzenia oraz w stanie po wygrzewaniu przeprowadzonym w oparciu o pozyskane dane badawcze.

II.b. METODYKA BADAŃ

8. Materiał badań

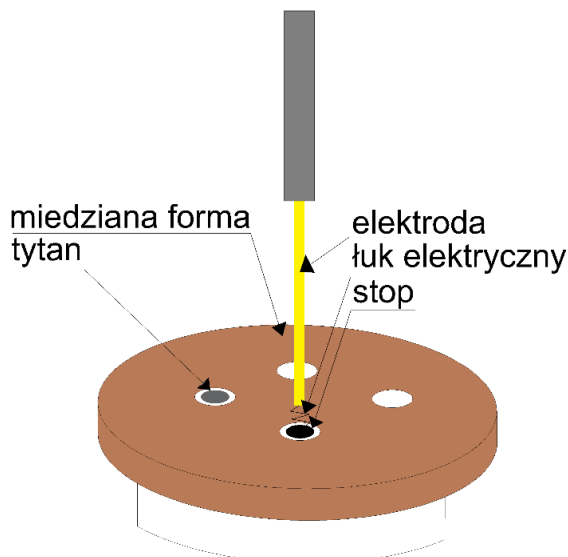
W ramach niniejszej pracy przygotowano i szczegółowo przebadano zestaw stopów na bazie żelaza o składzie $Fe_{65}Co_{11-x}Zr_2Hf_2B_{20}Si_x$, gdzie x przyjmowało wartości $0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25$ oraz $1,50$. Badane materiały miały postać cienkich taśm o szerokości 3 mm i grubości około $30\text{ }\mu\text{m}$. Dla tego typu próbek w stanie po procesie odlewania oraz po procesie wygrzewania przeprowadzono badania właściwości magnetycznych i struktury.

Stopy te powstały w Katedrze Fizyki Politechniki Częstochowskiej przy użyciu aparatury opracowanej i wykonanej przez doświadczony zespół pracowników uczelni. Kluczowym elementem produkcji było szybkie chłodzenie na wirującym miedzianym walcu – metoda pozwalająca uzyskać wyjątkowo cienkie i jednorodne taśmy. Cały proces odbywał się w komorze w atmosferze ochronnego argonu o wysokiej czystości (5,0), co gwarantowało minimalizację niepożądanych zanieczyszczeń.

Do przygotowania materiałów wykorzystano pierwiastki o wysokiej czystości: $Fe-99,98\%$, $Co-99,99\%$, $Zr-99,9\%$, $Hf-99,9\%$, $B-99,5\%$, co pozwoliło stworzyć modele stopów o powtarzalnych właściwościach i zapewniło solidną podstawę do dalszych badań nad wpływem modyfikacji składu na strukturę i parametry magnetyczne.

Przed przystąpieniem do pierwszego etapu produkcji starannie odważono wszystkie składniki stopu. Ważenie odbywało się na precyzyjnej wadze laboratoryjnej *RADWAG AS 110.R2*, z dokładnością odczytu $0,1\text{ mg}$. Bezpośrednio po odważeniu pierwiastki umieszczano na miedzianej płycie i natychmiast przenoszono do komory próżniowej pieca łukowego, co zapewniało minimalizację kontaktu z atmosferą i ograniczenie zanieczyszczeń. W pierwszym kroku przygotowano polikrystaliczne wlewki stopu przy użyciu pieca łukowego (schemat wnętrza pieca przedstawiono na *Rysunek 8*). Każdy wlewek topiono co najmniej czterokrotnie, a przed każdym kolejnym przetopieniem obracano go, by uzyskać jednorodną strukturę. Dodatkowo, pomiędzy kolejnymi topieniami nadtapiano tytanowy getter, którego zadaniem było wychwycenie

ewentualnych pozostałych zanieczyszczeń w komorze. Wszystkie wlewki powstawały w identycznych warunkach, które zestawiono w **Tabeli 1**.

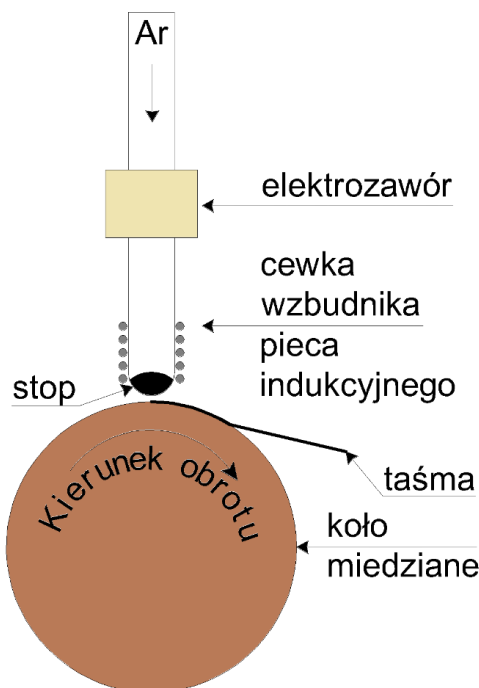


Rys. 8 Schemat wnętrza pieca łukowego (opracowanie własne)

Tabela 1 Wykaz parametrów zastosowanych podczas wytwarzania polikrystalicznych wlewków

Opis parametru	Wartość parametru
Temperatura formy	294 [K]
Wartość prądu do topienia łukowego	180-380 [A]
Ciśnienie atmosfery ochronnej gazu obojętnego	$7,5 \cdot 10^2$ [hPa]
Próżnia w komorze roboczej	$5 \cdot 10^{-3}$ [hPa]

Kolejnym etapem było wytwarzanie taśm amorficznych, schemat tego procesu przedstawiono na rys 9. Polikrystaliczny wlewek umieszczano wewnątrz kwarcowej kapilary, wyposażonej w elektrozawór. Elektrozawór otwierał się w momencie, gdy stop osiągał stan płynny w piecu indukcyjnym średnich mocy. Ciśnienie argonu wypychało stop na powierzchnię wirującego miedzianego walca, gdzie następowało jego szybkie schłodzenie, prowadzące do powstania cienkiej, jednorodnej taśmy. Parametry stosowane w tym procesie przedstawiono w **Tabeli 2**.



Rys. 9 Schemat wytwarzania taśmy amorficznej (opracowanie własne)

Tabela 2 Wykaz parametrów zastosowanych podczas wytwarzania amorficznych taśm
z wykorzystaniem metody wtłaczania

Opis parametru	Wartość parametru
Prędkość liniowa walca miedzianego	~ 30 [m/s]
Ciśnienie wypychającego stop argonu	$1 \cdot 10^3$ [hPa]
Ciśnienie atmosfery ochronnej gazu obojętnego	$7,5 \cdot 10^2$ [hPa]
Próżnia w komorze roboczej	$5 \cdot 10^{-3}$ [hPa]

9. METODY BADAWCZE

9.1. Techniki wykorzystane do badania mikrostruktury

▪ Określenie struktury za pomocą techniki x-ray

Struktura próbek została określona za pomocą urządzenia – dyfraktrometru rentgenowskiego firmy *Bruker* model *D8 Advance*. Urządzenie to wyposażone jest w lampę rentgenowską *CuK α* , gdzie długość fali wynosi $\lambda = 1,54056$ Å. Pomiary przeprowadzone były w zakresie kąta 2θ od 30° do 100° , a krok wynosił $0,02^\circ$.

▪ **Określenie struktury za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej**

Obrazy struktury próbek wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego *SUPRA*TM 35 (producent *Carl Zeiss AG*) z emisją polową wyposażonego w kolumnę elektrono-optyczną *GEMINI*[®] oraz detektor *EDS* umożliwiający analizę składu chemicznego.

9.2. Techniki wykorzystane do badania właściwości magnetycznych

▪ **Określenie temperatury *Curie* za pomocą wagi magnetycznej Faradaya**

W celu określenia temperatury *Curie* wykorzystano wagę magnetyczną Faradaya wyposażoną w układ regulujący nagrzewanie proporcjonalno-całkująco-różniczkujący „*THERMOS*” połączony z kartą pomiarową komputera wyposażonego w program rejestrujący dane. Próbkę umieszczano w platynowym koszyczku, a zmniejszenie ryzyka przemieszczenia badanego obiektu następowało poprzez blokadę wykonaną z niemagnetycznej folii aluminiowej. Wszystkie próbki badano przy wartości indukcji jednorodnego pola magnetycznego $0,7\text{ T}$, stałym zadaniem przyroście temperatury 10 K/min oraz wartościach granicznych temperatury wykreślenia krzywych termomagnetycznych określonych jako 300 K (dolna) i 850 K (górna). Temperatura *Curie* (T_C) badanego materiału została ustalona za pomocą zależności [159]:

$$(\mu_0 M_S)^{\frac{1}{\beta}} = (\mu_0 M_0)^{\frac{1}{\beta}} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \quad (21),$$

gdzie:

$\mu_0 M_0$ – magnetyczna polaryzacja nasycenia, gdy $T=0\text{ K}$,

T_C – temperatura *Curie*,

β – zgodnie z założeniami *Heisenberga* to krytyczny wykładnik dla ferromagnetyka przyjmujący wartość $0,36$ [193].

- **Określenie statycznych pętli histerezy magnetycznej wraz z wyznaczeniem podejścia do ferromagnetycznego nasycenia za pomocą magnetometru wibracyjnego**

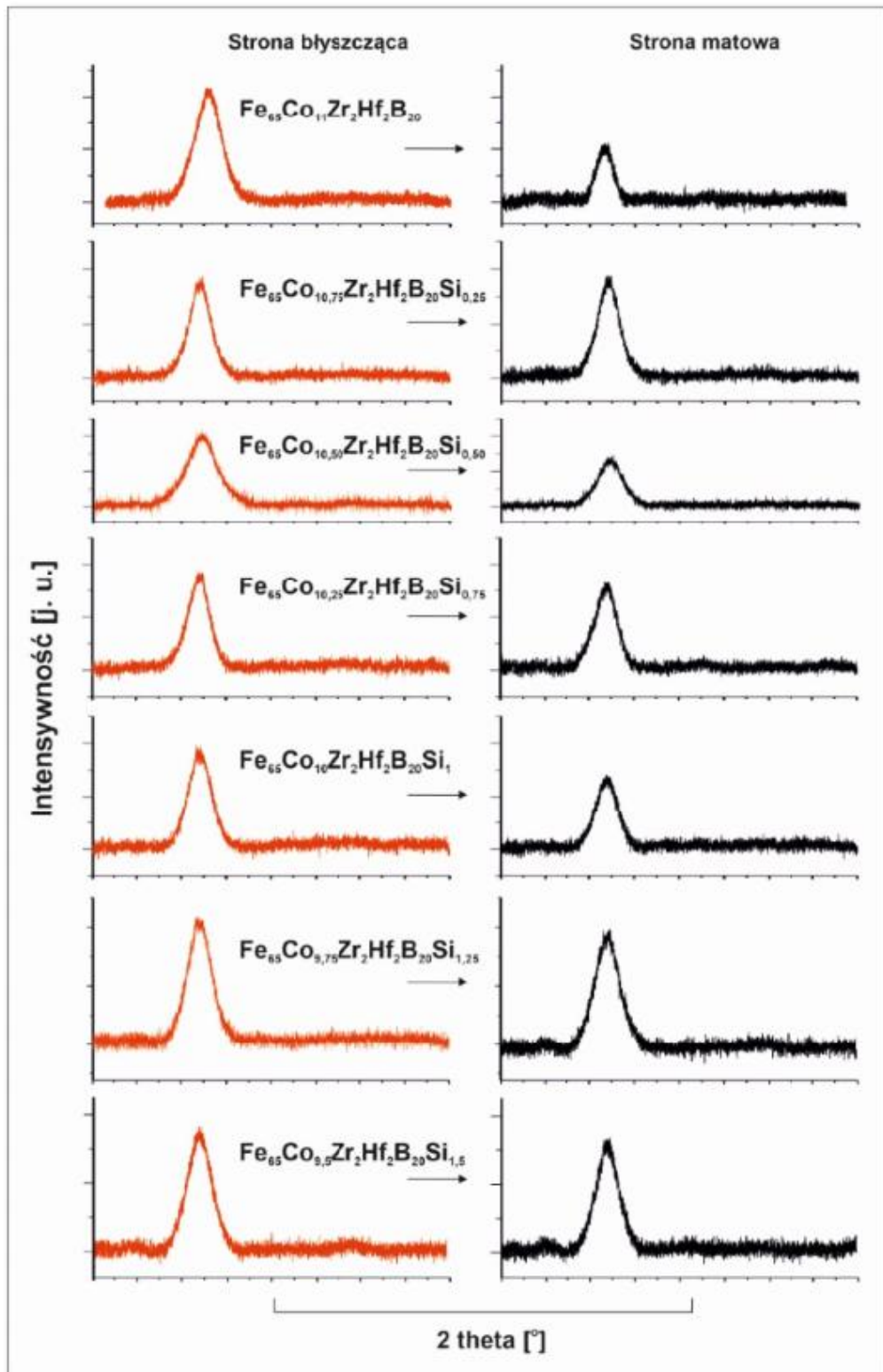
Pętla histerezy magnetycznej oraz krzywą pierwotnego magnesowania wyznaczono wykorzystując magnetometr wibracyjny *LakeShore VSM 7307* wraz z oprogramowaniem *IDEAS™ VSM Software*. Zakres pola magnetycznego dla badanego materiału ustalono w zakresie 2 T. Wykreślone oprogramowaniem urządzenia krzywe poddano analizie, w następstwie której wyznaczone zostało pole koercji (H_c) wraz z magnetyzacją nasycenia ($\mu_0 M_s$). Analizę defektów strukturalnych mających wpływ na przebieg procesu magnesowania w obszarze wysokich pól magnetycznych przeprowadzono wykorzystując podejście do ferromagnetycznego nasycenia bazując na teorii *H. Kronmüllera* (podrozdział 6.1; 6.2).

10. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

10.1. Badania struktury wytworzonych stopów w stanie po zestaleniu przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)

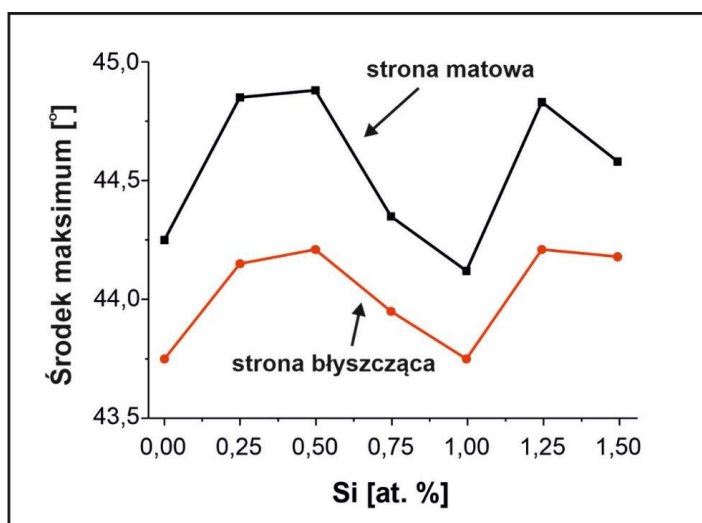
Próbki do badań wytworzono przy użyciu metody jednokierunkowego chłodzenia ciekłego stopu na miedzianym wirującym walcu. Parametry procesu były takie same dla wszystkich próbek. Materiał po wytworzeniu był grubości około 30 μm i charakteryzowały go dwie płaszczyzny: zewnętrzna i wewnętrzna. Zewnętrzna to górna powierzchnia taśmy a wewnętrzna to ta, która jest bezpośrednio schładzana przez miedziane obracające się koło. Należy zakładać, że przy tak małej grubości taśmy jej struktura: struktura materiału i struktura magnetyczna są takie same. Z badań organoleptycznych wynika, że wytworzona taśma dla każdego ze stopów wygląda inaczej od strony zewnętrznej i wewnętrznej. W celu weryfikacji struktury materiału przeprowadzono badania rentgenowskie dla obu stron taśmy. W literaturze odnoszącej się do tematyki nanokompozytów na bazie żelaza autorstwa *Dragica M. Minić, Vladimir A. Blagojević i Dušan M. Minić* opisano dwie strony taśmy z wyróżnieniem jako matową i błyszczącą. Według tego źródła strona matowa to ta, która znajduje się od strony

miedzianego koła w czasie zestalania a błyszcząca jest stale wystawiona od strony atmosfery. W procesie wytwarzania materiału badawczego było stosowane $0,3 \text{ atm}$ argonu. W tym samym opracowaniu wykazano też, że obie strony taśmy mogą dawać różne obrazy dyfrakcyjne, co jest wynikiem procesu produkcyjnego i jednostronnego gwałtownego chłodzenia, które dla tej metody produkcyjnej wynosi 10^6 K/s [193]. Na rysunku 10 przedstawiono obrazy dyfrakcji promieni rentgenowskich uzyskanych z dwóch stron taśmy badanych stopów. Przedstawione obrazy dyfrakcji promieni Roentgena są podobne, różnią się jedynie intensywnością i nieznacznie szerokością maksimum. Kształt opisywanych dyfraktometrów rentgenowskich jest typowy jak dla materiałów o strukturze amorficznej, można na nich wyróżnić szerokie rozmyte maksimum i niezależne tło o niskiej intensywności. Zmiany w intensywności oraz szerokości maksimum są związane najprawdopodobniej z odmienną gęstością atomową powierzchni powstałej od strony walca a powierzchnią od atmosfery. Sam kształt maksimum zwany również amorficznym halo powstaje w wyniku braku daleko zasięgowego oddziaływania atomów i periodyczności ich ułożenia. Dla materiałów krystalicznych mamy dobrze opisane sieci krystaliczne, dla których promienie rentgenowskie zachowują się zgodnie z prawem *Bragga* i ulegają ugięciu przypisanemu dla konkretnego ułożenia atomów w sieci krystalicznej. W przypadku materiałów amorficznych ułożenie atomów określane jest jako blisko zasięgowe co w konsekwencji wymusza brak periodyczności układu i translacji kątowych. Dlatego też dyfrakcja na materiale amorficznym nie daje wyraźnego sygnału, bo uginające się promienie rentgenowskie są rozpraszane na lokalnie uporządkowanych atomach. Kształt maksimum amorficznego może dostarczyć informację o zmieniającym się porządku ułożeniu atomów. Zwązanie się amorficznego halo świadczy o coraz większym uporządkowaniu atomów i początku tworzenia się zarodków faz krystalicznych. Same położenie maksimum przy wykorzystywanej lampie rentgenowskiej $\text{CuK}\alpha$ daje informację, że analizowane próbki są materiałami na osnowie żelaza, kobaltu i boru.



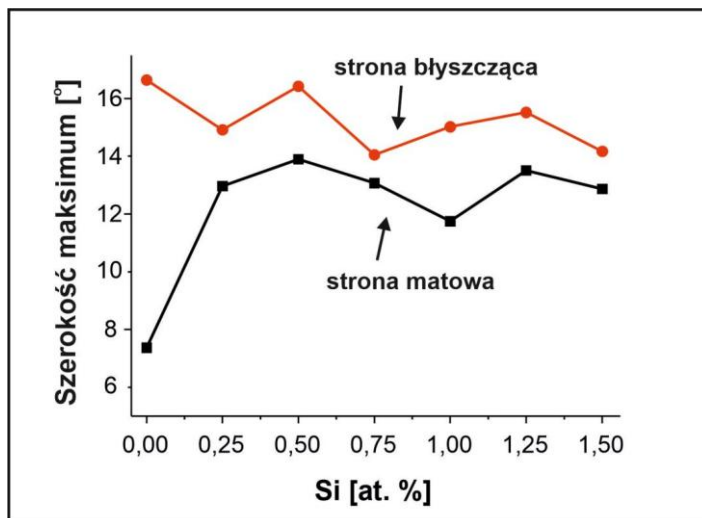
Rys. 10 Obrazy dyfrakcji promieni rentgenowskich uzyskanych z dwóch stron taśmy badanych stopów

Dla badanych próbek od strony błyszczącej tj. ze swobodnym kontaktem z atmosferą w jakiej wytwarzano taśmy zaobserwowano większą intensywność amorficznego halo, co jest zgodne z literaturą [194]. Z analizy przeprowadzonej dla dyfraktogramów rentgenowskich określono położenie środka maksimum amorficznego. Na podstawie tej informacji można wskazać, która strona taśmy była poddana badaniom przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego (*Rysunek 11*).



Rys. 11 Maksimum amorficznego halo w zależności od zmiany *Si* w badanych stopach z uwzględnieniem strony badanej taśmy

Wartości przedstawione na diagramie dla badanej strony błyszczącej (czerwone punkty) są w niższych kątach 2θ niż te dla strony matowej (czarne punkty). Na podstawie analizy tych danych można stwierdzić, że zmniejszona szybkość chłodzenia dla strony błyszczącej (do około 10^5 K/s) ma wpływ na zmianę ułożenia atomów stopu, co objawia się subtelnymi zmianami w obrazach dyfrakcji promieni *Roentgena*. Również szerokość maksimum może być informacją, na podstawie której możemy też określić stronę badanej taśmy. Należy przypuszczać, że dla wolniejszego chłodzenia szerokość amorficznego halo powinna być większa. Na *Rysunku 12* zamieszczono dane określające szerokość maksimum amorficznego, które zostały uzyskane na podstawie analizy numerycznej dyfraktogramów rentgenowskich w stosunku do zawartości *Si* w badanych stopach.



Rys. 12 Zmiana szerokości amorficznego halo amorficznego dla obu stron taśmy w zależności od zawartości Si w badanych stopach.

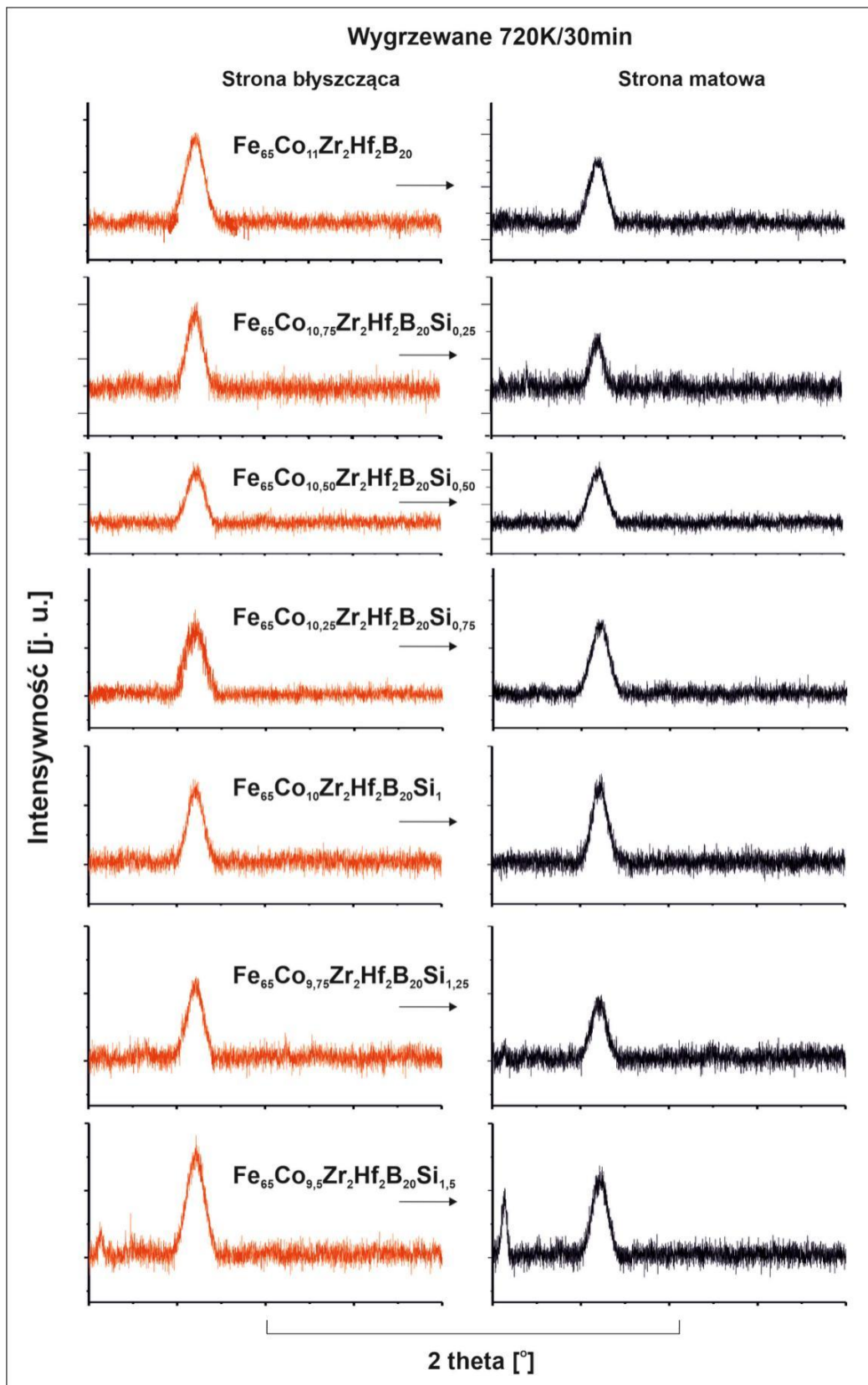
Zamieszczone na rysunku 12 dane w rozróżnieniu na stronę taśmy dla badanych próbek w postaci taśm i od zawartości Si w stopie potwierdzają, że założenie o zmianie szerokości amorficznego halo w zależności od szybkości chłodzenia jest słuszne. Dla strony taśmy, która miała mniejszą szybkość chłodzenia szerokość amorficznego halo była większa.

10.2. Analiza struktury stopów w stanie po procesie wygrzewania izotermicznego w temperaturze 720K przez 30 min przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)

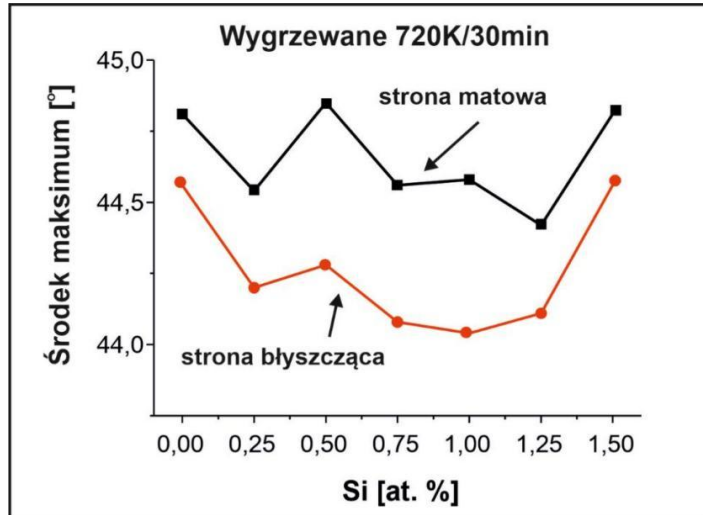
Badania rentgenowskie wykonane dla próbek po izotermicznym wygrzewaniu w temperaturze 720K i czasie 30 min miały na celu zobrazowanie wpływu zaprojektowanego procesu obróbki termicznej na strukturę badanych stopów w postaci taśm. Chodzenie próbek wykonano w róże próżniowej w temperaturze pokojowej. Wszystkie obrazy dyfrakcji promieni *Roentgena* uzyskane dla takich samych parametrów jak dla próbek w stanie po zestaleniu. Próbki naświetlano z obydwu stron, tj. strony matowej i błyszczącej. W przypadku pierwszych czterech badanych próbek, tj. z zawartością 0; 0,25; 0,5; 1% atomowo krzemu nie zaobserwowano znaczących na dyfraktogramach dyfrakcyjnych w odniesieniu do próbek referencyjnych oznaczonych jako próbki w stanie po wytworzeniu. Wspomniane obrazy dyfrakcji promieni *Roentgena*

nadal charakteryzowały się szerokim rozmytym halo odpowiadającym materiałom wykazującym strukturę bezpostaciową. W zakresie składu chemicznego od 0 do 1% atomowo krzemu nie można wyróżnić żadnego wąskiego maksimum odpowiadającego za obecność uporządkowania dalekiego zasięgu, co sugeruje, że dostarczona energia cieplna była niewystarczająca do reorganizacji pozycji atomów w analizowanym zakresie składu chemicznego. Na widmie dyfrakcyjnym uzyskanym dla próbki z zawartością krzemu 1,25% atomowo zaobserwowano w zakresie kąta dwa theta $22,4 - 22,6^\circ$ wąskie maksimum, które ze względu na swoją intensywność można opisać jako tworzące się źródła krystalizacji. Zarodki krystaliczne z których w dalszym etapie powinny powstawać ziarna krystaliczne są zaczątkiem zmian struktury prowadzącym do lokalnego wzrostu uporządkowania w ułożeniu atomów. Zgodnie z mechanizmem krystalizacji materiałów amorficznych należało by się spodziewać, że wzrost zawartości metaloidu jakim jest krzem powinien mieć wpływ na wzrost udziału fazy krystalicznej w matrycy amorficznej, co objawia się w obrazie dyfrakcyjnym wyraźnym wąskim pikiem pochodzącym od dyfrakcji na płaszczyznach od danej sieci krystalicznej. Dokładnie taki efekt obserwowano dla badanych stopów, wzrost zawartości krzemu do wartości 1,5% atomowo najprawdopodobniej spowodował zwiększenie się ilości i wielkości lokalnych centrów uporządkowania atomowego. Dla próbki stopu z 1,5% atomowo krzemu występuje dobrze wykształcony pik odpowiadający położeniem temu jaki obserwowano dla próbki stopu z zawartością 1,25% atomowo krzemu, co potwierdza słuszność rozumowania i dobrze zaprojektowaną rodzinę stopów oraz proces izotermicznego wygrzewania. Obserwowany pik występuje dla kąta dwa theta $22,83^\circ$ i w przypadku użycia lampy $CuK\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$) odpowiada on odległości między płaszczyznami $3,89 \text{ \AA}$ ($d = \lambda / 2 \sin(\theta) \approx 3,89 \text{ \AA}$), opisującej uporządkowanie średniego zasięgu. Obecność takiego wąskiego maksimum w stopach $FeCoXYBSi$ jest typowa i najczęściej związana jest z utworzeniem się w czasie wygrzewania tlenkiem. Zjawisko to można potwierdzić w wyniku analizy intensywności pików w zależności od strony taśmy. Dla strony matowej pik powinien być o wyższej intensywności niż dla strony błyszczącej. Powodem tego jest większa chropowatość strony matowej dla której znacznie łatwiej zachodzi dyfuzja tlenu. Zwiększanie ilości Si w stopie sprzyja jej segregacji do granicy klastrów. Zjawisko to można potwierdzić właśnie w wyniku obserwacji dyfraktogramów rentgenowskich uzyskanych dla powierzchni taśmy o różnej chropowatości (strona od miedzianego obracającego się koła oraz od atmosfery roboczej). Na rysunku 13 zamieszczono

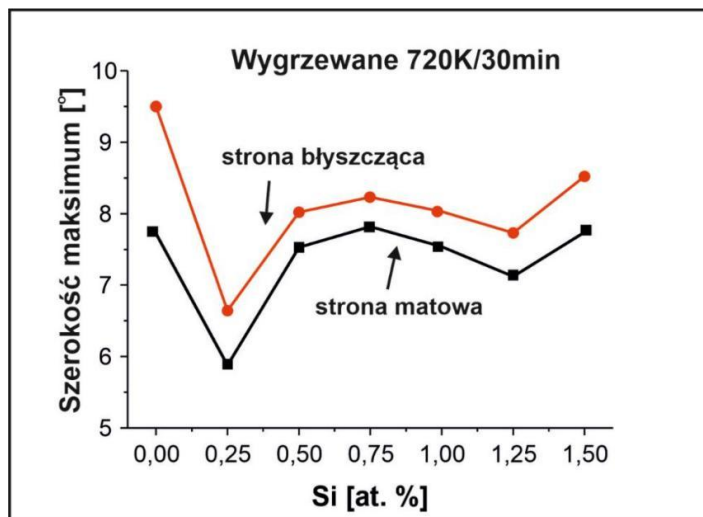
dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane dla próbek po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze $720K$ przez $30\ min$. Podobnie jak dla stopów po zestaleniu wykonano analizę amorficznego halo, tj. szerokości halo oraz położenia jego maksimum w zależności od strony pomiaru. Na rysunku 14 przedstawiono dane z analizy dyfraktogramów rentgenowskich dotyczące szczytu szerokości maksimum amorficznego. W rozróżnieniu na powierzchnię badaną można stwierdzić, że dla strony matowej maksimum amorficznego halo przesunęło się w kierunku wyższych kątów wraz ze wzrostem zawartości krzemu, różnice wynoszą $+0,2\ do\ 1,06^\circ$. Wskazuje to jednoznacznie na zmianę odległości między atomami pod wpływem relaksacji struktury prowadzącej do formowania się układów zbliżonych do tych opisujących układy krystalograficzne. Dla drugiej strony badanych próbek tj. strony błyszczącej zmiana jest nieznaczna. Należy wskazać, że według [195] ścieśnianie sieci atomowej po procesie wygrzewania jest typowe dla stopów wykazujących strukturę amorficzną. Na rysunku 15 przedstawiono zmianę szerokości amorficznego halo dla obu stron taśmy w zależności od zawartości Si w badanych stopach w stanie po izotermicznym wygrzewaniu w temperaturze $720K$ przez $30\ min$.



Rys. 13 Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane dla próbek po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K przez 30 min



Rys. 14 Maksimum amorficznego halo w zależności od zmiany *Si* w badanych stopach z uwzględnieniem strony badanej taśmy dla próbek w stanie po izotermicznym wygrzewaniu w temperaturze 720K przez 30 min



Rys. 15 Zmiana szerokości halo amorficznego dla obu stron taśmy w zależności od zawartości *Si* w badanych stopach w stanie po izotermicznym wygrzewaniu w temperaturze 720K przez 30 min

Największą różnicę w szerokości maksimum dla próbek w stanie po izotermicznym wygrzewaniu w temperaturze 720K przez 30 min można zaobserwować dla próbki bez dodatku *Si*. Znacznie większa szerokość amorficznego halo występowała dla strony błyszczącej. Po wprowadzeniu do stopu 0,25% at. *Si* nastąpiło znaczne zmniejszenie szerokości maksimum amorficznego halo. Należy stwierdzić, że dodanie do stopów krzemu i dobrze zaprojektowany proces wygrzewania prowadzi do stabilizacji struktury i jej względnej homogenizacji. Dobra stabilizacja parametrów występuje dla

trzech stopów z zawartością Si wynoszącą: $0,25\% \text{ at.}$, $0,50\% \text{ at.}$, $0,75\% \text{ at.}$. Dla pozostałych trzech stopów z zawartością Si na poziomie: $1,0\% \text{ at.}$, $1,25\% \text{ at.}$, $1,5\% \text{ at.}$ obserwuje się nieznaczną zmianę i zwiększającą się różnicę pomiędzy szerokościami maksimum. Może to oznaczać, że różnice pomiędzy stroną matową i błyszczącą zaczynają się zwiększać, co należy rozpatrywać w ujęciu struktury stopu i powstających maksimach świadczących o powstawaniu w badanych próbkach układów uprzywilejowanych energetycznie i tworzących fazy krystaliczne.

Podsumowanie

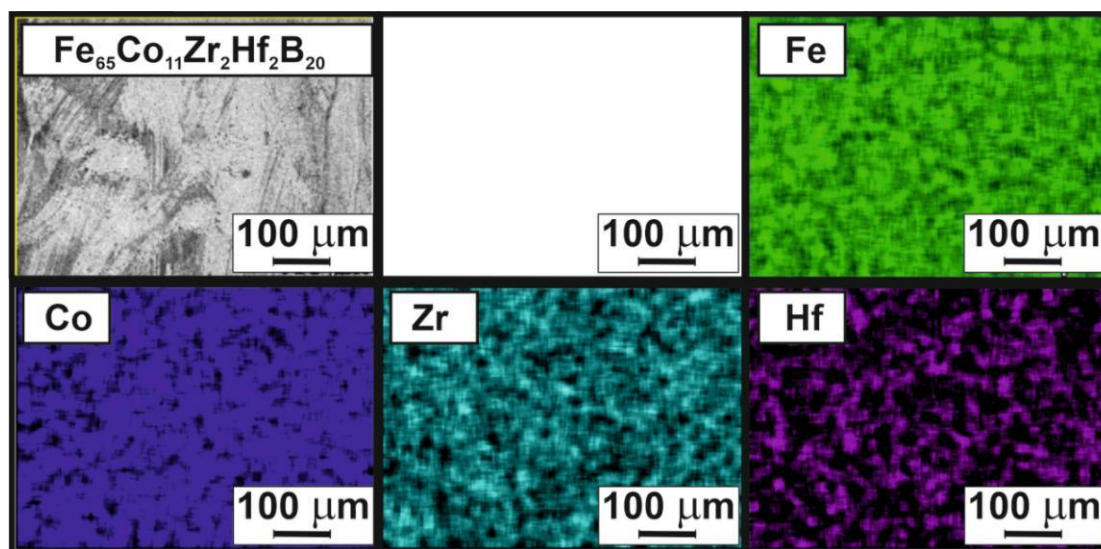
Wszystkie badane próbki stopów w stanie po zestaleniu, niezależnie od strony z jakiej była analizowana taśma wykazywały obrazy dyfrakcji rentgenowskiej odpowiadające materiałom o strukturze amorficznej. Wykonano badania z obu stron taśm, tj.: ze strony matowej (szybsze chłodzenie) oraz ze strony błyszczącej (wolniejsze chłodzenie). Wykazano, że dla strony błyszczącej maksimum halo amorficznego przesuwają się nieznacznie w kierunku niższego kąta 2θ oraz że jego szerokość jest większa. Szybsze chłodzenie zachodzi w czasie kontaktu taśmy z miedzianym kołem, które zapewnia lepsze przewodnictwo cieplne niż dla drugiej strony taśmy, która chłodzona jest przez emisję ciepłą oraz konwekcję atmosfery, co daje gorsze przewodnictwo ciepłe i chłodzenie. Zmniejszenie prędkości chłodzenia prowadzi do redystrybucji atomów w strukturze stopów i w efekcie do tego, że promieniowanie rentgenowskie załamuje się nieco odmiennie z każdej ze stron taśmy.

W przypadku próbek poddanych obróbce termicznej o zawartości Si do $1\% \text{ at.}$ nie obserwowano zmian w obrazie halo amorficznego. Dopiero dla próbki stopu o zawartości $1,25\% \text{ at. Si}$ badanego od strony matowej można zauważyć dodatkowe nieduże wąskie maksimum. Znaczne powiększenie tego maksimum również dla strony matowej wystąpiło dla stopu z zawartości Si na poziomie $1,5\% \text{ at.}$ Najmniejsze różnice w położeniu środka maksimum amorficznego halo obserwowano dla stopu bez dodatku Si i dla jego największej zawartości to jest dla $1,5\% \text{ at.}$ Jeśli chodzi o zmianę szerokości amorficznego maksimum to przeprowadzony proces izotermicznego wygrzewania w temperaturze $720K$ w czasie 30 min dla badanych próbek stopów $Fe_{65}Co_{11-x}Zr_2Hf_2B_{20}Si_x$, gdzie $Si = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5$ doprowadził do częściowego odprężenia materiału, co dobrze jest widoczne dla zawartości Si w przedziale od $0,25\% \text{ at.}$ do $1,0\% \text{ at.}$ Dla wyższych zawartości Si można zauważyć, że szerokość amorficznego

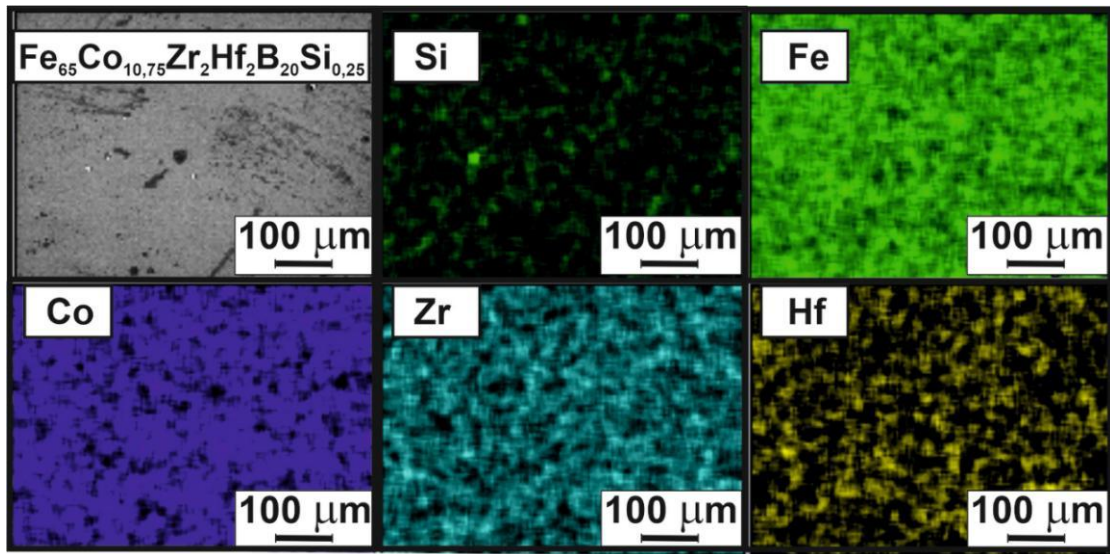
maksimum ponownie zaczyna się zwiększać, co może być związane z występującym w stopie uporządkowaniem dalekiego zasięgu.

10.3. Badania mikrostruktury za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej *SEM* oraz analiza składu chemicznego z wykorzystaniem analizatora *EDS*

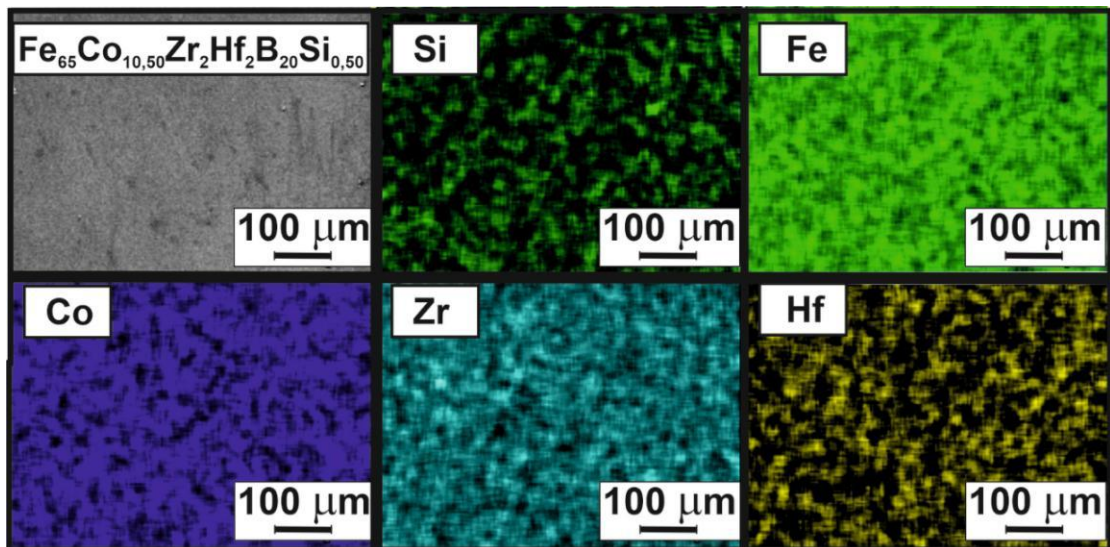
Na rysunkach 16 – 21 zamieszczono powierzchniowe mapy rozkładu pierwiastków w stopach wytworzonym w postaci taśm. Na pierwszym zdjęcie dla każdego z rysunków zamieszczono zdjęcie *SEM* obszaru, dla którego wykonano mapowanie powierzchni przy użyciu analizatora *EDS*.



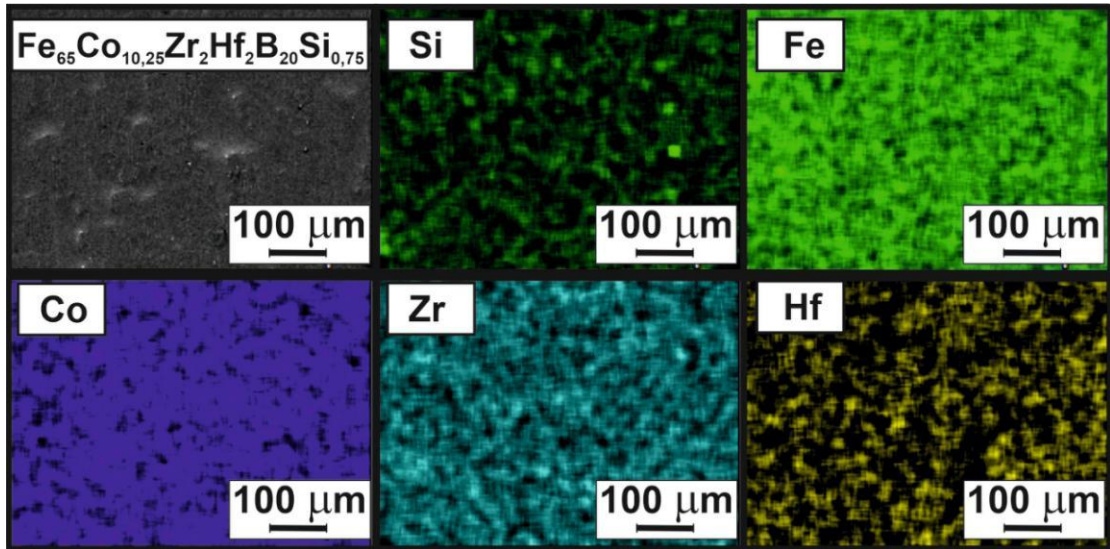
Rys. 16 Mikrostruktura próbki bez dodatku *Si* - mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, *SEM-EDS*



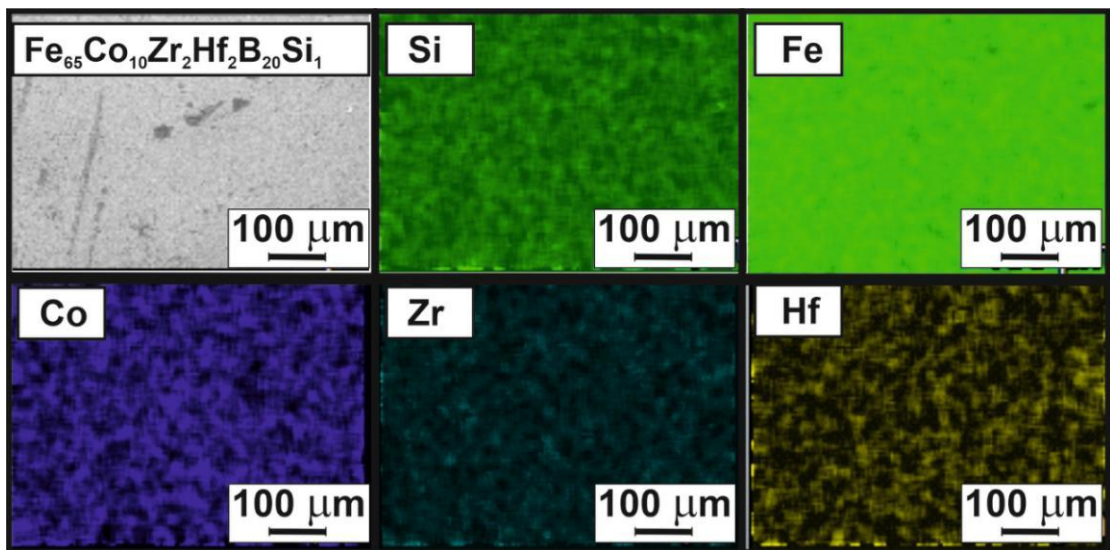
Rys. 17 Mikrostruktura próbki z 0,25% at. Si - mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS



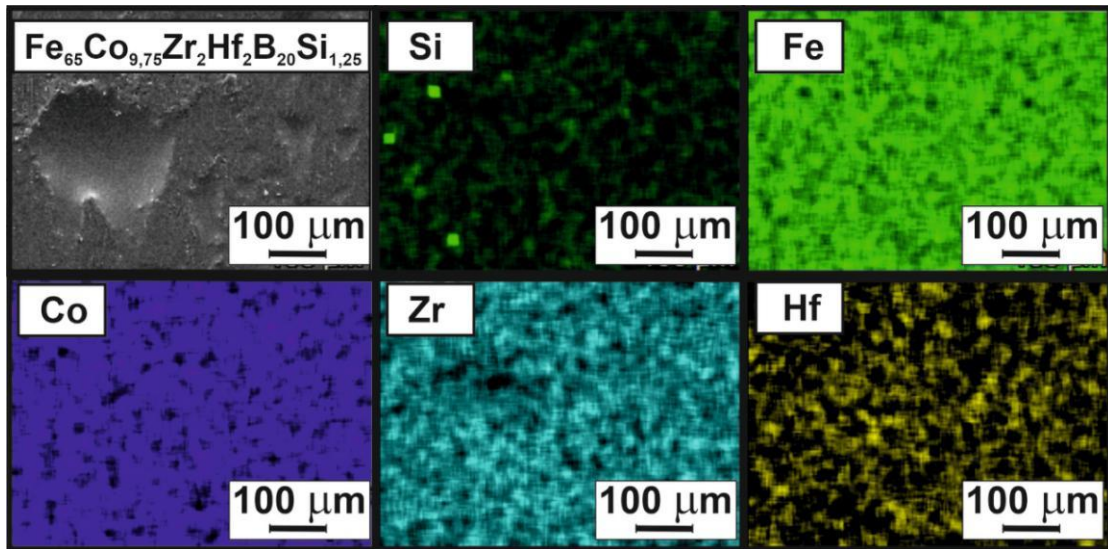
Rys. 18 Mikrostruktura próbki z 0,5% at. Si - mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS



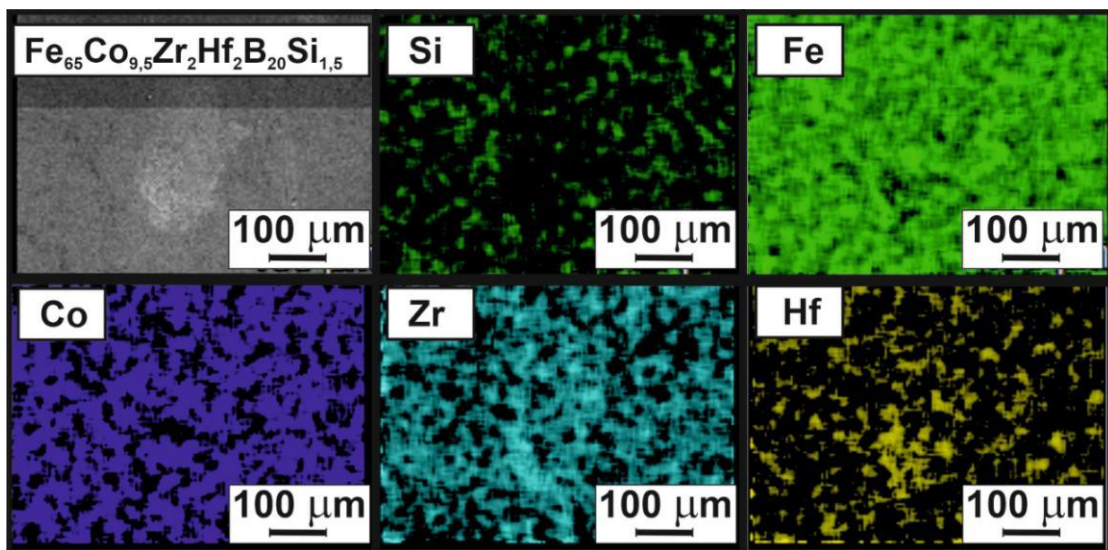
Rys. 19 Mikrostruktura próbki z 0,75% at. Si - mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS



Rys. 20 Mikrostruktura próbki z 1% at. Si - mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS

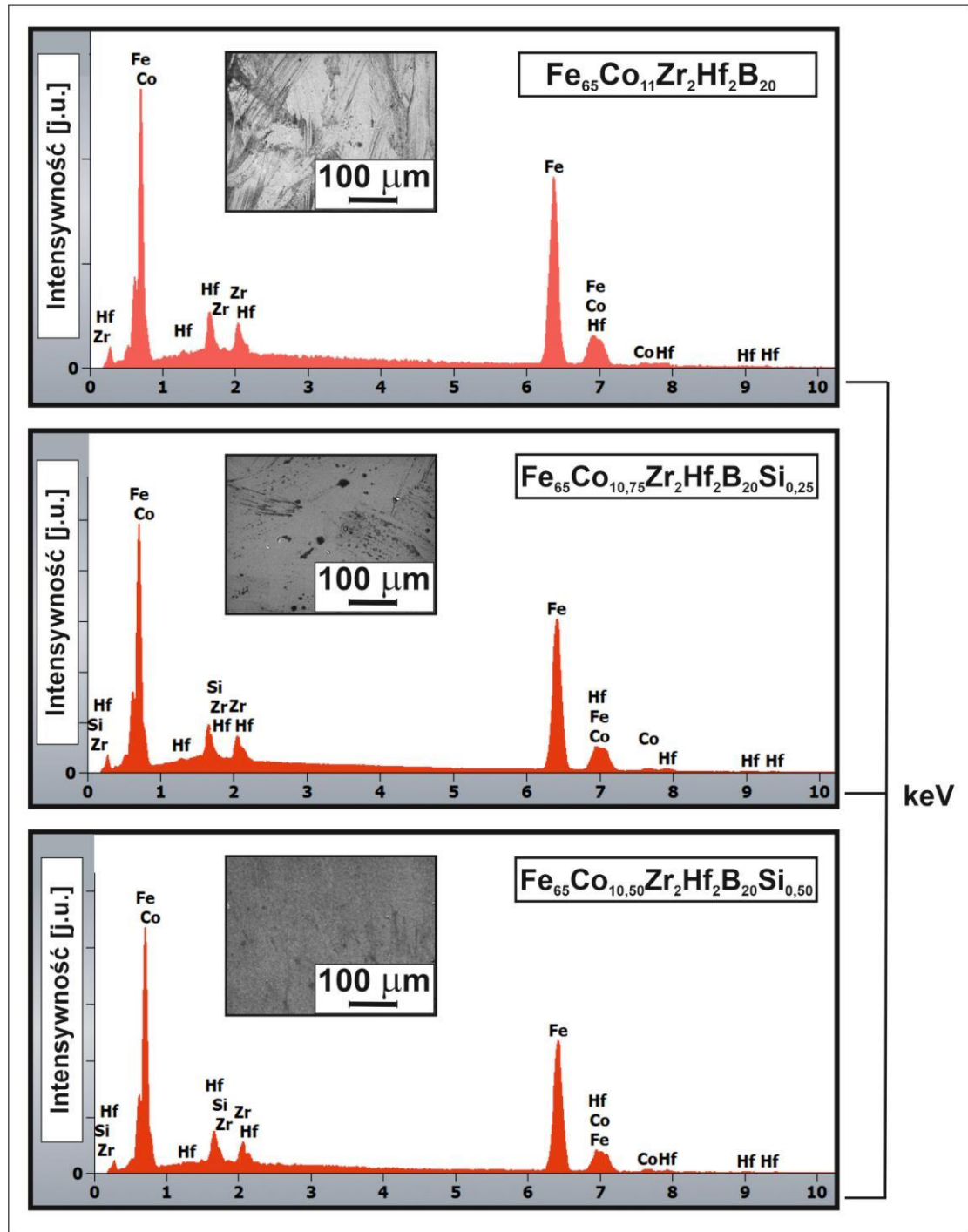


Rys. 21 Mikrostruktura próbki z 1,25% at. Si - mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS

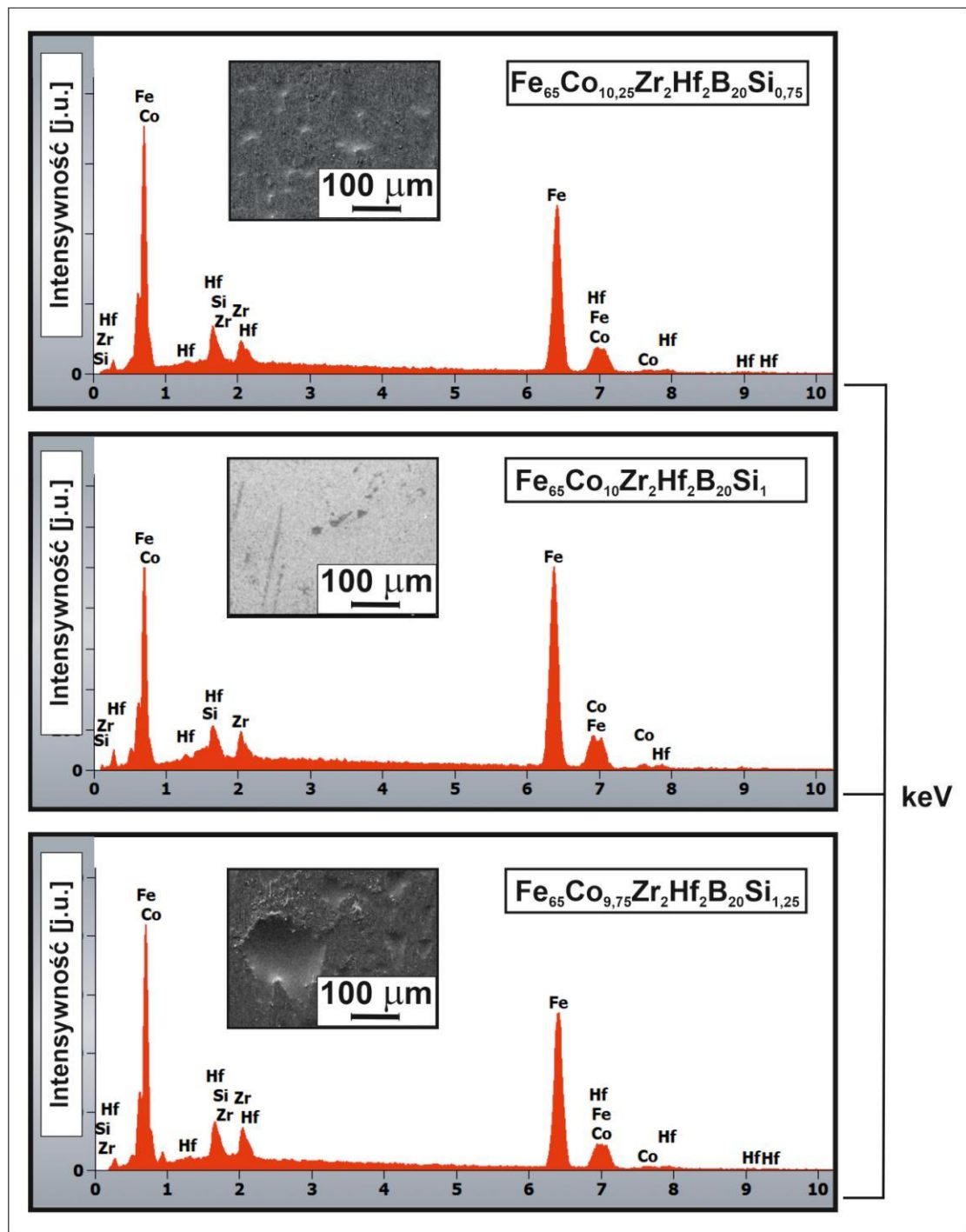


Rys. 22 Mikrostruktura próbki z 1,5% at. Si - mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS

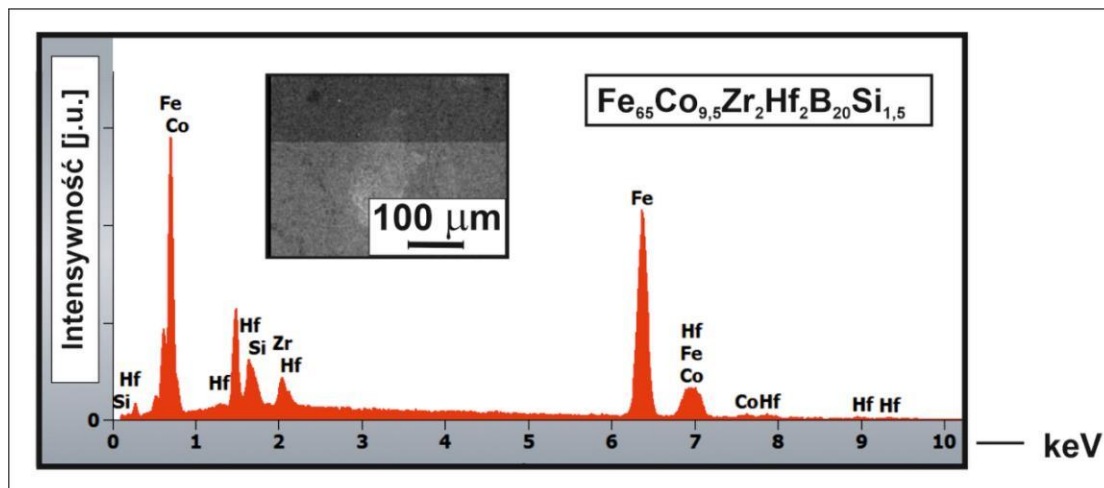
Dla wytworzonych próbek w postaci taśm o średniej grubości wynoszącej około $30\ \mu\text{m}$ w wyniku analizy powierzchniowego trawienia elektronami można stwierdzić, że próbki są dobrze wymieszane w procesie przygotowania wlewków oraz że uzyskana jednorodność została utrzymana w procesie jednokierunkowego odlewania na miedzianym wirującym walcu. Rozkład pierwiastków dla wszystkich badanych próbek jest stały i nie można wyróżnić na mapach wysp wskazujących o złym rozpuszczeniu i wymieszaniu się składników stopów. Należy uznać, że wprowadzony do stopu $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}$ dodatek krzemu kosztem kobaltu nie ma wpływu na proces topienia nawet dla zawartości ponad 1% atomowo, co według literatury tematu powinno powodować tworzenie się ziaren nanokrystalicznych w osnowie amorficznej. Oznacza to, że mikrostruktura w zależności od składu stopu jest bardzo podobna i mieści się w zakresie stanu amorficznego. Dodatkowo wygenerowano dla zamieszczonych na zdjęciach obrazów mikroanalizy EDS, które zamieszczono na rysunkach 23-25. Na uzyskanych elektronogramach można wyróżnić jedynie składniki wchodzące w skład stopu (wykorzystane do wytworzenia badanych próbek składniki były wysokiej czystości).



Rys. 23 Elektronogramy dla próbek badanych stopów w postaci taśm o zawartości Si od 0 do 0,5% at., SEM-EDS



Rys. 24 Elektronogramy dla próbek badanych stopów w postaci taśm o zawartości Si od 0,75 do 1,25% at., SEM-EDS



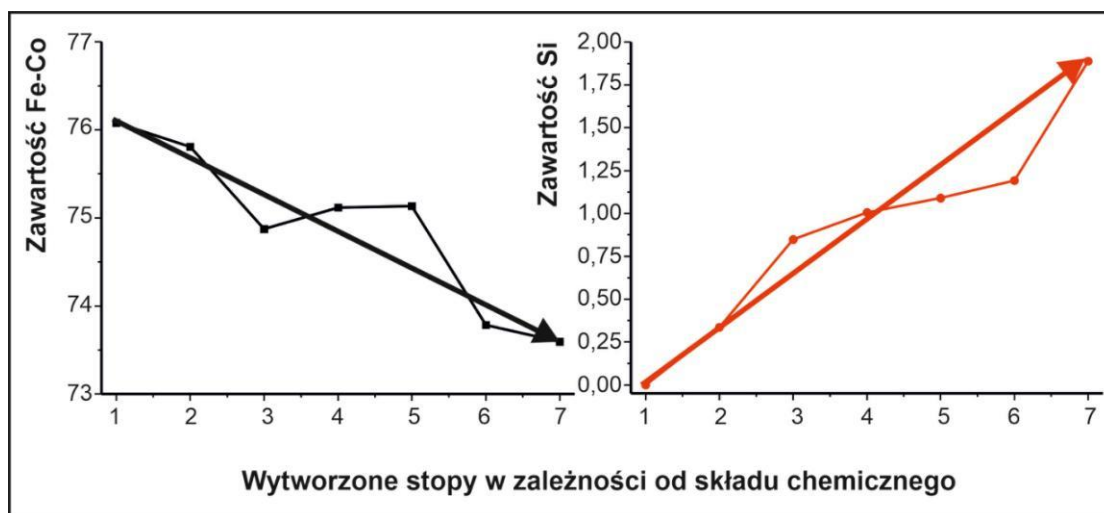
Rys. 25 Elektronogram dla próbki badanego stopu w postaci taśmy o zawartości Si od 1,5% at.,
SEM-EDS

W tabeli 3 zebrano wyniki mikroanalizy *EDS* odpowiadające elektronogramom (rysunki 23 - 25).

Tabela 3 Wyniki mikroanalizy *EDS* uzyskane dla zmieszczonych na zdjęciach obszarów (rysunki 23-25) odpowiadających stopom o różnej zawartości Si kosztem Co

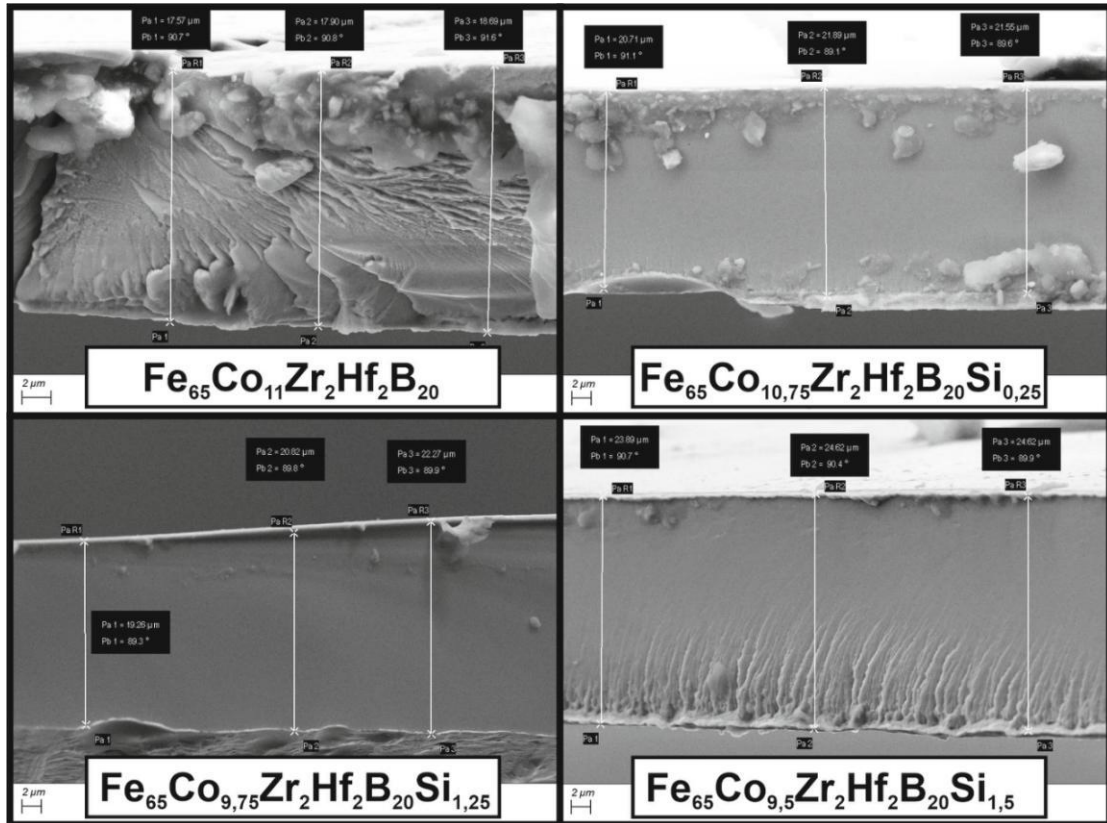
Zawartość składników		65	11-9,5	2	2	20	0-1,5
Skład stopu	Pierwiastki stopowe	Fe	Co	Zr	Hf	B	Si
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}$		64,4	11,68	2,192	1,728	20	
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,25}$		67,46	8,348	1,968	1,888	20	0,336
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,5}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,5}$		66,344	8,528	2,112	2,168	20	0,848
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,75}$		65,74	9,378	1,976	1,896	20	1,006
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_1$		64,496	10,638	1,696	2,08	20	1,09
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1,25}$		64,872	8,912	2,864	2,16	20	1,192
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1,5}$		63,976	9,616	2,28	2,24	20	1,888

Na podstawie analizy wyników mikroanalizy *EDS* można stwierdzić, że wytworzone próbki badanych stopów w postaci taśm miały zakładany skład chemiczny. Widoczny jest wzrost zawartości *Si* w stopach odpowiednio ze zmianą zawartości tego składnika. Jeśli chodzi o zawartość kobaltu w stopie to zmiana jego udziału procentowego jest ściśle związana z zawartością żelaza. Udział zawartości tych dwóch pierwiastków w objętości stopu zmniejsza się zgodnie ze wzrostem udziału *Si* (Rysunek 26).

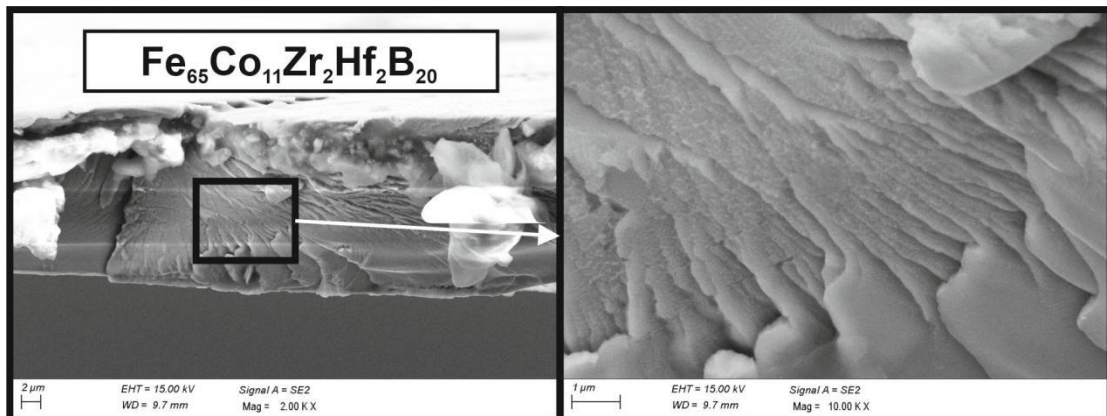


Rys. 26 1 - $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}$, 2 - $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,25}$, 3 - $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,5}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,5}$,
4 - $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,75}$, 5 - $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_1$, 6 - $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1,25}$,
7 - $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1,5}$

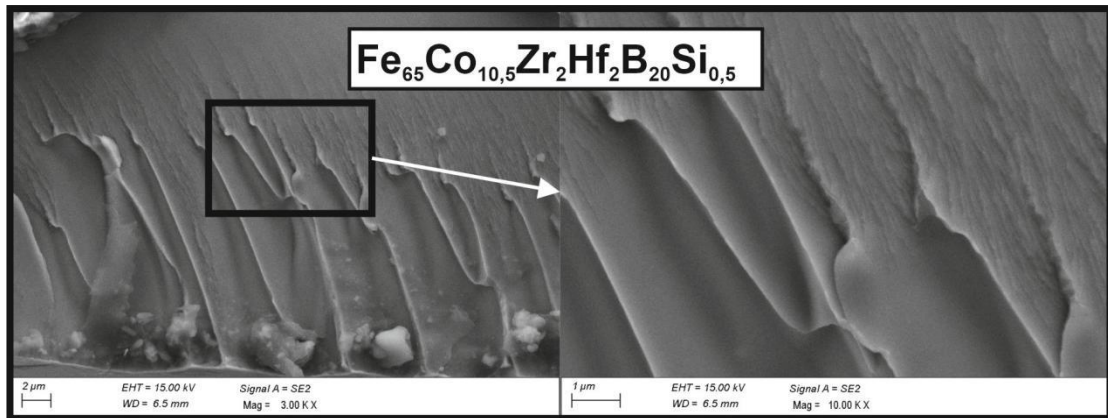
Wytworzone taśmy były uzyskane przy takich samych parametrach produkcyjnych, co sugeruje, że powinny mieć zbliżoną grubość (Rysunek 27). Grubość wytworzonych taśm jest zbliżona i wynosi około $20\ \mu\text{m}$. Powierzchnia przełomów wytworzonych próbek w postaci taśm jest typowa jak dla stopów amorficznych, można w nich znaleźć typowe struktury żyłkowe odpowiadające strukturze bezpostaciowej (Rysunki 28 i 29).



Rys. 27 Zdjęcia przełomów wytworzonych próbek w postaci taśm z wymiarowaniem ich grubości

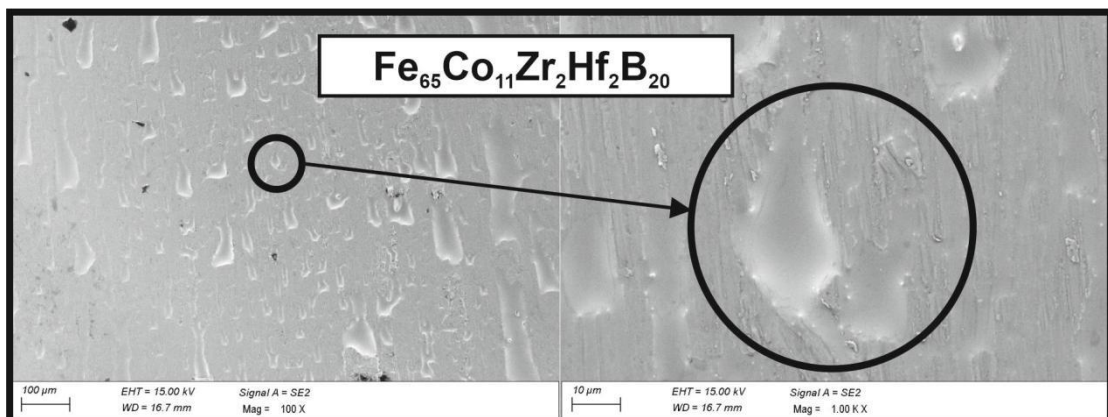


Rys. 28 Zdjęcie przełomu wytworzonej próbki w postaci taśmy ze stopu $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}$



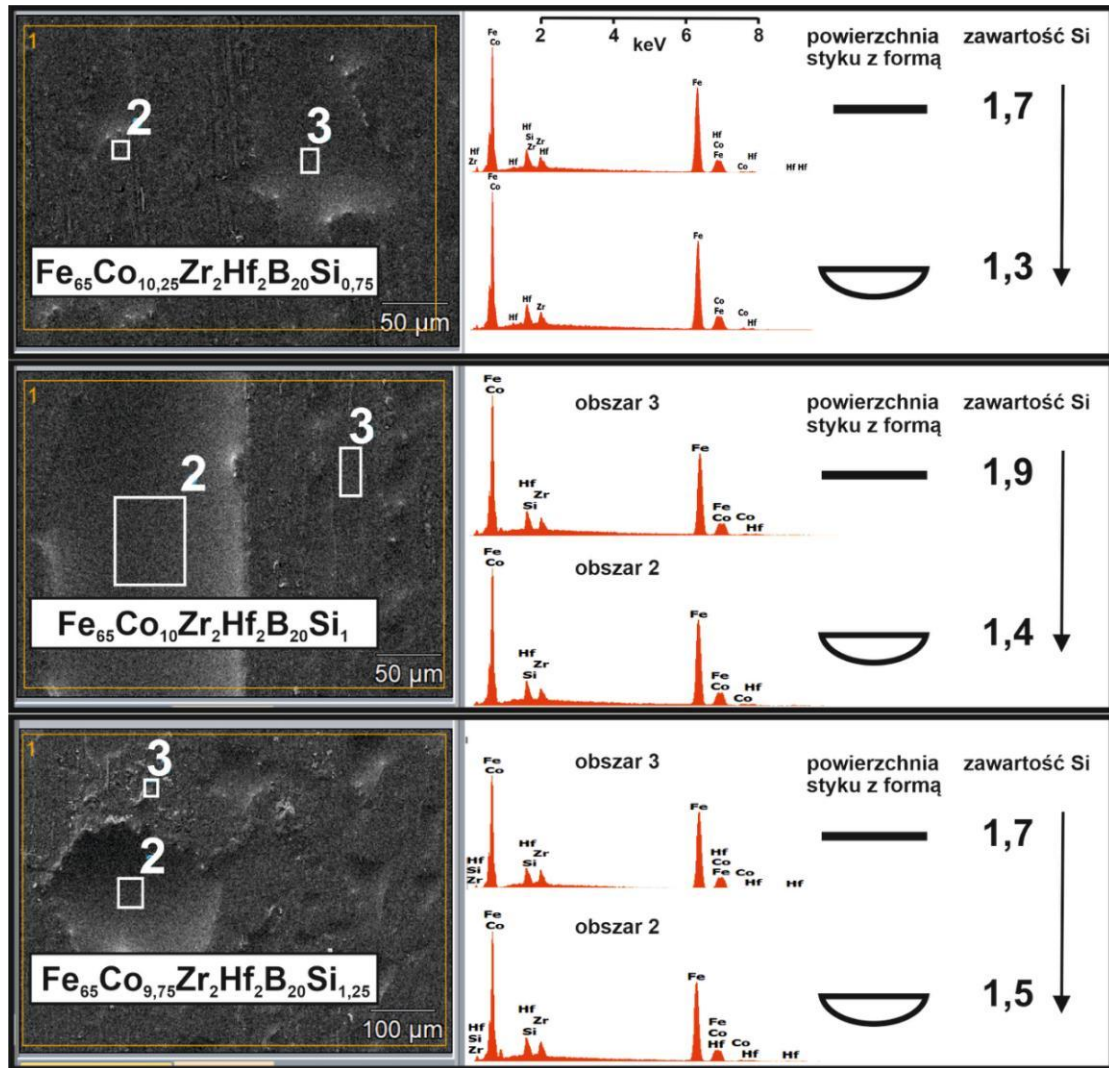
Rys. 29 Zdjęcie przełomu wytworzonej próbki w postaci taśmy ze stopu $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10.5}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0.5}$

Na powierzchni odlewanej na miedzianym wirującym walcu taśmy uformowały się typowe dla tego typu materiałów metalicznych struktury, przypominające spływające po szkle krople (*Rysunek 30*).



Rys. 30 Zdjęcia przełomów wytworzonych próbek w postaci taśm z wymiarowaniem ich grubości

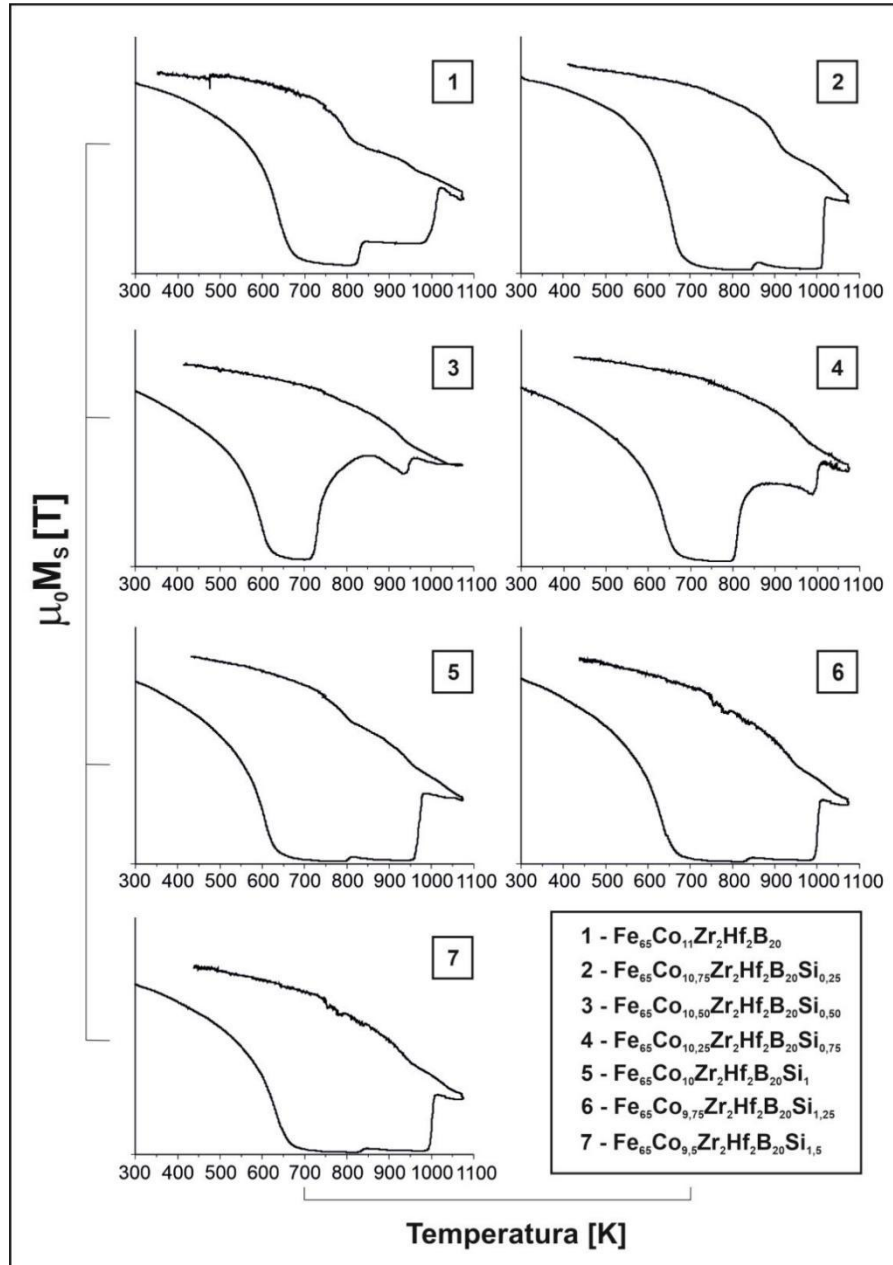
Dla wytworzonych próbek zauważono zależność zawartości *Si* w stosunku do szybkości chłodzenia wytwarzanych taśm. Należy uznać, że większa szybkość chłodzenia występuje w miejscu lepszego kontaktu z formą (*Rysunek 31*).



Rys. 31 Zdjęcia powierzchni wytworzonych taśm - mikroanaliza z zaznaczonych obszarów 2 i 3d

10.4. Przebieg magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury

Stabilność temperaturowa właściwości magnetycznych w stopach, które mają być potencjalnie wykorzystywane w urządzeniach elektrotechnicznych jest istotnym aspektem opisującym ich użyteczność. Z pomiarów magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury można odczytać zmianę siły ferromagnetycznych oddziaływań wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 32 Przebiegi magnetycznej polaryzacji w funkcji temperatury

Na podstawie zamieszczonych przebiegów magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury dla badanych stopów (Rysunek 32) można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury dochodzi do zmiany w ułożeniu atomów opisujących strukturę magnetyczną. Jednocześnie migrujące atomy tworzą lokalne obszary uporządkowania dalekiego zasięgu, co w końcowej fazie pomiarów prowadzi do całkowitej krystalizacji struktury stopu i osiągnięciu najniższej energii swobodnej opisującej stan krystaliczny. Pierwszy wyraźny skok (dla wszystkich stopów) magnetycznej polaryzacji nasycenia

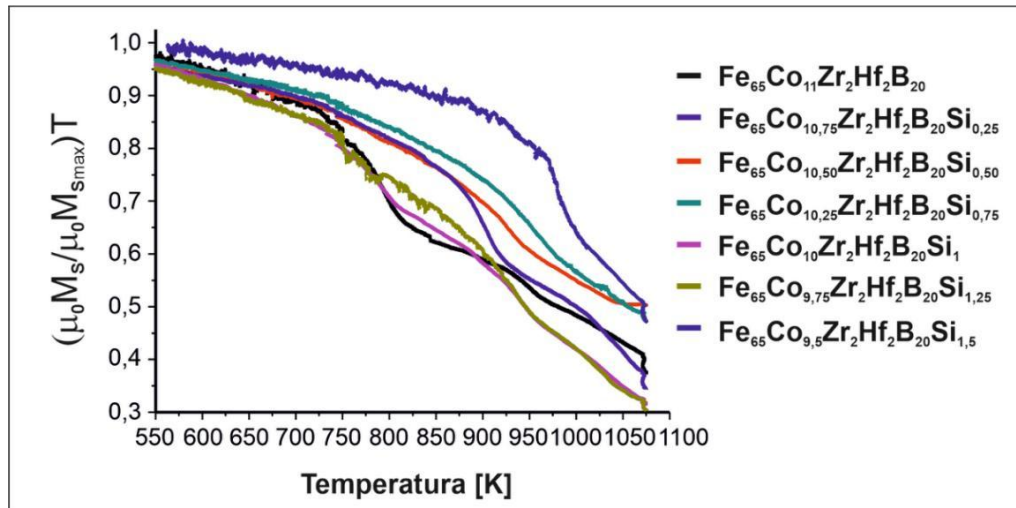
w zależności od temperatury związany jest z przejściem ze stanu ferromagnetycznego do stanu paramagnetycznego z zachowaniem struktury amorficznej. Dość wysoka wartość magnetyzacji w zakresie do $700K$ przypisana jest do dobrej stabilności magnetycznej fazy amorficznej. Wraz ze wzrostem temperatury występuje drugie przegięcie na krzywej, które związane jest już ze zmianą struktury stopu z amorficznej na krystaliczną. Należy nadmienić, że jest to jedynie krystalizacja częściowa obejmująca bardzo małe ziarna krystaliczne ($2 - 5 \text{ nm}$), których detekcja przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej była niemożliwa (10.1 Badania struktury wytworzonych stopów w stanie po zestaleniu przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)). Następnie na krzywych występuje znaczne obniżenie magnetyzacji, co sugeruje, że struktura magnetyczna została zaburzona. Z analizy procesu nagrzewania z prędkością $10K/min$ wynika, że dla każdego z badanych stopów występuje przejście magnetyczne w obrębie fazy amorficznej i krystalicznej [196, 197]. Dla stopu z dodatkiem $Si = 0,25\% \text{ at.}$ uzyskano najlepszą stabilność dla struktury nanokrystalicznej. Zwiększanie zawartości Si [198] w stopie kosztem zawartości Co wpływa na pogorszenie właściwości magnetycznych. Należy również zauważyć, że duży wpływ na kształtowanie się przebiegu magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury mają również pozostałe dodatki stopowe jak Zr i Hf , których migracja wraz ze wzrostem temperatury powoduje pogorszenie korelacji oddziaływań wymiennych [199].

Biorąc pod uwagę fakt, że w badanych stopach żelazo jest głównym składnikiem wykazującym właściwości ferromagnetyczne to ono jest centralnym nośnikiem spinów. Wprowadzając przy żelazie kobalt sądzono, że przyczyni się on do podniesienia temperatury *Curie*. Dodatkowo jako amorfizator i stabilizator struktury wprowadzono $20\% \text{ at.}$ boru oraz po $2\% \text{ at.}$ hafnu i cyrkonu. Krzem użyty został jako pierwiastek pełniący rolę inhibitora krystalizacji i jednocześnie katalizatora nanokrystalizacji i przy odpowiedniej ilości miał on prowadzić do podniesienia korelacji oddziaływań ferromagnetycznych. Przedstawione założenia dobrze wpisują się w uzyskane rezultaty badań wykonanych przy użyciu wagi magnetycznej *Faraday'a*.

Analizując wszystkie przebiegi magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury można opisać jej zachowanie w zależności od składu chemicznego dla poszczególnych składników stopowych. Stałe dodatki jak bor, hafn i cyrkon stanowią spowalniacze procesu krystalizacji stabilizując strukturę amorficzną. Bor pierwiastek o najmniejszym promieniu atomowym (85 pm) w badanych stopach wraz z pierwiastkami

o znacznie większych promieniach atomowych jak hafn (159 pm) i cyrkon (160 pm) tworzy barierę w postaci jednorodnej struktury. Innym stałym dodatkiem stanowiącym dominujący składnik w badanych stopach w postaci taśm jest żelazo, które stanowi główny nośnik momentów magnetycznych. W celu poniesienia temperatury *Curie* obok *Fe* ($T_c = 1043\text{ K}$) wprowadzono *Co* ($T_c = 1388\text{ K}$). Dodatek kobaltu w ilości 1 ; $1,25$; $1,5\%$ *at.* wpływa na obniżenie magnetyzacji w szczególności po przekroczeniu pierwszej temperatury *Curie* pochodzącej od fazy amorficznej. Specjalnym dodatkiem w badanych stopach jest krzem, którego zawartość zmieniano w zakresie od $0,25\%$ *at.* do $1,5\%$ *at.* przy najmniejszym stężeniu *Si* w stopie zaobserwowano największy wkład krzemu w magnetyzację i stabilizację struktury amorficznej. Dodatek krzemu w ilości $1,5\%$ *at.* ma wpływ na zmniejszenie ilości dobrze oddziaływających ze sobą momentów magnetycznych, najprawdopodobniej na skutek tworzenia się niemagnetycznych faz krystalicznych bogatych w krzem.

Dla badanych stopów oprócz pomiarów magnetycznej polaryzacji nasycenia w kierunku wyższej temperatury zarejestrowano tzw. krzywe powrotne rejestrowane przy procesie schładzania materiału w sposób grawitacyjny. Na rysunku 33 zamieszczona krzywe magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury zmierzona dla procesu schładzania materiału badawczego od temperatury maksymalnej do około 550 K .



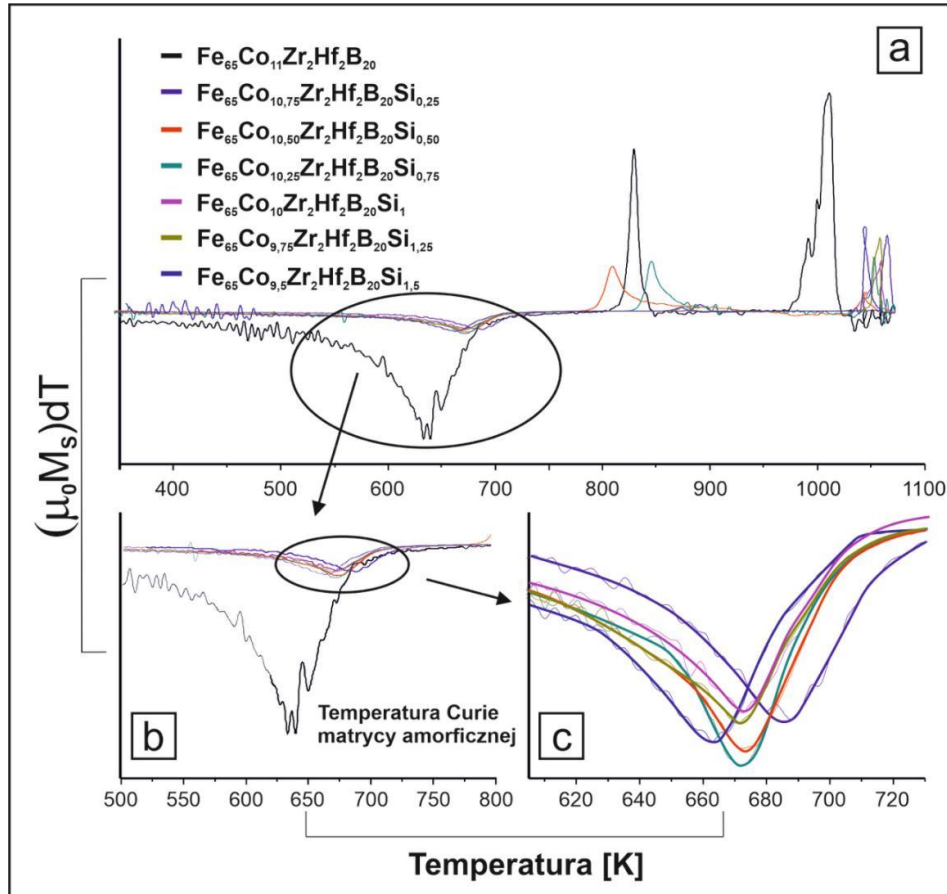
Rys. 33 Krzywe powrotne zredukowanej magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury dla badanych stopów

Dla każdej z badanych próbek obserwowano wzrost magnetyzacji wraz ze zmniejszaniem wartości temperatury, co związane jest z konkurencją pomiędzy stanem

ferromagnetycznym a paramagnetycznym na korzyść tego pierwszego. Wszystkie pomiary cechuje histereza termiczna dla magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury, która maleje wraz ze wzrostem Si w stopie. Takie zachowanie magnetyzacji związane jest z zachodzącymi w objętości stopu przemianami fazowymi.

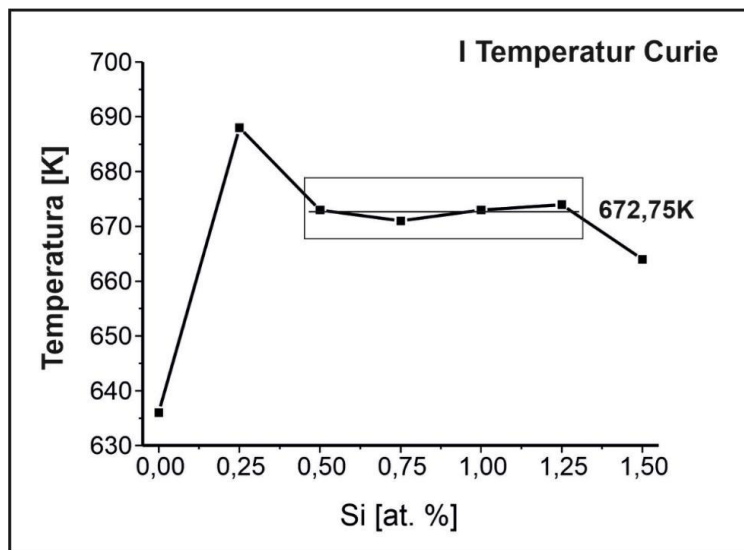
10.5. Temperatura *Curie* dla badanych stopów

Tempera *Curie* w materiałach amorficznych jest jednym z najbardziej istotnych czynników, które mogą świadczyć o jej zastosowaniu w przemyśle elektrotechniczny. Temperatura ta jest granicą stosowalności materiału jako ferromagnetyka, po jej przekroczeniu materiał magnetyczny zaczyna wykazywać właściwości opisujące właściwości paramagnetyczne. W układach stopowych *Fe-Co-B-Zr-Hf* temperatury *Curie* mieszczą się zazwyczaj w zakresie $600K - 700K$, co jest zgodne z osiąganymi dla badanych w tej pracy stopów rezultatami. Biorąc pod uwagę, że materiał badawczy był wytworzonych przy dokładanie takich samych parametrach produkcyjnych można uznać, że zmiany w temperaturze *Curie* są głównie związane ze składem chemicznym, który można opisać jako spójny pod względem struktury amorficznej, ale trzeba rozróżnić w niej lokalne uporządkowanie, które może wpływać na zmiany temperatury *Curie*. W wyższych temperaturach tj. powyżej $700K$ obserwowano maksima związane z temperaturą *Curie* dla faz krystalicznych. Na rysunku 34 zamieszczono drugą pochodną z przebiegu magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury w zakresie temperatury od $350K$ do $1100K$.



Rys. 34 Druga pochodna z magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury zmierzona dla badanych stopów w przedziale temperatury od 350K do 1100K (a). Temperatura *Curie* dla fazy amorficznej dla wszystkich badanych stopów (b). Temperatura *Curie* dla badanych stopów z dodatkiem Si (c)

W materiałach amorficznych o składach chemicznych z rodziny *Fe-Co-B-Zr-Hf* obserwuje się zazwyczaj temperatury *Curie* pochodzące od fazy amorficznej w niższych temperaturach oraz w wyższych temperaturach od faz krystalicznych związanych z krystalizacją pierwotną oraz krystalizacją wtórną (Rysunek 34 (a)). W przebiegu tym wyraźnie widać, że próbka badanego stopu bez dodatku krzemu ma temperaturę *Curie* dla fazy amorficznej znacznie niższą niż ta obserwowana dla próbek z dodatkiem krzemu (Rysunek 34).



Rys. 35 Zmiana I temperatury *Curie* w zależności od zawartości *Si* w stopie

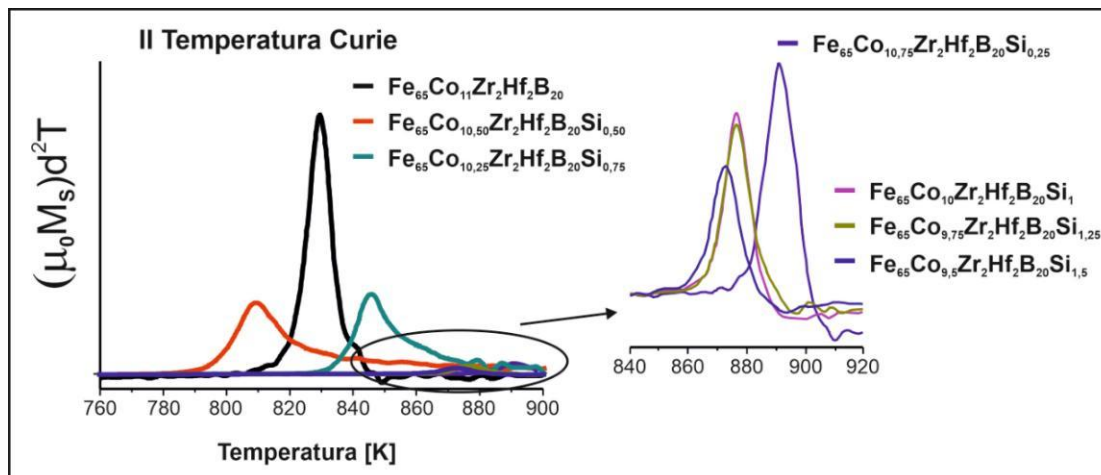
Na podstawie analizy ryciny (Rysunek 35) można stwierdzić, że dodatek krzemu powoduje gwałtowny wzrost temperatury *Curie* w porównaniu do stopu wyjściowego $Fe_{65}Co_{11}Zr_2Hf_2B_{20}$, co jest efektem odwrotnym od spodziewanego, jeśli chodzi o skład chemiczny. Należy zwrócić uwagę, że kobalt ma temperaturę *Curie* wynoszącą $1400K$ blisko $400K$ wyższą od żelaza. Dlaczego więc po zmianie zawartości *Co* kosztem *Si* doszło do gwałtownego skoku temperatury *Curie* a nie jest spadku. Efekt ten należy wyjaśnić. W pracy doktorskiej „Wpływ dodatków stopowych *Cu*, *Mn*, *Co*, *Zr*, *Nb* i obróbki cieplnej na właściwości magnetyczne stopów *Fe-Si-B* szybko-chłodzonych z fazy ciekłej” obronionej w 2025 roku na Uniwersytecie Śląskim autorstwa Grzegorza Badury napisano, że dla stopów amorficznych *Fe-Co-Zr-B* dodatek kobaltu wpływa na zwiększenie temperatury *Curie*. Dla stopu $Fe_{87}Co_1Zr_8B_4$ wyznaczono temperaturę *Curie* $317K$ a dla stopu $Fe_{86}Co_2Zr_8B_4$ - $780K$. Skok temperatury *Curie* dla zmiany składu chemicznego o 1% atomowo wynosi $463K$, co wydaje się być uzasadnione. Natomiast w pracy J. Bednarcik i innych [200] wykazano, że zmniejszenie zawartości kobaltu w stopie kosztem żelaza wpływa na obniżenie temperatury *Curie*: $Co_{62}Fe_{10}Zr_8B_{20}$ - $T_c = 573K$; $Co_{52}Fe_{20}Zr_8B_{20}$ - $T_c = 735K$. Z przedstawionych przykładów wynika, że mechanizm odpowiedzialny za wartość temperatury *Curie* związany jest bezpośrednio ze składem chemicznym stopu. Dopuszczalnym wyjaśnieniem tego zjawiska byłoby wytworzenie się fazy uporządkowanej np. *BCC-FeSi* dla której oddziaływania wymienne

są korzystniejsze niż dla stopu amorficznego o zaburzonej strukturze atomowej. Dodatkowo krzem może wpływać na zwiększenie efektywności wymiany ferromagnetycznej dla układów *Fe-Co* mimo zmniejszenia zawartości kobaltu. W naszym przypadku nie występuje takie uporządkowanie, więc taką hipotezę należy odrzucić. Należy zwrócić uwagę na fakt, że krzem może mieć wkład w lokalne stany elektronowe żelaza, co może mieć wpływ na wymianę pomiędzy parami atomów *Fe-Fe* i *FeCo*. Efekt skoku wartości temperatury *Curie* obserwowano tylko pomiędzy stopem wyjściowym i stopem z dodatkiem 0,25% at. krzemu. Dla pozostałych stopów występuje zgodny z literaturą i podstawami magnetyzmu trend spadkowy temperatury *Curie* wraz ze wzrostem zawartości *Si* w stopie. Należy dodatkowo zauważyć, że dodatek *Si* - 0,50; 0,75; 1,00 i 1,25% atomowo nie ma znaczącego wpływu na wartość pierwszej temperatury *Curie*. Dla wskazanego zakresu zawartości *Si* w stopie może występować efekt zmniejszenia fluktuacji lokalnego pola magnetycznego dla par atomów *Fe-Si*. W tabeli 4 zebrano wyniki uzyskane z analizy krzywych magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury w drugiej pochodnej dla pierwszej temperatury *Curie* matrycy amorficznej.

Tabela 4 I temperatura *Curie* fazy amorficznej dla badanych stopów w postaci taśm

Skład stopu	Temperatura <i>Curie</i> fazy amorficznej
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}$	636
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,25}$	688
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,5}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,5}$	673
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,75}$	671
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_1$	673
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1,25}$	674
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1,5}$	664

Na rysunku 36 zamieszczono wycinki krzywej drugiej pochodnej z magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury z zakresu temperatury od 760K do 900K i od 840K do 920K.



Rys. 36 Zależność magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury w drugiej pochodnej dla zakresu temperatury od 760K do 920K

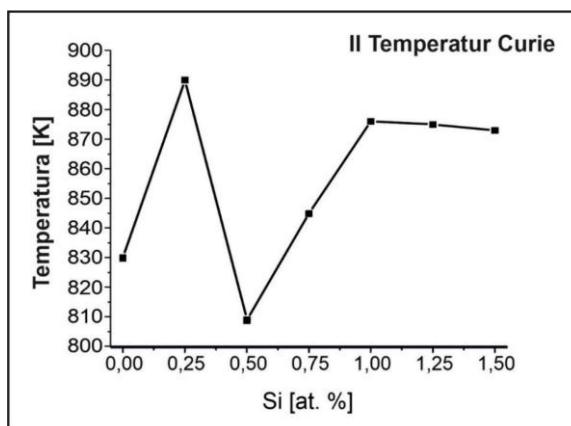
W wyższej temperaturze dla próbek bez dodatku *Si* i z dodatkiem 0,5% *at.* oraz 0,75% *at.* obserwowano wyraźne maksima świadczące o występowaniu drugiej temperatury *Curie*, która najprawdopodobniej związana jest z fazą krystaliczną α -FeCo (sieć regularna przestrzennie centrowana). Zjawisko to można tłumaczyć tworzeniem się w objętości stopu uporządkowania dalekiego zasięgu dla kolejnej obok *FeSi* pary atomów tj. *FeCo*. Należy rozumieć to w taki sposób, że w początkowym stadium kreowania zarodków i drobnych ziaren krystalicznych dochodzi do obniżenia *T_c*, dla słabo wykształconej „zanieczyszczonej” struktury w porównaniu do struktury krystalicznej α -FeCo o dużych rozmiarach krystalitów. Poprzez „zanieczyszczenia” rozumieć należy otoczenie amorficznej matrycy oraz wtrącenia pozostałych pierwiastków stopowych. Obniżona temperatura *Curie* fazy α -FeCo dla wyznaczonych stopów może być opisana rozmiarem krystalitów tj. w zakresie 2 – 5 nm. Biorąc pod uwagę fakt, że ziarna są małe oraz że ich ilość (początkowy stan tworzenia struktury krystalicznej) jest niewystarczająca nie ma możliwości ich detekcji przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) [201 – 204]. Możliwe jest jeszcze, że w zakresie temperatury 805K – 845K występujące maksima widoczne na diagramie drugiej pochodnej z magnetycznej polaryzacji nasycenia w funkcji temperatury są efektem pochodzącym od faz

krystalicznych Fe_3B , zmodyfikowanej Fe_2B czy $Fe_3(B,Si)$. Oznaczałoby to, że faza magnetycznie twarda byłaby uprzywilejowana w tym składzie i zaczęła krystalizować jako pierwsza w tych trzech stopach (zawartość Si : 0; 0,5; 0,75% *at.*). Dla fazy Fe_3B generalnie obserwuje się temperaturę z zakresu 770K – 790K jednak w przypadku, gdy faza ta nie jest dobrze wykształcona lub domieszkowana innymi składnikami jej temperatura może wzrosnąć do zakresu od 810K do 850K. Należy uznać, że decydująca w badanych stopach jest zawartość Si , która determinuje tworzenie się ziaren krystalicznych i samych faz krystalicznych, które są wytrącane w objętości amorficznej matrycy. Wiadomym jest, że w materiałach amorficznych występują lokalne uporządkowania atomów i wraz ze wzrostem energii dochodzi do ich przemieszczania się zgodnie z układem opisującym swobodne energie. Oznacza to, że występujące w materiałach amorficznych zarodki faz krystalicznych są zróżnicowane lokalnie, mają różny skład chemiczny, rozmiar i stopień uporządkowania. Takie założenia są zgodne z faktem, że w materiałach amorficznych występuje uporządkowanie chemiczne oraz topologiczne atomów. Możliwe jest również, że w objętości stopu występują lokalne obszary o odmiennym składzie chemicznym i mogą one odpowiadać za dwie temperatury *Curie*, choć ten scenariusz jest znacznie mniej prawdopodobny. Dla pozostałych stopów z zawartością Si : 1; 1,25; 1,5 obserwowano zależność związaną ze składem stopu, tj. wraz ze zmniejszaniem ilości Co i zwiększaniem ilości Si w stopie zmniejszała się wartość drugiej temperatury *Curie* (Rysunek 36 zakres temperatury od 840K do 920K). Maksima pochodzące od drugiej temperatury *Curie* dla stopów z zawartością Si : 1; 1,25; 1,5 są małej intensywności co oznacza, że udział omawianej fazy $\alpha-FeCo$ lub Fe_2B , Fe_3B , $Fe(SiB)$, $Fe_{23}B_6$ jest znikomy. Wynika z tego, że taka zamiana w składnikach stopu ($Co_{10}Si_1$; $Co_{9,75}Si_{1,25}$; $Co_{9,5}Si_{1,5}$) prowadzi do znacznego zredukowania obecności w objętości stopów małych ziaren (2 – 5 nm) hipotetycznej fazy krystalicznej $\alpha-FeCo$ oraz faz Fe z B . Należy stwierdzić, że Si działała jako inhibitor dla faz krystalicznych w stopach na osnowie Fe i jest powodem, dla którego te fazy są słabo ukształtowane. Poszerzenia pików odpowiedzialnych za przejście ze stanu ferromagnetycznego do stanu paramagnetycznego najprawdopodobniej związane jest z występowaniem mieszaniny faz zbliżonych. W tabeli 5 wskazano potencjalne fazy magnetyczne, które mogą występować we wskazanym zakresie temperatury z uwzględnieniem składu stopu oraz badań literaturowych.

Tabela 5 Możliwe fazy krystaliczne dla drugiej temperatury *Curie*, które mogą występować w objętości stopu w procesie jednostajnego nagrzewania z prędkością $10K/min$

Zakres temperatury	Możliwa faza	Sugestie
800–860	$\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$	Osadzona w matrycy; mały udział domieszek
860–910	Fe-Co-Zr(Hf)-B Fe_2B Fe_3B Fe_{23}B_6	Fazowy rozkład i przesunięcia spowodowane dodatkiem Si , Zr , Hf

Anomalne zachowanie wybijające się z trendu związanego ze składem chemicznym stopu ma stop o zawartości *Si* wynoszącym $0,25\% \text{ at.}$, który cechuje się najwyższą drugą temperaturą *Curie* wynoszącą $890K$. Dodatek *Si* ma na celu przebudowę struktury magnetycznej i maksymalnie zwiększyć magnetyzację nasycenia, co związane jest z poprawą oddziaływań wymiennych pomiędzy atomami magnetycznymi. Oddziaływanie wywołane przez wprowadzenie do stopu $0,25\% \text{ Si}$ mogą prowadzić do najbardziej korzystnego uporządkowania strukturalnego i chemicznego pomiędzy matrycą amorficzną a tworzącą się strukturą krystaliczną, co w efekcie wpływa na podniesienie temperatury przejścia ze stanu ferro- do paramagnetycznego. Na rysunku 37 przedstawiono zależność zmiany II temperatury *Curie* w zależności od zawartości *Si* w stopie.



Rys. 37 Zmiana II temperatury *Curie* w zależności od zawartości *Si* w stopie

Tabela 6 II Temperatura *Curie* fazy amorficznej dla badanych stopów w postaci taśm

Skład stopu	II Temperatura <i>Curie</i>
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}$	830
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,25}$	890
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,5}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,5}$	809
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,75}$	844
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_1$	876
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1,25}$	875
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1,5}$	873

Dla wszystkich z badanych stopów zaobserwowano trzecią temperaturę *Curie*, która występuje powyżej 1000K . Najprawdopodobniej temperatura ta jest związana z fazą Fe_2B , która w przybliżeniu wynosi 1015K . Występujące powyżej 1000K przejście fazowe przypisane jest fazie ferromagnetycznej o właściwościach magnetycznie twardych [205]. W procesie nagrzewania jest to faza, która może absorbować z pozostałej matrycy amorficznej żelazo i dodatkowo występować razem z fazą FeCo . Oznacza to, że wraz ze wzrostem temperatury następuje dalsza degradacja osnowy amorficznej tworzącej stan magnetyczny opisywany jako magnetycznie miękki na korzyść stanu magnetycznie twardego. W efekcie tej konkurencji dochodzi do zmniejszenia właściwości magnetycznie miękkich.

Podsumowanie

Wszystkie badane stopy $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11-x}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_x$ (gdzie $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5$) mają trzy temperatury *Curie*. Pierwsza z nich związana jest z przejściem ze stanu ferromagnetycznego do paramagnetycznego matrycy amorficznej. Najniższa temperatura *Curie* dla matrycy amorficznej obserwowana była dla stopu bez dodatku *Si*. Po wprowadzeniu *Si* nastąpił gwałtowny skok T_c , co związane jest z reorganizacją struktury magnetycznej. Dla dodatku *Si*: $0,5; 0,75; 1; 1,25\%$ at. temperatura *Curie*

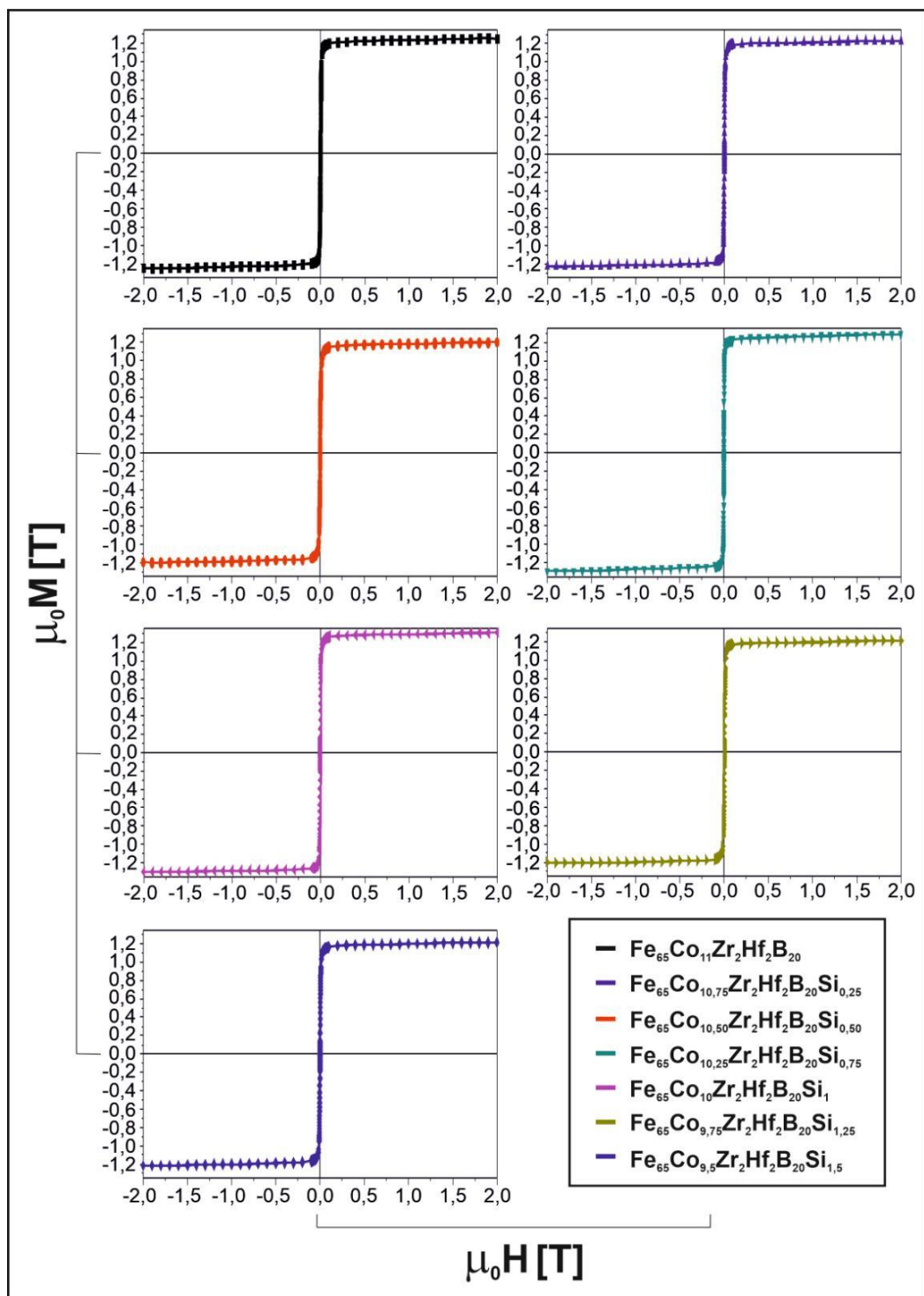
matrycy amorficznej jest na zbliżonym poziomie i wynosi około $672K$. Spadek I temperatury *Curie* nastąpił dla największego dodatku *Si*, który wpłynął bezpośrednio na osłabienie ferromagnetycznych oddziaływań wymiennych dla par atomów *Fe-Fe* i *Fe-Co* [206]. Dalsze podnoszenie temperatury w procesie nagrzewania z szybkością $10K/min$ doprowadziło do wydzielania się w matrycy amorficznej produktu krystalizacji w postaci drobnych ziaren. Potwierdzenie obecności faz krystalicznych w badaniach rentgenowskich było niemożliwe, prawdopodobnie ze względu na mały rozmiar ziaren około $2 - 5 nm$. Dla badanych stopów obserwowano gwałtowny wzrost II T_c po wprowadzeniu $0,25\% at. Si$ po czym dla wartości $0,5\% at.$ nastąpił znaczący jej spadek. Wprowadzenie do objętości stopu kolejno $0,75$ i $1\% at. Si$ podnosiło T_c , po czym obserwowano dla $1,25\%$ i $1,5\% at.$ jej nieznaczny spadek. Dla II T_c hipotetyczną fazą związaną z jej obecnością jest faza $\alpha-Fe(Co)$ [207]. Zmiana ilości *Co* w tej fazie ma wpływ na wahania II temperatury *Curie*. Z dalszym wzrostem temperatury z objętości pozostałej matrycy amorficznej powstaje najprawdopodobniej faza krystaliczna o właściwościach magnetycznie twardych Fe_2B , która konkuruje z fazą magnetycznie miękką $\alpha-Fe(Co)$ [208]. Zakres II temperatury *Curie* jaki występuje dla badanych stopów daje możliwość brania pod uwagę faz krystalicznych *Fe-Co* i/lub Fe_2B z dużo większym prawdopodobieństwem niż $\alpha-Fe$, dla którego temperatura *Curie* mieści się w tym zakresie ($1043K$).

10.6. Przebieg magnetyzacji w funkcji natężenia pola magnetycznego

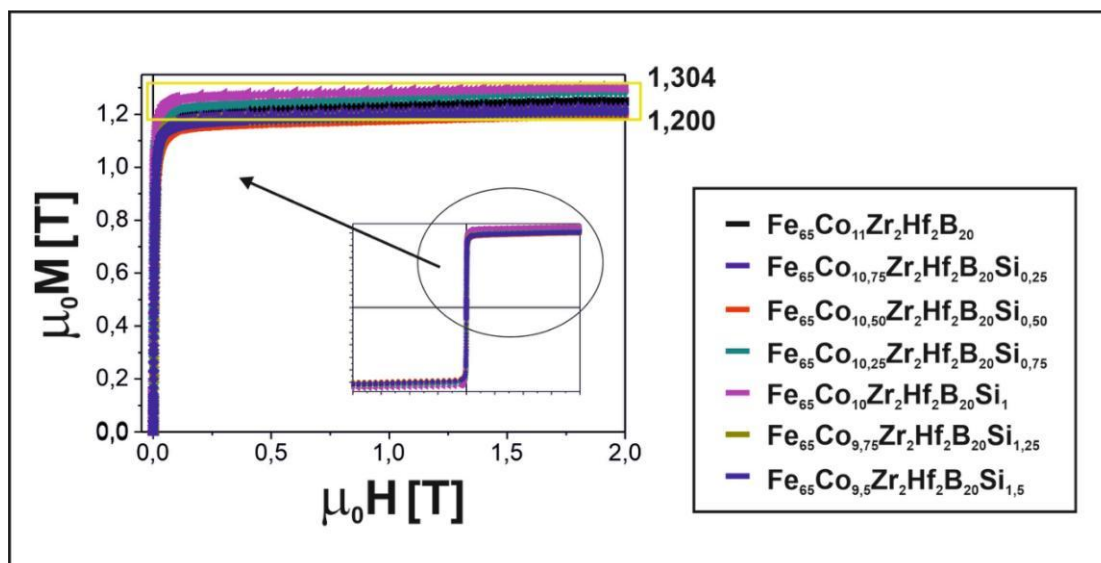
W celu klasyfikacji wytworzonych materiałów ze względu na ich właściwości magnetyczne wykonano pomiary magnetyzacji w funkcji natężenia pola magnetycznego za pomocą magnetometru wibracyjnego. Na rysunku 38 zamieszczono statyczne pętle histerezy magnetycznej.

Na podstawie analizy statycznych pętli histerezy magnetycznej można wyznaczyć wartość magnetyzacji nasycenia. Saturacja magnetyczna dla badanych próbek jest osiągana dla słabego natężenia pola magnetycznego, co oznacza, że domeny magnetyczne w badanych próbkach ustawiają się równolegle do przyłożonego pola magnetycznego, a dalszy jego wzrost nie ma wpływu na zwiększanie wartości magnetyzacji. W bilansie energetycznym korzystne jest osiągnięcie stanu nasycenia przy małym polu magnesującym i tak zwane zamknięcie pętli histerezy w prostokąt bez wąsów

opisujących brak wzrostu namagnesowania ze wzrostem przyłożonego pola magnetycznego. W badanych stopach saturacja jest osiągana na poziomie około $1,2 T$, co jest typowe dla tego typu materiałów o strukturze amorficznej. Powodem tak wysokiego namagnesowania jest duża liczba niesparowanych elektronów z pasma d , głównie dla żelaza i kobaltu. Wytworzone spiny są ustawione równolegle generując makroskopowy moment magnetyczny, co jest zgodne z teorią pasmową [209]. Generalnie wytworzone materiały mają dobrą stabilność magnetyzacji nasycenia w badanym zakresie (*Rysunek 39*). Łatwe magnesowanie jest związane ze wzrostem domen magnetycznych poprzez dołączanie domen nieorientowanych równolegle do tych zgodnych z kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego.

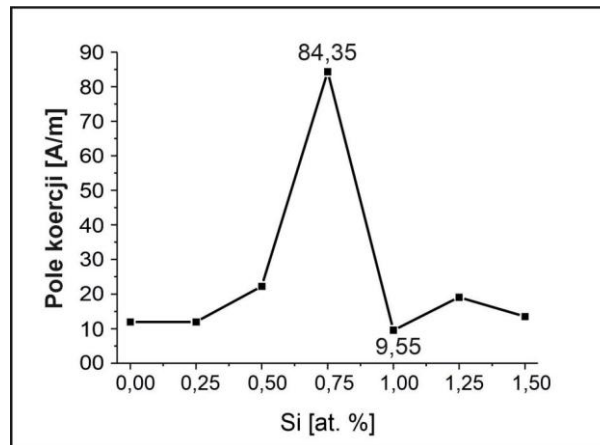


Rys. 38 Statyczne pętle histerezy magnetycznej uzyskane dla badanych stopów



Rys. 39 Magnetyzacja nasycenia i jej prawie liniowy charakter (żółty prostokąt) dla badanych próbek

Innym bardzo istotnym parametrem użytkowym stopów ferromagnetycznych o właściwościach magnetycznie miękkich jest ich wartość pola koercji. W materiałach amorficznych nie występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu atomów, a co za tym idzie nie ma powszechnie znanych i opisanych defektów struktury krystalicznej oraz ziaren i ich granic. To właśnie te elementy są głównym powodem na zwiększenie natężenia powściągającego dla materiałów elektrotechnicznych. W badanych stopach (jak wskazują badania *XRD* – opisane w 10.1 Badania struktury wytworzonych stopów w stanie po zestaleniu przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (*XRD*)) występuje w stanie po wytworzeniu struktura amorficzna. W odniesieniu do tej struktury ważne, aby była ona jednorodna pod względem chemicznym i topologicznym, co sprzyja minimalizowaniu lokalnych naprężeń i anizotropii. W takiej strukturze ściany domen przemieszczają się swobodnie, bo występuje minimalizacja możliwości ich kotwiczenia. Dodatkowo w materiałach amorficznych ze względu na ich budowę występuje prawie zerowa magnetostrykcja. Zjawisko to objawia się zmianą wymiarów w cyklu przemagnesowania i wzrostem wartości pola koercji. Dla materiałów magnetycznie miękkich o strukturze amorficznej zminimalizowanie zjawiska magnetostrykcji sprzyja zmniejszeniu wartości pola koercji. Na rysunku 40 zamieszczono zależność zmiany wartości pola koercji od zawartości *Si* w badanych stopach.



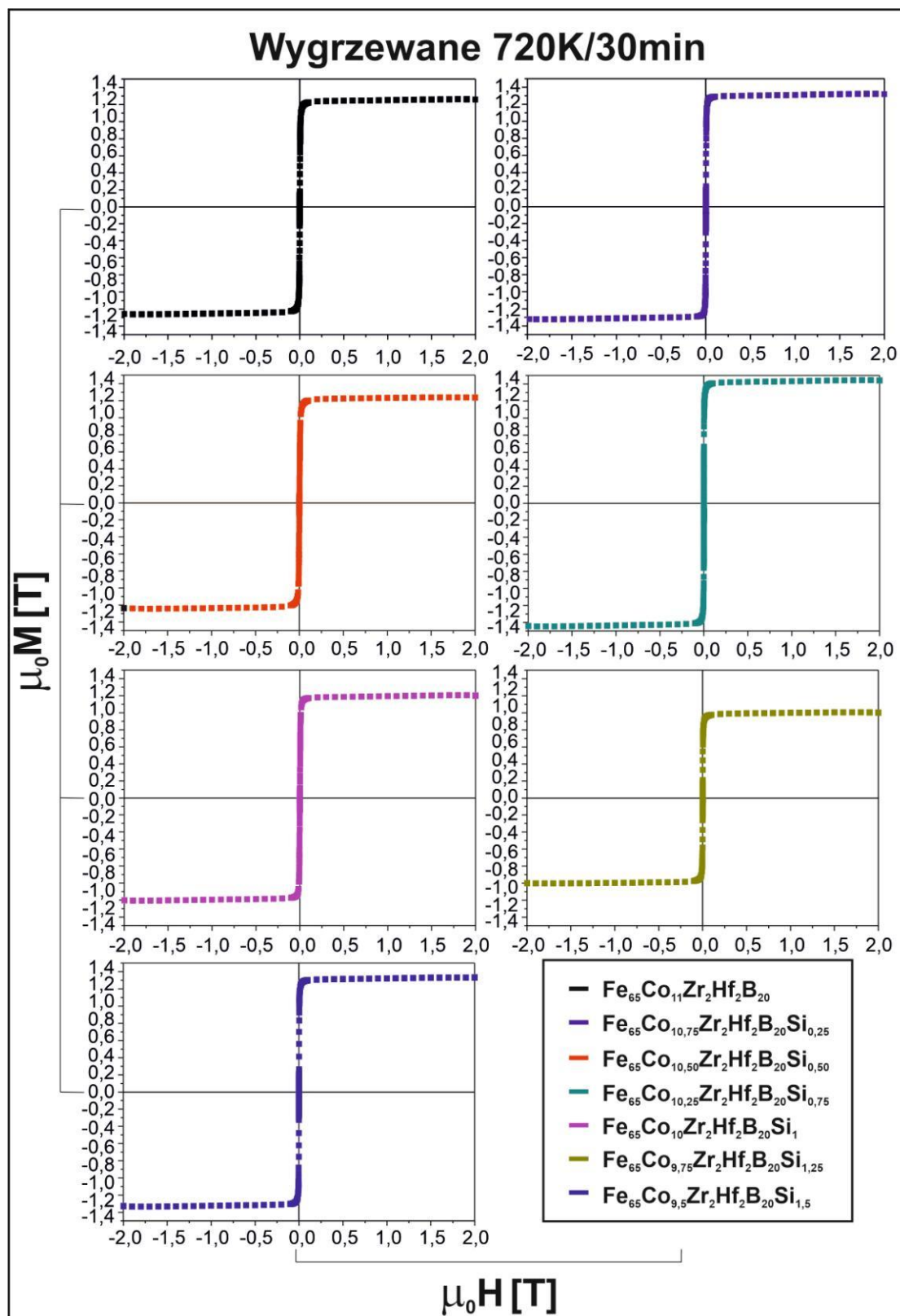
Rys. 40 Zależność zmiany wartości pola koercji od zawartości Si w badanych stopach

W badanych stopach zmiana wartości koercji zależna jest od zmiany zawartości Si. Jak wskazują dane zawarte na rysunku 40 wartość pola koercji początkowo nieznacznie rośnie, aby dla zawartości Si = 0,75% at. gwałtownie się zwiększyć. Następnie obserwowano aż kilkukrotny spadek wartości pola koercji do 9,55 A/m. Dla zawartości Si 1,25% at. i 1,5% at. wartość pola koercji nieznacznie wzrosła odpowiednio do 19,10 A/m i 13,53 A/m. Znaczenie Si w materiałach amorficznych polega głównie na ograniczeniu procesu krystalizacji poprzez stabilizację struktury. Stabilna i jednorodna struktura jest powodem najbardziej korzystnego rozmieszczenia momentów magnetycznych oraz zminimalizowania lokalnego nieporządku wpływającego na tworzenie się anizotropii. W takich układach przemieszczanie ścian domenowych można opisać jako swobodny przepływ. Badane stopy należą do grupy stopów magnetycznie miękkich o małym polu koercji [210]. Najniższą wartość natężenia powściągającego uzyskano dla stopu z zawartością Si = 1% at. i Co = 10% at. Należy przypuszczać, że właśnie dla tej zawartości Si i Co uzyskano strukturę opisaną jak powyżej.

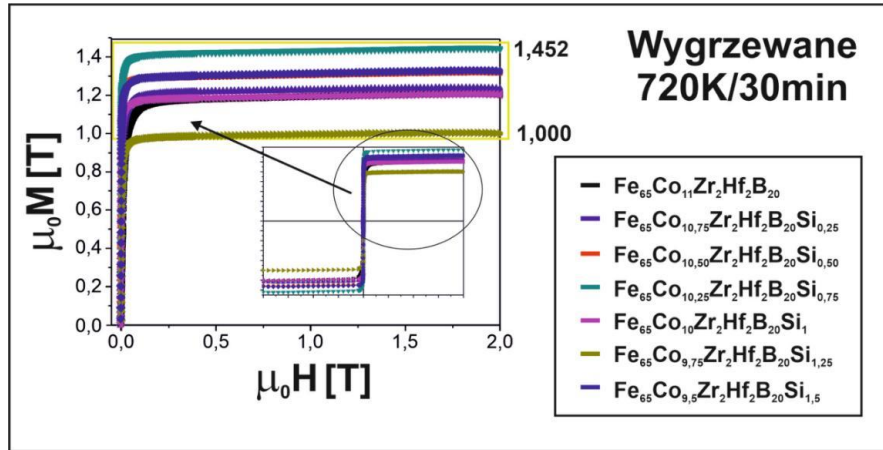
10.7. Przebieg magnetyzacji w funkcji natężenia pola magnetycznego próbek po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min

Na rysunku 41 zamieszczono przebiegi statycznych pętli histerezy magnetycznej zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie natężenia pola magnetycznego do $2T$ dla próbek w stanie po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min. Jak można zauważyć proces izotermicznego nieznacznie wpłynął na zmiany przebiegu magnetyzacji w funkcji natężenia pola magnetycznego w porównaniu do próbek w stanie po zestaleniu. Obserwuje się nieznaczny wzrost magnetyzacji dla próbek z zawartością $Si = 0; 0,25; 0,5; 0,75\% \text{ at.}$ Natomiast dla stopów z zawartością Si na poziomie 1% i $1,25\% \text{ at.}$ wystąpił spadek magnetyzacji w porównaniu do materiału wyjściowego, po czym dla próbki z największą zawartością Si obserwowano wzrost magnetyzacji. Na podstawie tych informacji można wywnioskować, że zaprojektowany proces izotermicznego wygrzewania, to jest jego temperatura oraz czas doprowadziły do przegrupowania atomów w objętości badanych próbek i nieznacznej zmiany procesu magnesowania. Takie zachowanie się magnetyzacji jest typowe. Należy zwrócić uwagę na fakt, że ze wzrostem zawartości Si w stopie, że początkowo magnetyzacja rośnie, następnie spada i finalnie wzrasta. W tym miejscu ponownie należy odnieść się do teorii pasmowej i niesparowanych elektronów z pasma d głównych pierwiastków magnetycznych to jest żelaza i kobaltu, dla których spiny ustawiają się równolegle, co wpływa na zmianę makroskopowego momentu magnetycznego. W przypadku wygrzewania materiału ferromagnetycznego powyżej temperatury Curie tak naprawdę stanem roboczym jest materiał o właściwościach paramagnetycznych, co oznacza, że obróbka termiczna zachodzi bez wpływu pola magnetycznego. Taki proces wygrzewania ma doprowadzić do zmniejszenia ilości luk objętościowych, co powinno prowadzić do zwiększenia homogeniczności stopu oraz zmniejszenia odległości między atomami i wzmocnienia oddziaływań wymiany magnetycznej pomiędzy parami atomów: $Fe-Fe$, $Fe-Co$ i $Co-Co$. Oznacza to, że moment magnetyczny zależy od gęstości stanów elektronowych w pobliżu poziomu Fermiego, a w zasadzie od ich różnicy gęstości dla spinów zorientowanych w górę i w dół. Obróbka termiczna przeprowadzona poniżej temperatury krystalizacji miała na celu ograniczenie możliwości nukleacji zarodki

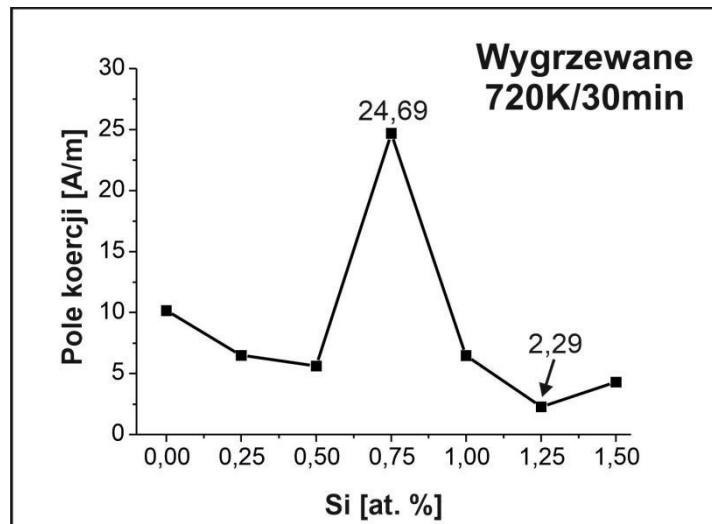
krystalizacji w objętości stopów. Jak wskazują uzyskane wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej (rozdział 10.1) dla stopów z zawartością $Si = 1,25\% \text{ at.}$ i $1,5\% \text{ at.}$ pojawiły się wąskie piki świadczące o inicjacji procesu krystalizacji. Generalnie celem wygrzewania była relaksacja materiału prowadząca do wzmocnienia momentu magnetycznego poprzez zwężenie pasma $3d$. Taki zabieg miał doprowadzić do zwiększenia momentu magnetycznego na atom ($\mu B/\text{atom}$). Na *rysunku 41* zamieszczono krzywe pierwotnej magnetyzacji uzyskane dla badanych próbek w stanie po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze $720K$ i czasie 30 min. Wygrzewanie stopów było zabiegiem mającym również na celu zmniejszenie wartości pola koercji, a co z tym jest związane minimalizowanie strat na przemagnesowanie, które można określić mierzalnie jako pole powierzchni pętli histerezy. Oznacza to, że mała wartość pola koercji generuje małe straty energii potrzebnej na przemagnesowanie materiału ferromagnetycznego. Dodatkowo niska wartość pola koercji może być wiązana z niską emisją ciepła, co stanowi aspekt ekologiczny i ułatwia projektowanie skomplikowanych urządzeń elektronicznych. Analizując *rysunek 42* można wywnioskować, że proces izotermicznego wygrzewania miał znaczący wpływ na zmianę oddziaływań wymiennych, które są decydujące, jeśli chodzi o przebieg procesu magnesowania. Różnica pomiędzy próbką o najniższym i najwyższym namagnesowaniem wynosi blisko pół tesli. Na *rysunku 43* zamieszczono zależność zmiany wartości pola koercji od zawartości Si w badanych stopach po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze $720K$ i czasie 30 min.



Rys. 41 Statyczne pętle histerezy magnetycznej uzyskane dla badanych stopów w stanie po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min



Rys. 42 Krzywe magnesowania zmierzona dla badanych próbek w stanie po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min



Rys. 43 Zależność zmiany wartości pola koercji od zawartości Si w badanych stopach w stanie po wygrzaniu w temperaturze 720K i czasie 30 min

Z analizy tego diagramu można wywnioskować, że sam proces wygrzewania przyczynił się do znaczącego obniżenia średniej wartości pola koercji w porównaniu do stopów w stanie po zestaleniu. Dla badanych próbek występują podobne zależności co świadczy o dobrze przeprowadzonym eksperymencie, który był powtarzany dla trzech partii próbek. Początkowo dla próbki w stanie po zestaleniu wątpliwość budził wynik dla próbki z 0,75% at. krzemu. Jednak, gdy dla powtórzonego badania uzyskano takie same rezultaty, dało to pewność, że ten wynik związany jest własnością materiału. Po wygrzaniu próbek tendencja jest zachowana, co odzwierciedla rycina 43. Redukcja wartości pola koercji jest znacząca i jednym przypadkiem dla próbki stopu z zawartością

$Si = 1,25\% \text{ at.}$ wynosiła ponad osiem razy. Należy zwrócić uwagę na fakt, że dla próbek w stanie po zestaleniu najniższe pole koercji obserwowano dla próbki z zawartości $Si = 1\% \text{ at.}$ Oznacza to, że obecność szerokiego piku o małej intensywności na dyfraktogramach rentgenowskich jest czynnikiem mającym wpływ na znaczne zredukowanie wartości pola koercji. Powodem może być zmniejszenie wartości pola anizotropii oraz odprężenie struktury. Oczywiście jest, że krzem zwiększa rezystywność materiału, co przyczynia się do zmniejszenia strat na przemagnesowanie. Początkowo krzem ma wpływ na zmianę lokalnego porządku i lokuje się w miejscach uprzywilejowanych energetycznie i blokuje w małych dodatkach proces krystalizacji. Jednak przy dostarczeniu odpowiedniej energii to właśnie on jest przyczynkiem do wzrostu krystalitów i przesuwa się na front krystalizacji.

Podsumowanie

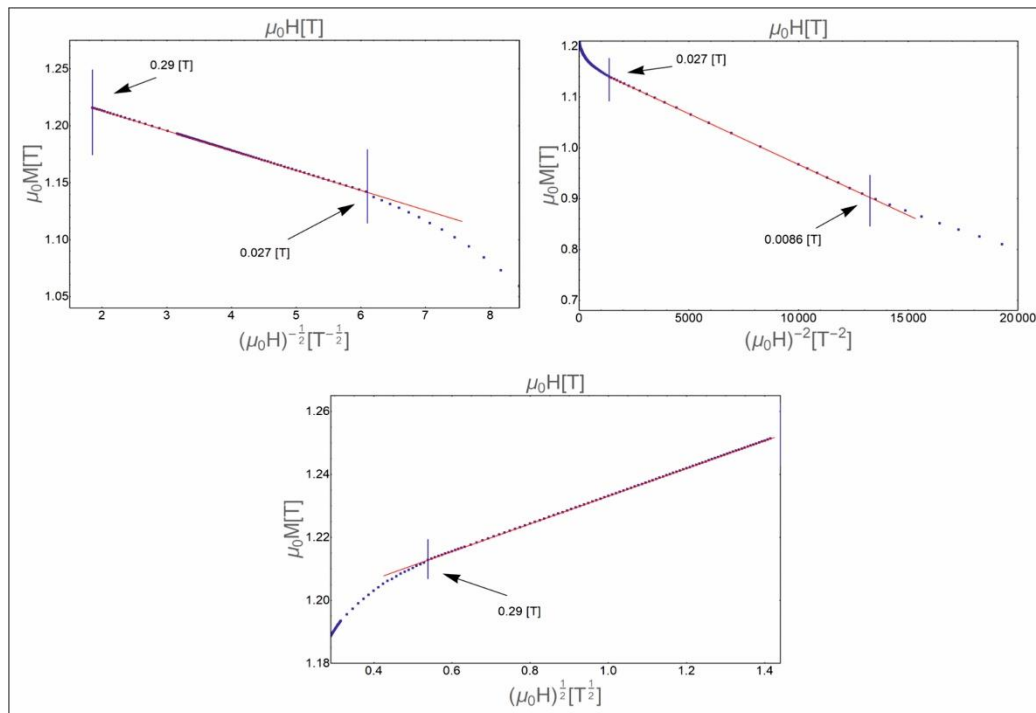
Z przeprowadzonych badań wykonanych przy użyciu magnetometru wibracyjnego dla próbek badanych stopów w stanie po zestaleniu wynika, że optymalne parametry, to jest: magnetyzację nasycenia oraz wartość pola koercji wyznaczono dla stopu z zawartością $Si = 1\% \text{ at.}$ Należy uznać, że dla tego składu chemicznego uzyskano najlepszą jednorodną strukturę, w której występuje najwięcej niesparowanych elektronów z pasma d , przez co najłatwiej przekazywany jest w niej strumień magnetyczny (najwyższa wartość $\mu_0 M_s$) przy najniższej stracie energetycznej (najmniejsza wartość H_c). W stopach $Fe-Co$ wartość magnetyzacji jest wysoka, co zostało potwierdzone w prezentowanych badaniach. Magnetyzacja nasycenia mieści się w zakresie od $1,2 \text{ T}$ do $1,304 \text{ T}$ i nie jest to zależność liniowa.

Zaprojektowany izotermiczny proces wygrzewania doprowadził do znacznego zredukowania wartości pola koercji oraz wzrostu wartości magnetyzacji nasycenia dla każdego z badanego składu chemicznego. W przypadku pierwszych pięciu stopów nie doprowadził on do wytworzenia ziaren krystalicznych. Natomiast dla dwóch ostatnich pojawiły się piki świadczące o obecności w stopie uporządkowania dalekiego zasięgu. Właśnie dla tych dwóch stopów uzyskano najmniejszą wartość pola koercji, odpowiednio dla $Si = 1,25\% \text{ at.}$ - $2,29 \text{ A/m}$ i dla $Si = 1,5\% \text{ at.}$ - $4,30 \text{ A/m}$. Niestety dla próbki z zawartością $Si = 1,25\% \text{ at.}$ uzyskano najmniejszą wartość magnetyzacji nasycenia.

10.8 Podejście do ferromagnetycznego nasycenia dla próbek w stanie po zestaleniu

Wraz ze wzrostem natężenia pola magnetycznego, coraz większe znaczenie w procesie przemagnesowania mają obroty wektora magnetyzacji – czyli zmiany kierunku ułożenia momentów magnetycznych w materiale. Jednak nawet przy bardzo silnym polu, materiał nie osiąga pełnego nasycenia magnetycznego. Dzieje się tak dlatego, że w próbce obecne są defekty, które wywołują wewnętrzne naprężenia. Te naprężenia oddziałują z magnetyzacją przez tzw. efekty magnetosprężyste, co prowadzi do tego, że kierunki namagnesowania nie są ułożone idealnie równolegle – struktura magnetyczna staje się niekolinearna. Jednym ze sposobów badania wewnętrznej struktury takich stopów jest analiza zmian magnetyzacji w silnych polach magnetycznych.

Wysokopolowe krzywe magnetyzacji w funkcji natężenia pola magnetycznego dla badanych stopów przedstawiono na rysunkach 44-50.

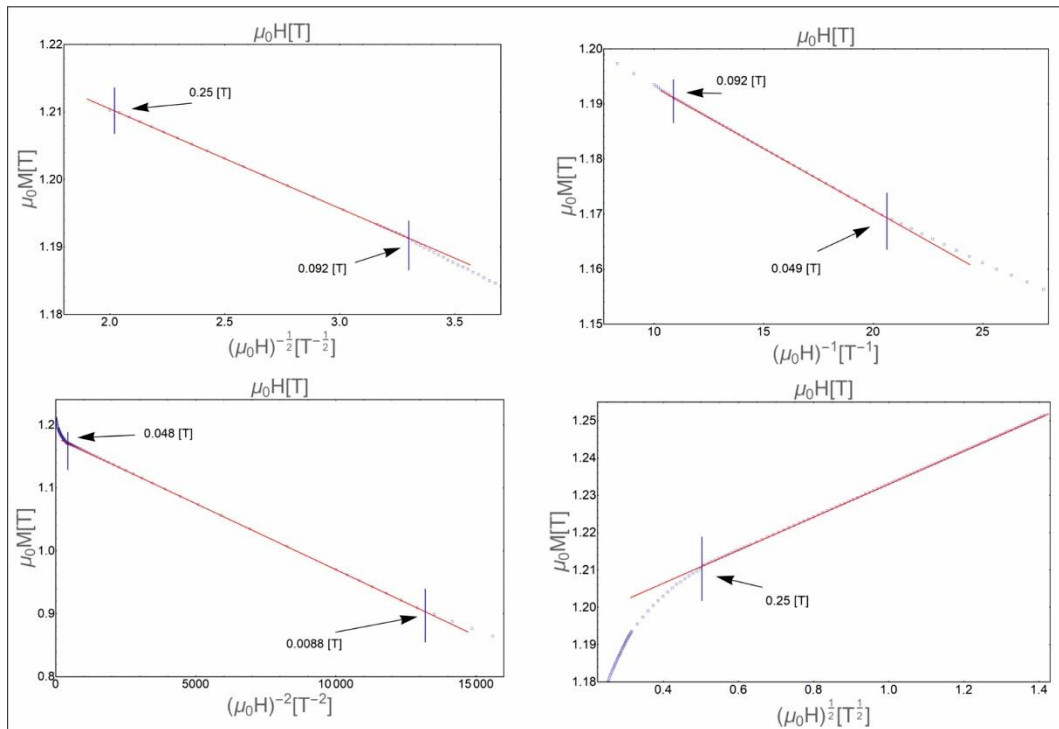


Rys. 44 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (b) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (c) i dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{11}Zr_2Hf_2B_{20}$ w stanie po zestaleniu

W zakresie pola magnetycznego od $0,027\text{ T}$ do $0,086\text{ T}$ obserwuje się liniową zależność $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (opisaną w 6.1 Badanie struktury z wykorzystaniem podejścia do

procesu nasycenia ferromagnetycznego) co wskazuje, że proces przemagnesowania w tym przedziale jest zdominowany przez obecność dipoli pseudodyslokacyjnych, spełniających zależność $\chi_H D_{\text{dip}} > 1$ (6.1 Badanie struktury z wykorzystaniem podejścia do procesu ferromagnetycznego, 15). Liniowa zależność $\mu_0 M_s ((\mu_0 H)^{-1/2})$ od $0,027\text{ T}$ do $0,29\text{ T}$ sugeruje, że główny wpływ na przemagnesowanie w tym zakresie pól mają defekty punktowe, które zakłócają jednorodne ustawienie momentów magnetycznych. W jeszcze silniejszych polach, przekraczających $0,29\text{ T}$, pojawia się liniowa zależność $\mu_0 M_s ((\mu_0 H)^{1/2})$ typowa dla tzw. paraprocesu *Holsteina–Primakoffa* (ustęp Paraproces *Holsteina-Primahoffa*). Oznacza to, że w tym obszarze dominującą rolę zaczyna odgrywać tłumienie termicznych fluktuacji spinów, co pozwala na dalszy wzrost namagnesowania.

Na rysunku 45 przedstawiono wysokopolowe krzywe magnetyzacji dla stopu $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,25}$.

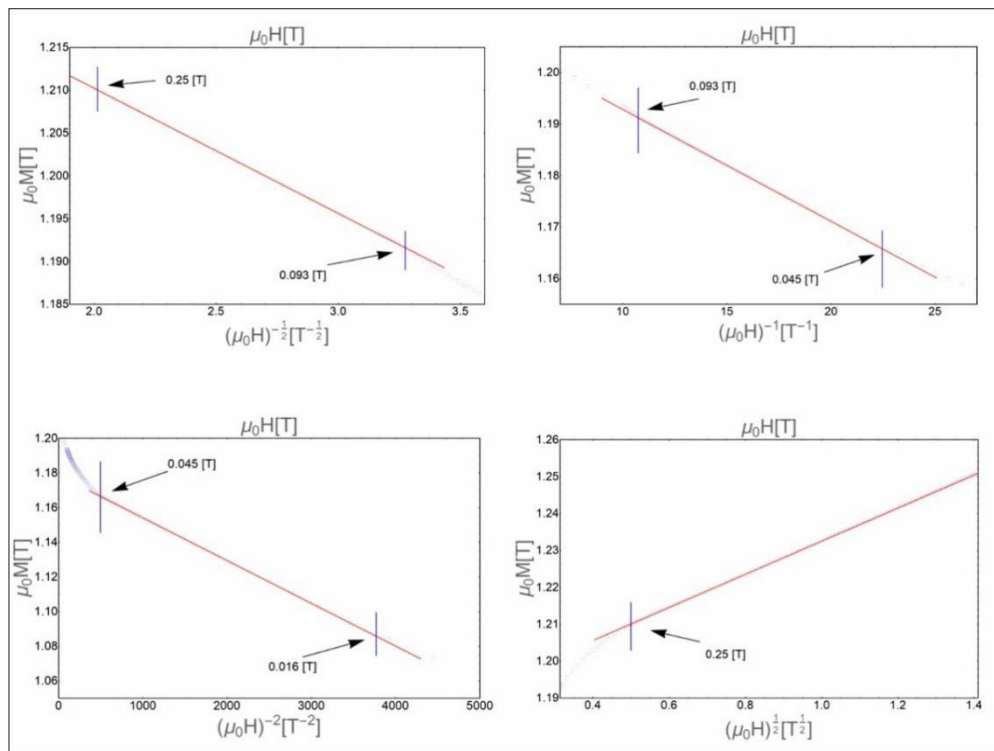


Rys. 45 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s ((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s ((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s ((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s ((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,25}$ w stanie po zestaleniu

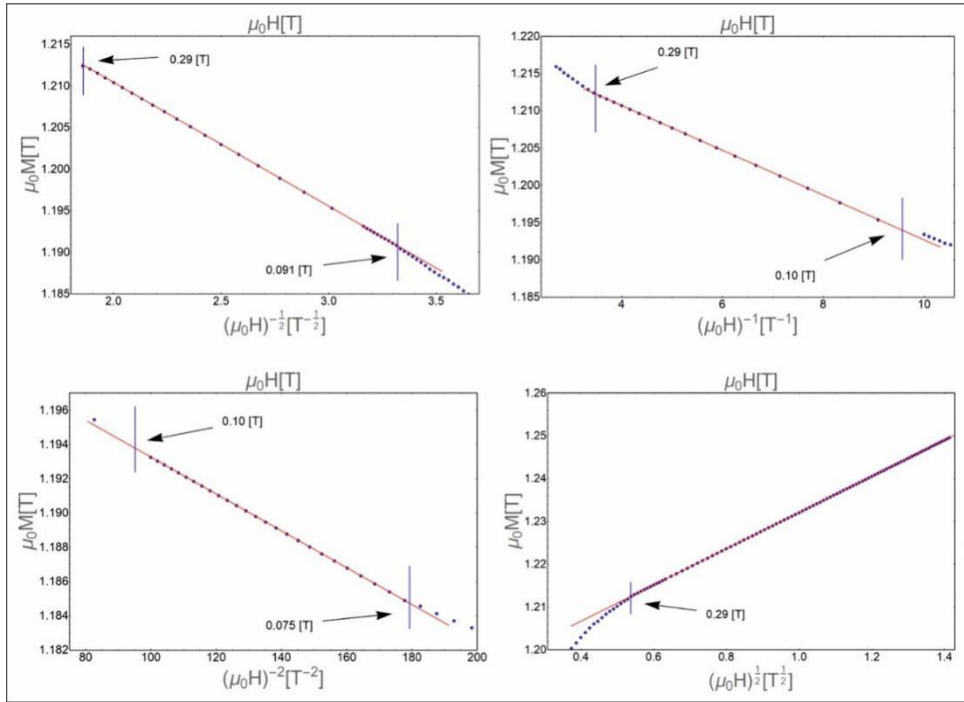
Liniowa zależność $\mu_0 M_s ((\mu_0 H)^{-2})$ w zakresie pola magnetycznego od $0,0088\text{ T}$ do $0,048\text{ T}$ wskazuje, że – podobnie jak w przypadku wcześniej analizowanego stopu

– na proces przemagnesowania dominujący wpływ mają dipole pseudodyslokacyjne, dla których spełniona jest zależność $\chi_H D_{\text{dip}} > 1$. W miarę wzrostu natężenia pola, coraz większe znaczenie zaczynają mieć defekty liniowe, dla których dla których odwrotność odległości wymiany χ_H i szerokość dipola D_{dip} spełniają zależność $\chi_H D_{\text{dip}} < 1$. W przedziale od $0,092\text{ T}$ do $0,25\text{ T}$ proces magnesowania zachodzi głównie poprzez mikroskopijne obroty wektora magnetyzacji wokół defektów punktowych, które lokalnie zakłócają jednorodne ułożenie momentów magnetycznych. Dla pól większych niż $0,25\text{ T}$ ($\mu_0 H > 0,25\text{ T}$) wzrost magnetyzacji staje się niewielki i wynika z tłumienia termicznie wzbudzanych fal spinowych – paraproces Holsteina–Primakoffa.

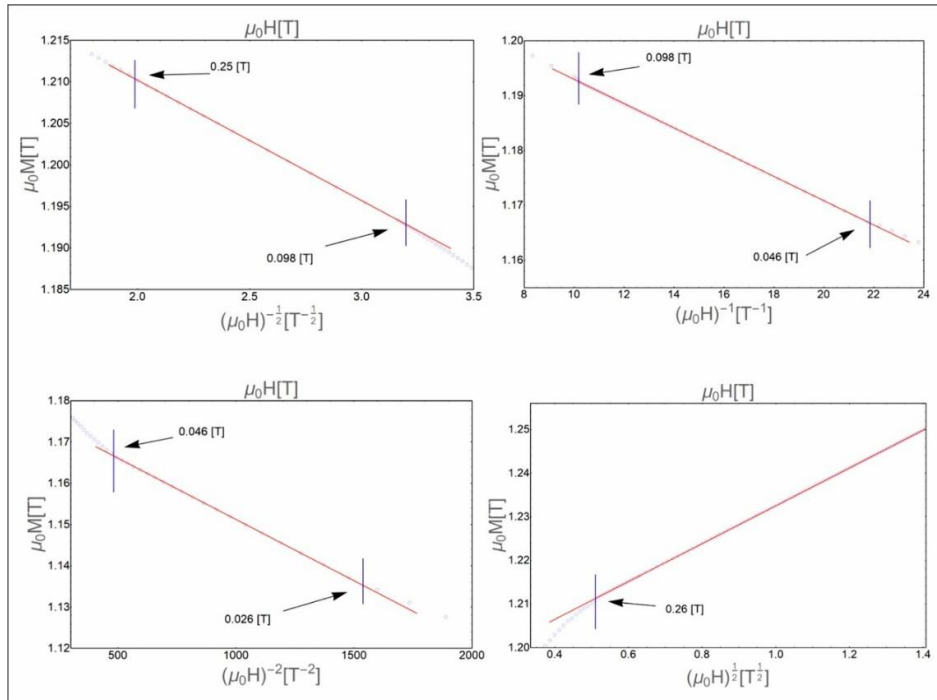
Podobny przebieg wysokopolowych krzywych magnetyzacji jak dla stopu $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,25}$ zaobserwowano również dla pozostałych badanych stopów (rysunki 46 - 50).



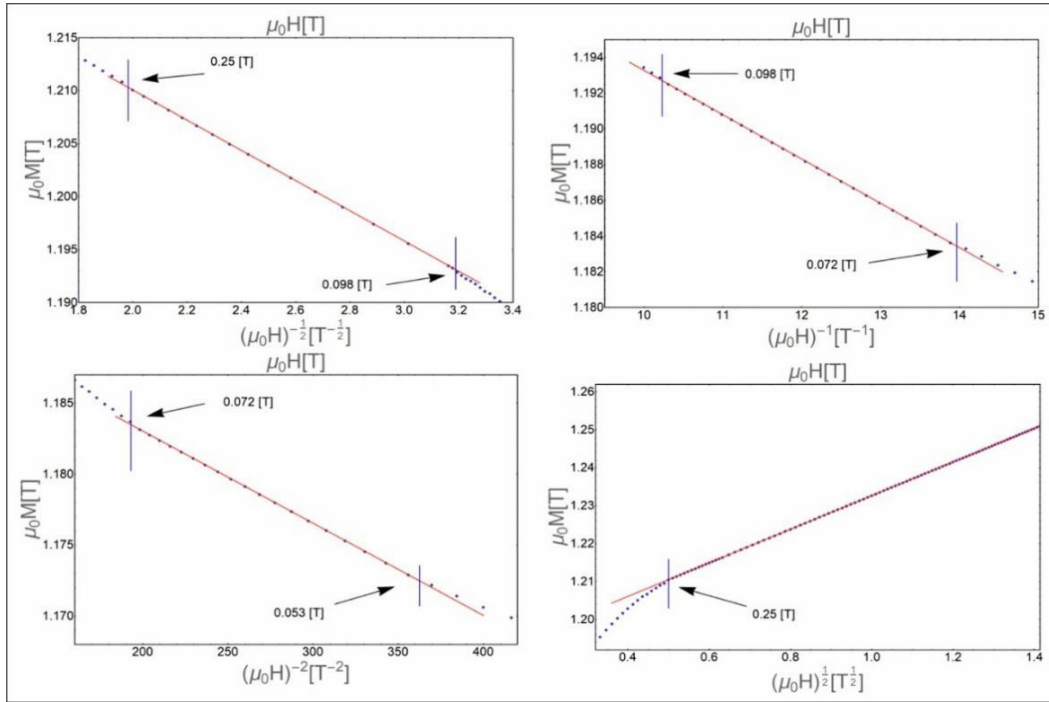
Rys. 46 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,5}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,5}$ w stanie po zestaleniu



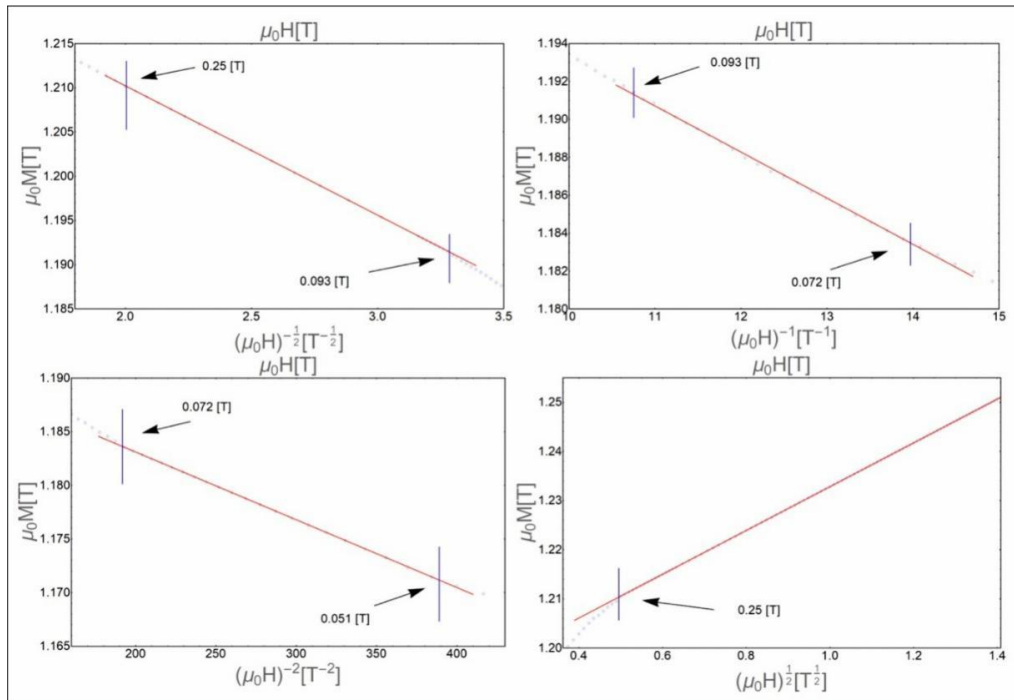
Rys. 47 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{10.25}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0.75}$ w stanie po zestaleniu



Rys. 48 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{10.00}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1.00}$ w stanie po zestaleniu.



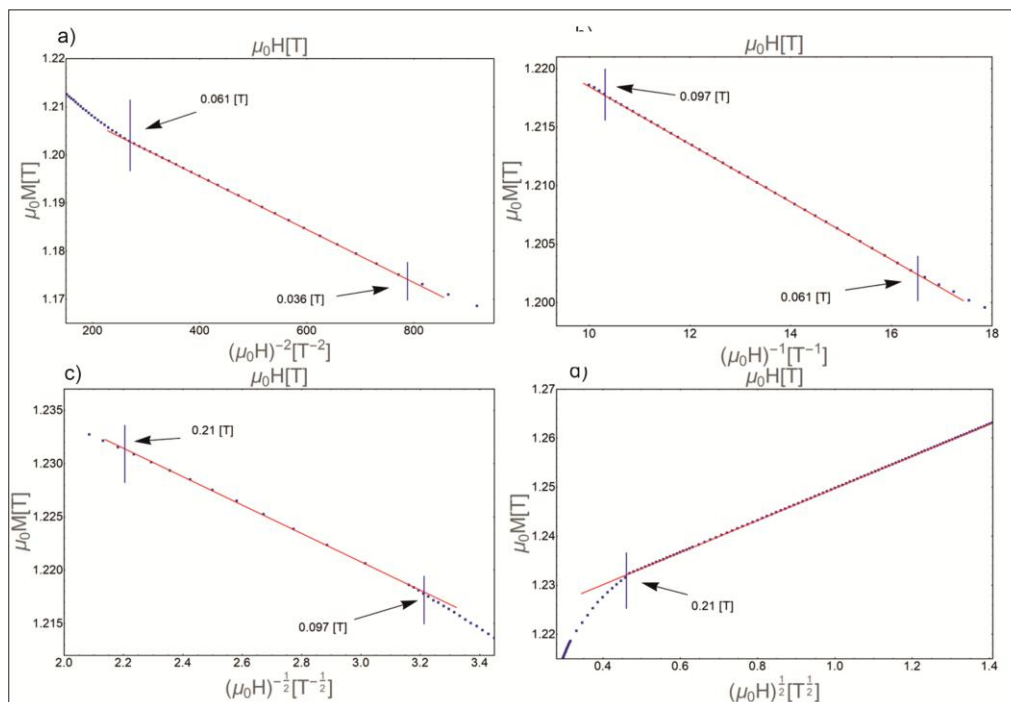
Rys. 49 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{9.75}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1.25}$ w stanie po zestaleniu



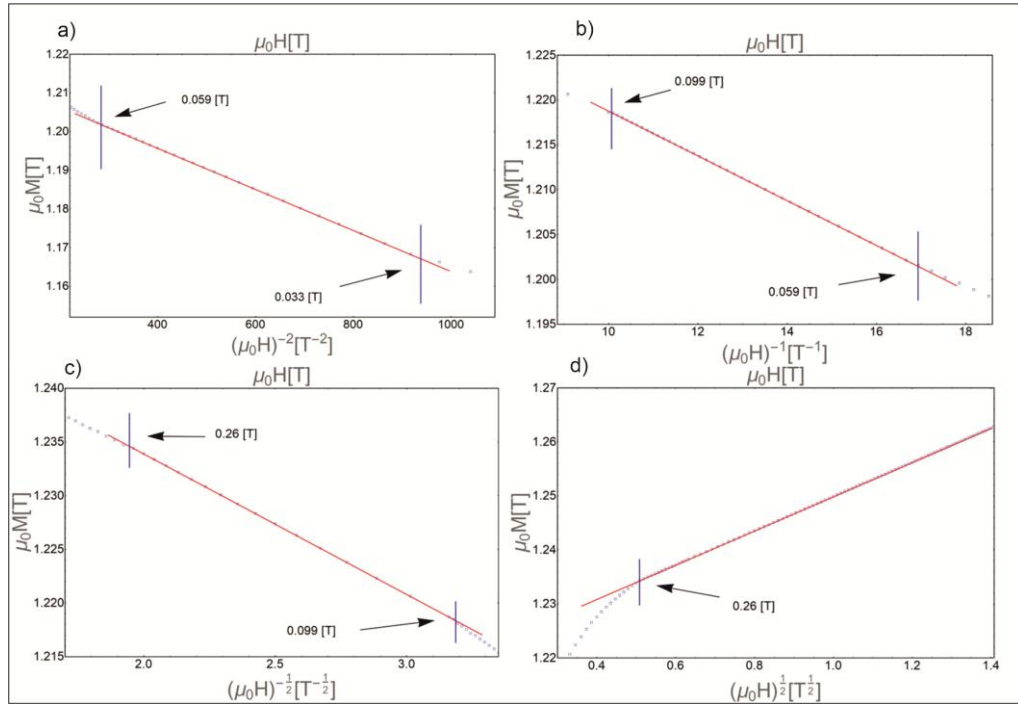
Rys. 50 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{9.50}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1.5}$ w stanie po zestaleniu

10.9 Podejście do ferromagnetycznego nasycenia dla próbek po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min

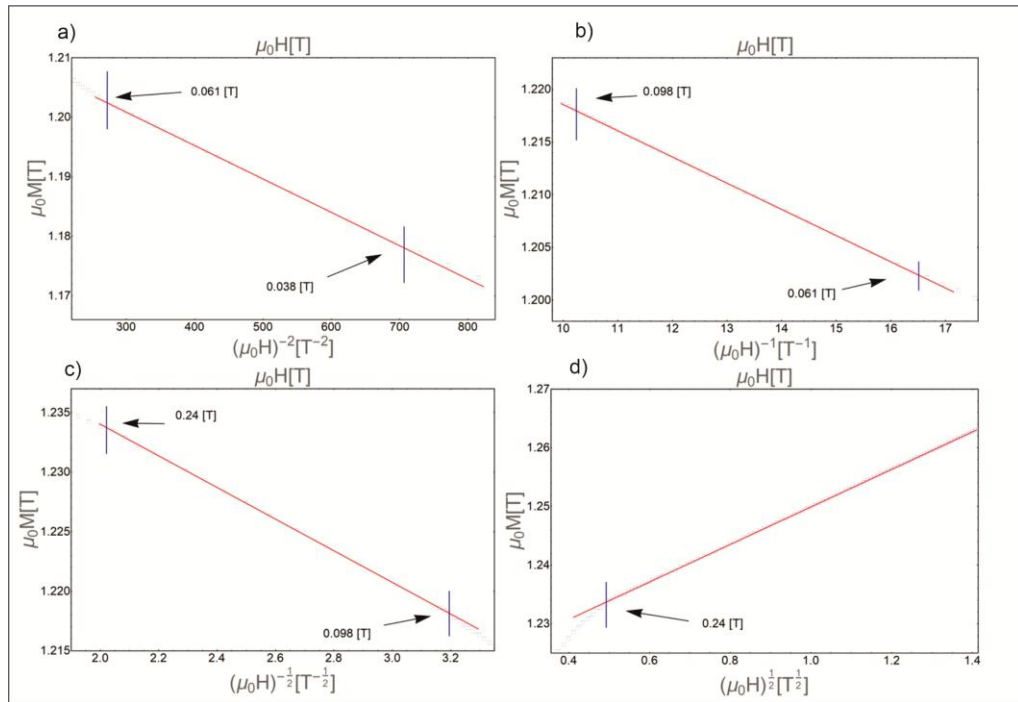
Podobne krzywe magnetyzacji otrzymane dla badanych stopów po obróbce cieplnej zamieszczono na rysunkach 51 – 57.



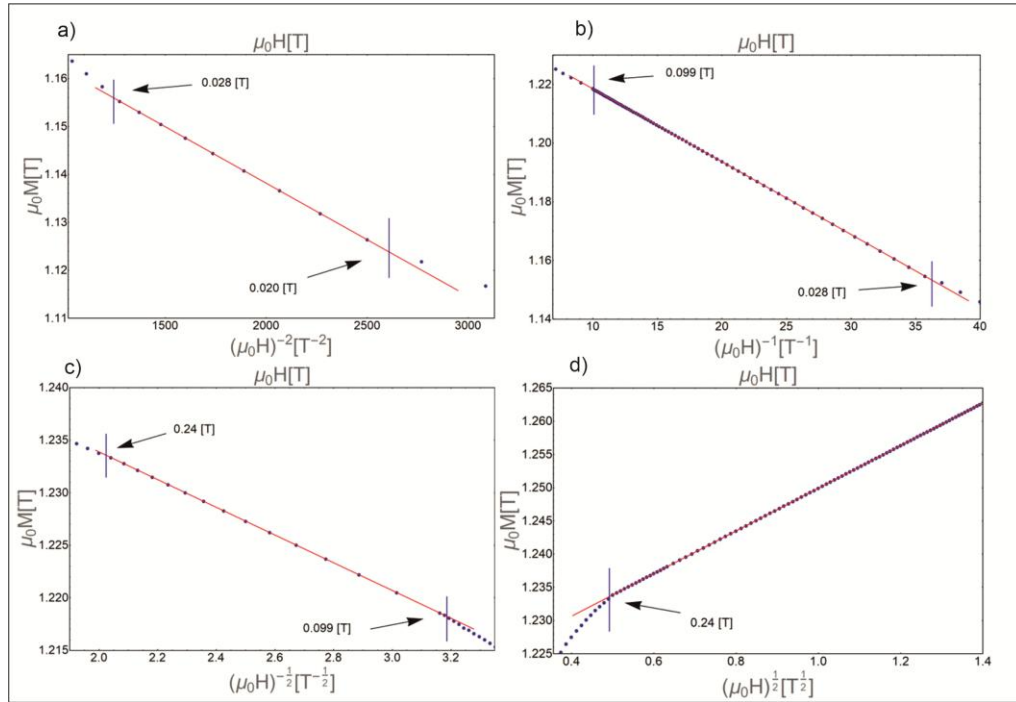
Rys. 51 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{11}Zr_2Hf_2B_{20}$ poddanego obróbce termicznej



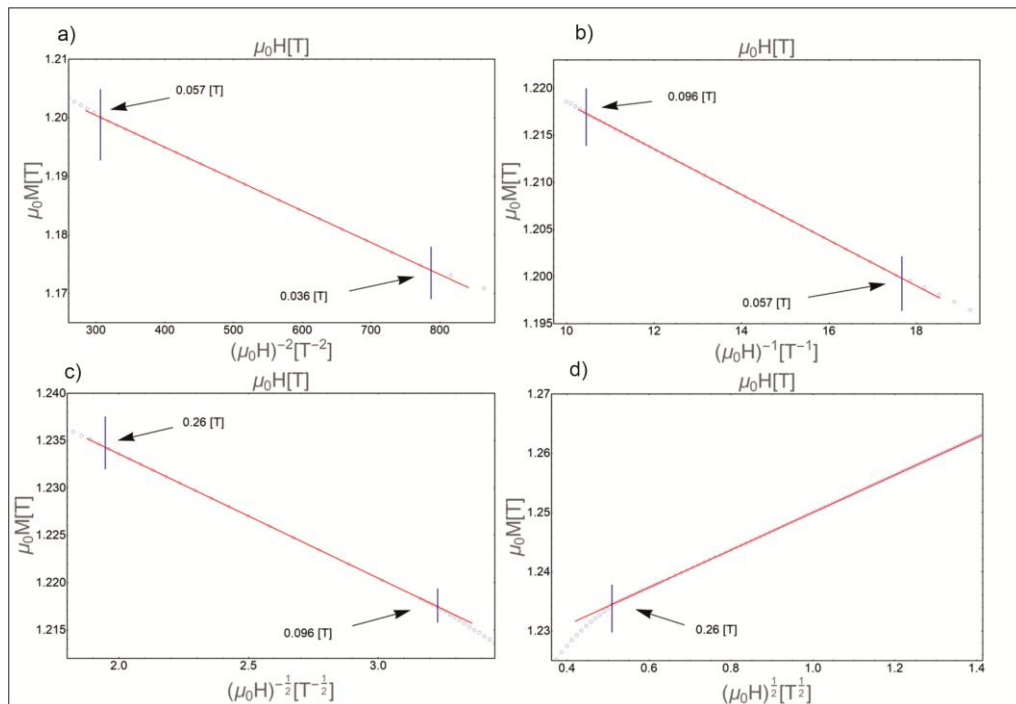
Rys. 52 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{10,75}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0,25}$



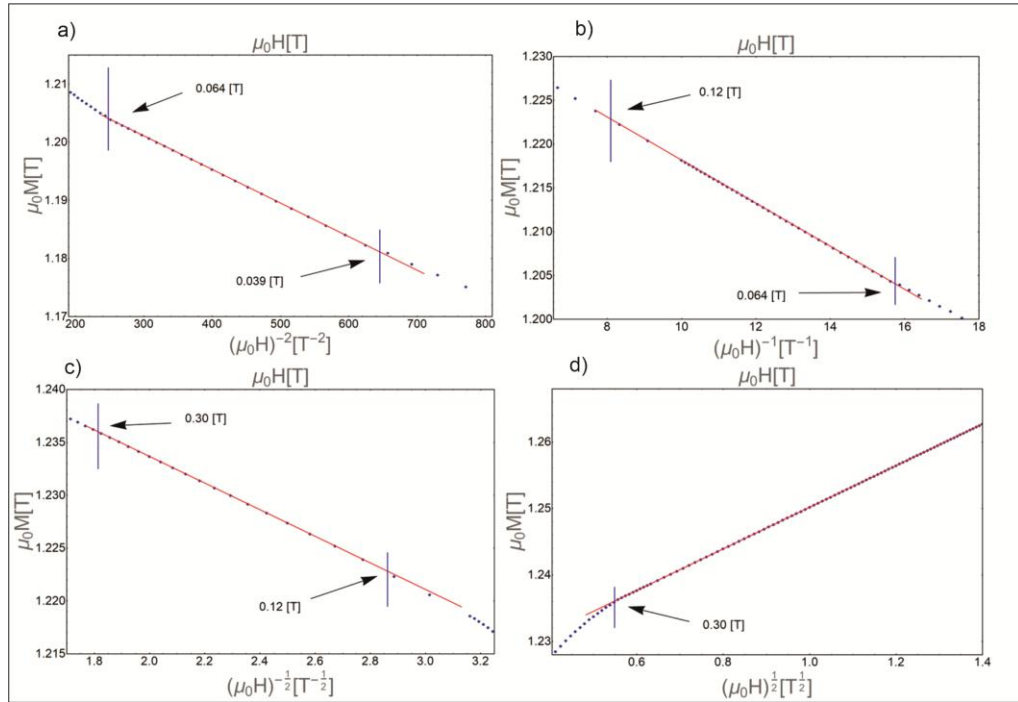
Rys. 53 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{10,50}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0,50}$



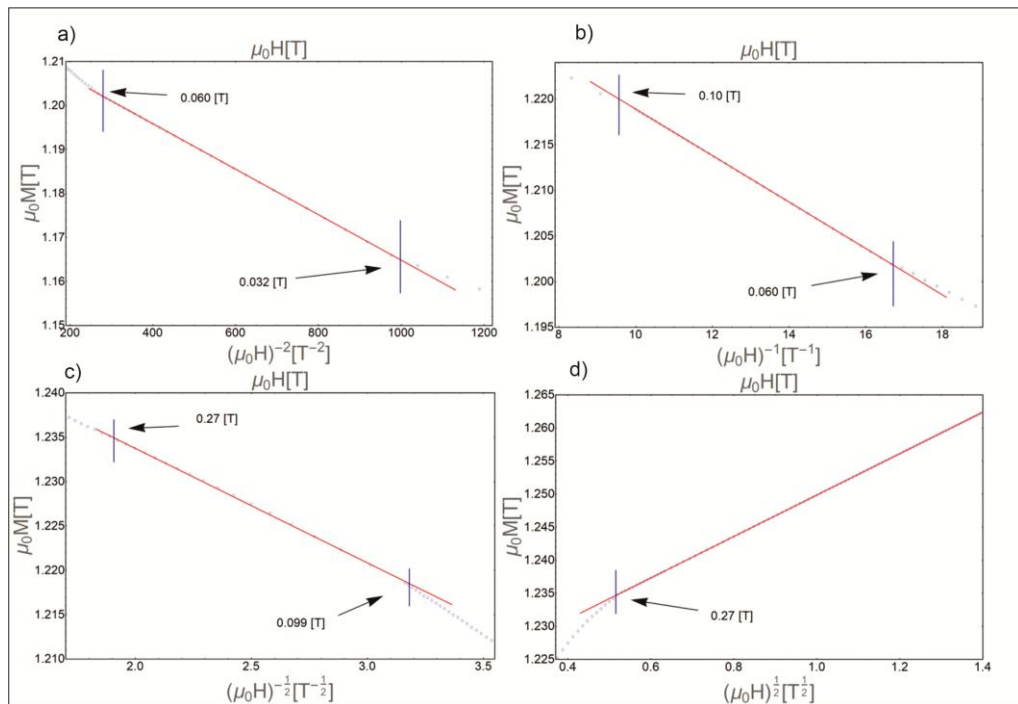
Rys. 54 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{10.25}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0.75}$



Rys. 55 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{10}Zr_2Hf_2B_{20}Si_1$



Rys. 56 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{9.75}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1.25}$



Rys. 57 Wysokopolowe krzywe magnetyzacji $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-2})$ (a), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1})$ (b), $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{-1/2})$ (c) i $\mu_0 M_s((\mu_0 H)^{1/2})$ (d) dla stopu amorficznego $Fe_{65}Co_{9.50}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1.50}$

W przypadku wszystkich stopów poddanych obróbce cieplnej na proces przemagnesowania dominujący wpływ mają dipole pseudodyslokacyjne. Dalszy wzrost magnetyzacji wynika z tłumienia termicznie wzbudzanych fal spinowych – paraproces *Holsteina–Primakoffa*.

Uzyskane parametry, pochodzące z analizy krzywych magnetyzacji w wysokich polach, zestawiono w **Tabeli 7**.

Tabela 7. Doświadczalne wartości parametrów $a_{1/2}$, a_1 , b , parametr sztywności fali spinowej D_{sp} , szerokość pseudo-dyslokacyjnych dipoli D_{dip} oraz gęstość powierzchniowa $N = 1/D_{dip}^2$

Parametr	$a_{1/2}$ [T ^{1/2}]	a_1 [T]	a_2 [T ²]	b [T ^{1/2}]	D_{sp} [10 ⁻² meVnm ²]	D_{dip} [nm]	N_{dip} [10 ¹⁶ m ⁻²]
Dla stopu w stanie po zestaleniu							
Fe ₆₅ Co ₁₁ Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀	1,7452	-----	0,0019	4,3965	53,32	3,88	6,61
Fe ₆₅ Co _{10,75} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si _{0,25}	1,4525	0,2246	0,0039	4,4454	52,93	4,17	5,74
Fe ₆₅ Co _{10,5} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si _{0,5}	1,4621	0,2172	0,0024	4,4875	52,60	4,16	5,77
Fe ₆₅ Co _{10,25} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si _{0,75}	1,4875	0,3006	0,0108	4,2313	54,70	3,93	6,44
Fe ₆₅ Co ₁₀ Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si ₁	1,4488	0,2213	0,0029	4,3374	53,80	4,12	5,87
Fe ₆₅ Co _{10,25} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si _{1,25}	1,4259	0,2481	0,0065	4,4286	53,06	4,17	5,72
Fe ₆₅ Co ₁₀ Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si _{1,5}	1,4625	0,2431	0,0063	4,4526	52,87	4,17	5,74
Dla stopu poddanego obróbce termicznej							
Fe ₆₅ Co ₁₁ Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀	1,3322	0,2463	0,0055	0,0327	64,91	5,04	3,93
Fe ₆₅ Co _{10,75} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si _{0,25}	1,3084	0,2495	0,0053	0,0316	66,38	4,58	4,76
Fe ₆₅ Co _{10,5} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si _{0,5}	1,3276	0,2487	0,0056	0,0319	65,93	4,75	4,42
Fe ₆₅ Co _{10,25} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si _{0,75}	1,3188	0,2482	0,0024	0,0320	65,77	4,74	4,43
Fe ₆₅ Co ₁₀ Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si ₁	1,3126	0,2422	0,0054	0,0316	66,38	4,58	4,76
Fe ₆₅ Co _{10,25} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si _{1,25}	1,2583	0,2458	0,0058	0,0313	66,87	4,28	5,45
Fe ₆₅ Co ₁₀ Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si _{1,5}	1,2907	0,2545	0,0052	0,0313	66,84	4,51	4,90

Podsumowanie

Badania zmian magnetyzacji w pobliżu punktu nasycenia ferromagnetycznego wykazały, że w silnych polach magnetycznych przemagnesowanie analizowanych stopów zachodzi głównie poprzez obrót momentów magnetycznych w rejonach

zlokalizowanych defektów, będących źródłem naprężeń krótkiego zasięgu, oraz poprzez tłumienie termicznie wzbudzanych fal spinowych przez zewnętrzne pole magnetyczne.

W oparciu o teorię *H. Kronmüllera* określono, które typy defektów strukturalnych mają kluczowy wpływ na proces magnesowania badanych materiałów w silnych polach magnetycznych. Ponieważ konkretne typy defektów ujawniają swój wpływ w ściśle wyznaczonych zakresach pola magnetycznego, możliwe jest precyzyjne powiązanie zmian krzywej magnetyzacji z ich obecnością. Badając podejście do ferromagnetycznego nasycenia, można nie tylko oszacować wielkość defektów, ale również wyciągnąć wnioski dotyczące gęstości upakowania atomów w danym stopie.

Na podstawie wyników przedstawionych w **Tabeli 7** można stwierdzić, że proces obróbki cieplnej stopów, poprzez nieodwracalne przegrupowanie atomów, powoduje zmniejszenie szerokości pseudo-dyslokacyjnych dipoli. Rodzaj defektów, które są źródłem naprężeń krótkiego zasięgu i odgrywają kluczową rolę w procesie magnesowania w silnych polach magnetycznych, jest ściśle uzależniony od składu chemicznego badanego stopu. Analiza wyników wykazała również, że obróbka termiczna prowadzi do zwiększenia gęstości upakowania atomów, co w bezpośredni sposób wpływa na wartość parametru sztywności fali spinowej (D_{sp}). Parametr ten, jak wiadomo, opisany jest równaniem:

$$D_{sp} = \sum S_i J(\vec{r}_i) \vec{r}_i^2 \cos^2(\vec{k}, \vec{r}_i) \quad (22),$$

gdzie:

S_i - przedstawia spin w położeniu r_i w stosunku do centralnego atomu

$J(r_i)$ - całka wymiany między centralnym atomem a atomem w położeniu $\vec{r}_i$, $\vec{k}$ - wektor falowy.

W przypadku amorficznych materiałów $\vec{r}_i$ określa położenie najbliższych sąsiadów atomów magnetycznych względem atomu centralnego. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [211] oczekiwano wzrostu wartości parametru D_{sp} po wyżarzaniu, co wiąże się ze zmianą wewnętrznej struktury próbki. Obróbka cieplna powoduje zmianę odległości pomiędzy najbliższymi atomami magnetycznymi. Według badań *Kaula* [212] oraz *Corba* [213], w zrelaksowanej strukturze amorficznej każdy atom magnetyczny

posiada średnio około 12 najbliższych sąsiadów, podczas gdy w strukturze naprężonej liczba ta wynosi jedynie 9–10. Wzrost parametru D_{sp} w przypadku stopów poddanych obróbce termicznej można zatem tłumaczyć zarówno zwiększoną liczbą sąsiadujących atomów magnetycznych, jak i poprawą lokalnego uporządkowania chemicznego (*SRO*).

10.10. Zjawisko anizotropii magnetycznej w badanych stopach w stanie po zestaleniu

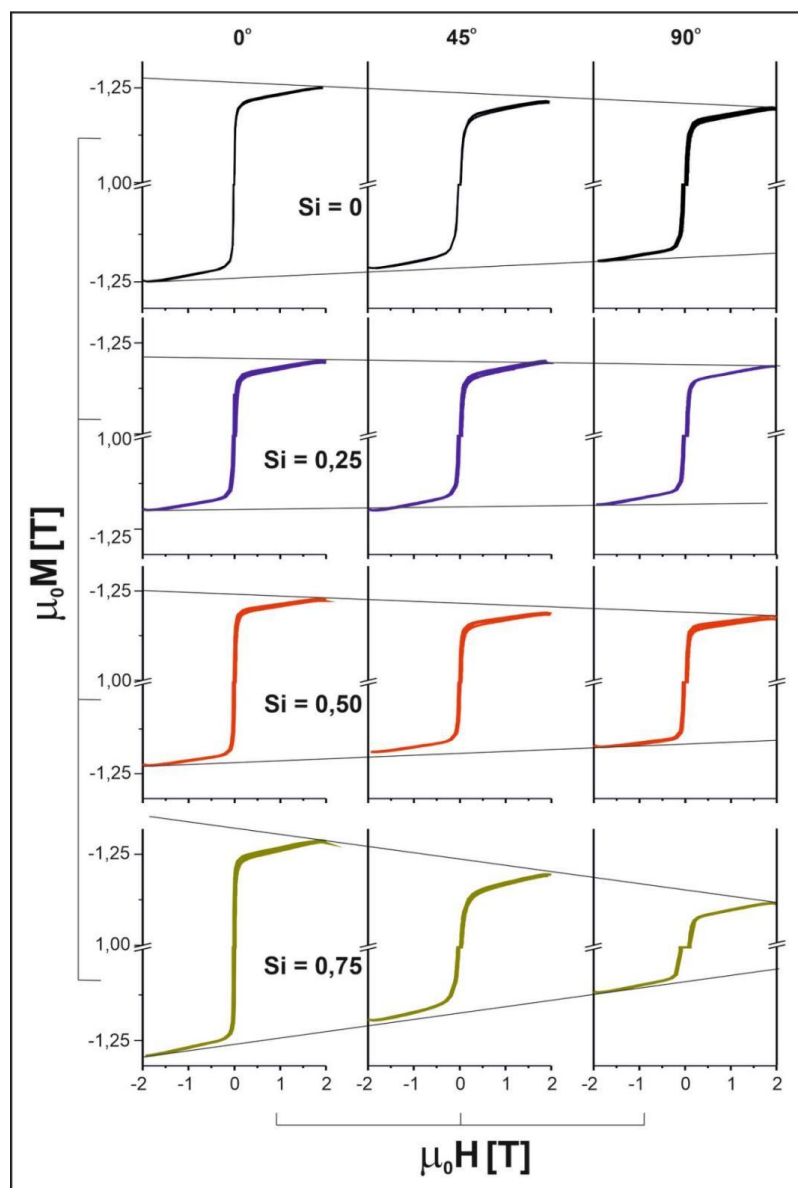
W materiałach amorficznych również tak samo jak w materiałach krystalicznych wyróżnia się anizotropię magnetyczną. Pomimo faktu, że materiały te mają chaotycznie rozmieszczone atomy w objętości materiału to nie są materiałami izotropowymi. Sama anizotropia to właściwość materiału zależna od kierunku w jakim jest badana. Generalnie anizotropia związana jest głównie z właściwościami mechanicznymi, optycznymi, cieplnymi, elektrycznymi i magnetycznymi. W niniejszej pracy będą analizowane właściwości magnetyczne z pomiarów magnetyzacji w funkcji przyłożonego pola magnetycznego dla pozycji 0° , 45° i 90° .

Materiały krystaliczne na osnowie żelaza cechują się kierunkowością domen magnetycznych, które układają się w określonych kierunkach w sieci krystalicznej. Najbardziej powszechnie stosowanym materiałem elektrotechnicznym są blachy transformatorowe, w których anizotropia jest wymuszana poprzez walcowanie prowadzące do nadawania tekstury kierunkowej. W czasie teksturowania blach transformatorowych obok optymalizacji właściwości magnetycznych tworzy się uprzywilejowany kierunek dla właściwości mechanicznych, co generuje dużą kruchość tych blach. W materiałach krystalicznych występuje dodatkowo zjawisko magnetostrykcji, które wpływa negatywnie na środowisko (wytwarzanie dużych ilości ciepła i hałas) oraz zwiększone koszty przesyłu energii, czyli ekonomię użytkowania. Generowane straty następują przy zmianie kierunku magnesowania.

Materiały amorficzne ze względu na swoją budowę należałoby opisywać jako izotropowe (brak uporządkowanej periodycznej struktury - brak wyznaczonego kierunku) i porównać bezpośrednio do cieczy. Jeśli jednak wziąć pod uwagę fakt, że rozpatrujemy „idealny” materiał amorficzny to należałoby go definiować jako izotropowy. W materiałach amorficznych anizotropia jest indukowana w wyniku chłodzenia,

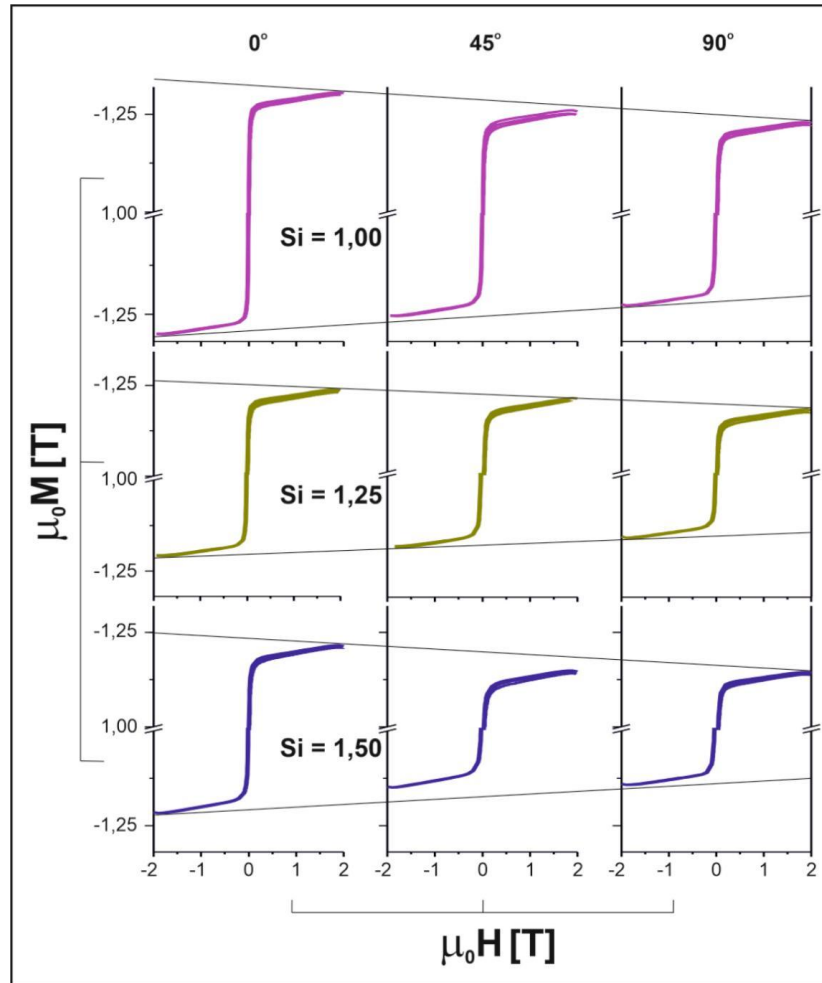
naprężeń wewnętrznych, czynników zewnętrznych jak np. przyłożone pole magnetyczne. Amorficzne taśmy to materiały wytwarzane przy dużych szybkościach chłodzenia i o małej grubości, rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. Podstawową ich zaletą jest bardzo mała anizotropia magnetyczna, co jest powodem minimalizowania strat w momencie zmiany kierunku magnesowania bez zmieszania magnetyzacji. Oznacza to dobrą przepuszczalność magnetyczną w każdym kierunku.

Na rysunkach 58 i 59 zamieszczono pętle histerezy magnetycznej dla badanych stopów zmierzone dla trzech kierunków magnesowania.



Rys. 58 Pętle histerezy magnetycznej zmierzone dla trzech kierunków magnesowania 0°, 45° i 90° dla badanych stopów: $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,25}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,5}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,5}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10,25}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{0,75}$

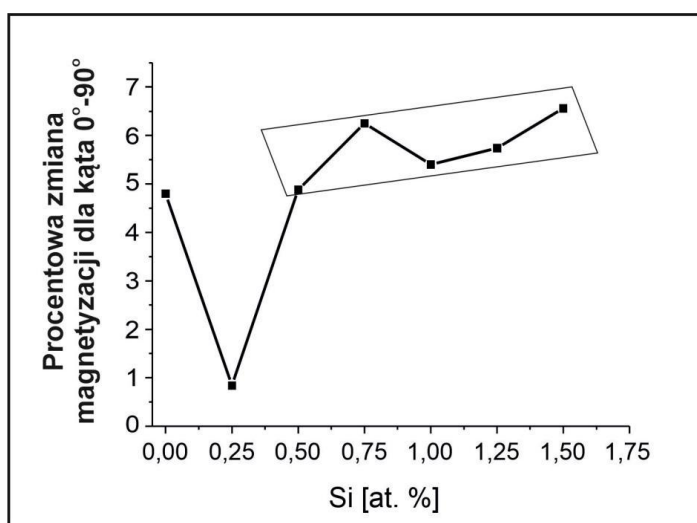
Wszystkie badane stopy zachowują taką samą tendencję, tj. następuje zmniejszanie się magnetyzacji oraz wzrost wartości pola koercji wraz ze zmianą kąt pomiaru na magnetometrze wibracyjnym od 0° do 90° . Na wykresach zamieszczonych na rysunkach 58 i 59 można obserwować wpływ zawartości krzemu na blokowanie przepływu strumienia magnetycznego.



Rys. 59 Pętle histerezy magnetycznej zmierzone dla trzech kierunków magnesowania 0° , 45° i 90° dla badanych stopów: $Fe_{65}Co_{10}Zr_2Hf_2B_{20}Si_1$, $Fe_{65}Co_{9,75}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1,25}$, $Fe_{65}Co_{9,50}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1,50}$

Dla próbki bez dodatku krzemu występuje nieznaczny spadek magnetyzacji, co związane jest prawdopodobnie z naprężeniami wewnętrznymi w badanej taśmie. Po wprowadzeniu $0,25\%$ *at.* krzemu magnetyzacja dla różnych kątów pomiarowych była praktycznie taka sama. Dodatek krzemu wpłynął na równomierne rozmieszczenie składników w stopie i ujednoludnienie struktury magnetycznej bez wyróżnienia w niej jakiegokolwiek kierunku uprzywilejowanego magnetycznie. Dalsze dodawanie do stopu

krzemu kosztem kobaltu ponownie miło oddziaływanie na budowę atomową stopów i co za tym idzie na strukturę magnetyczną. Biorąc pod uwagę fakt, że wszystkie taśmy były wykonywane przy takich samych parametrach, głównym czynnikiem na zmiany do magnetyzacji powinna być nieznaczna zmiana składu chemicznego. Jednak biorąc pod uwagę fakt, że zmiana składników stopu wpływa na jego zdolność odlewania i krzepnięcia, nie wolno wykluczyć, że w poszczególnych taśmach powstają w procesie produkcyjnym naprężenia mechaniczne o nieco zmiennej sile lokalnej. Należy zwrócić uwagę, że najkorzystniejsza pod względem przepływu strumienia magnetycznego była struktura stopu $Fe_{65}Co_{10,00}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1,00}$ oraz $Fe_{65}Co_{10,25}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0,75}$ dla których magnetyzacja wynosiła odpowiednio $1,3\ T$ i $1,28\ T$ dla kąta 0° [214]. Na rysunku 60 zamieszczono procentową zmianę magnetyzacji pomiędzy kątem pomiaru magnetyzacji w funkcji przyłożonego pola magnetycznego z zakresu od 0° do 90° dla wszystkich badanych próbek.



Rys. 60 Procentowa zmiana magnetyzacji pomiędzy kątem pomiaru magnetyzacji w funkcji przyłożonego pola magnetycznego z zakresu od 0° do 90° dla wszystkich badanych próbek

Uwzględniając dane zamieszczone na rysunku 60 można stwierdzić, że dodatek zawartości kremu w stopie od $0,5\% \text{ at.}$ aż do $1,5\% \text{ at.}$ wpływa na wzrost procentowy różnicy pomiędzy namagnesowaniem badanych próbek przy kącie 0° a namagnesowaniem przy kącie 90° , co oznacza wzrost kątowej anizotropii magnetycznej. Zmiana anizotropii magnetycznej opisuje wpływ Si na indukowanie w objętości materiału naprężeń wewnętrznych bezpośrednio związanych z lokalnym układem struktury [215]. Jedynie próbka z zawartością $Si = 0,25\% \text{ at.}$ dla każdej pozycji

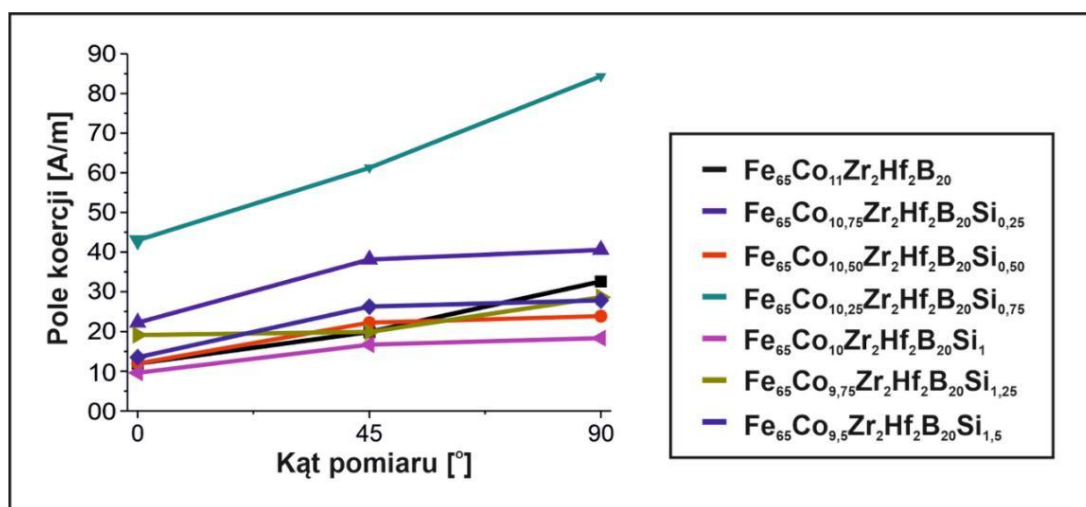
magnesowania tj. 0° , 45° , 90° wykazuje prawie taką samą magnetyzację w wyższych polach magnetycznych (największa izotropowość magnetyczna). W **Tabela 8** zamieszczono dane zebrane z analizy statycznych pętli histerezy magnetycznej zmierzonych dla badanych stopów w kierunku 0° , 45° , 90° .

Tabela 8. Dane zebrane z analizy statycznych pętli histerezy magnetycznej zmierzonych dla badanych stopów w kierunku 0° , 45° , 90°

Skład stopu	Kąt pomiaru	Magnetyzacja	Pole koercji
	0	1,25	11,94
Fe ₆₅ Co ₁₁ Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀	45	1,21	19,89
	90	1,19	32,63
	0	1,19	11,94
Fe ₆₅ Co _{10,75} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ S	45	1,19	22,28
	90	1,18	23,87
	0	1,23	22,28
Fe ₆₅ Co _{10,5} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si	45	1,19	38,20
	90	1,17	40,58
	0	1,28	42,97
Fe ₆₅ Co _{10,25} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ S	45	1,20	61,27
	90	1,12	84,35
	0	1,30	9,55
Fe ₆₅ Co _{10,00} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀	45	1,25	16,71
	90	1,23	18,30
	0	1,22	19,10
Fe ₆₅ Co _{9,75} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si	45	1,20	19,89
	90	1,16	28,65
	0	1,22	13,53
Fe ₆₅ Co _{9,50} Zr ₂ Hf ₂ B ₂₀ Si	45	1,15	26,26
	90	1,14	27,85

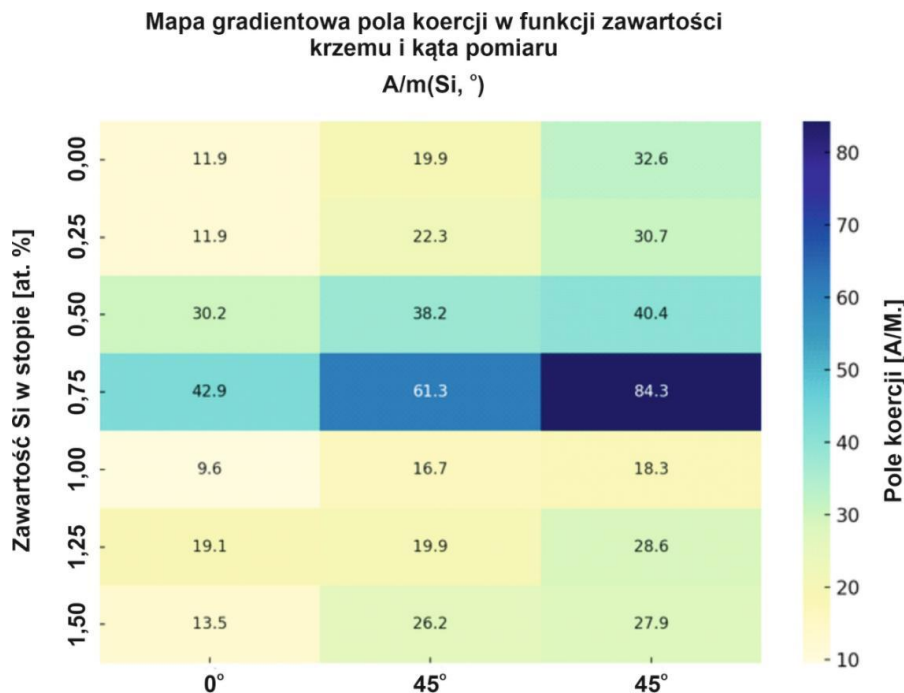
Jak wspomniano już wcześniej o dobrych parametrach magnetycznie miękkich dla ferromagnetyków obok swobodnego przepływu strumienia magnetycznego w materiale cechującym się wysoką magnetyzacją nasycenia należy jeszcze

wyszczególnić natężenie powściągające opisane jako wartość pola koercji. Dla różnych pozycji magnesowania w zależności od anizotropii materiału należało by się spodziewać odmiennych wartości pola koercji. Z danych zawartych w tabeli wynika, że bezwzględnie najlepszą próbką pod względem wartości pola koercji dla wszystkich kątów pomiaru magnetyzacji w funkcji przyłożonego pola magnetycznego jest ta zawierająca 1% at. krzemu. Na rysunku 61 zebrano dane z analizy wartości pola koercji dla różnych kątów pomiaru magnetyzacji w funkcji przyłożonego pola magnetycznego.



Rys. 61 Wartość pól koercji dla różnych kątów pomiaru magnetyzacji w funkcji pola magnetycznego dla badanych próbek w postaci taśm po zestaleniu

Pole koercji jest istotnym parametrem technicznym, który można także opisać jako odporność materiału na rozmagnesowanie, co generalnie wyznacza konieczną wartość energii, jaką trzeba przyłożyć, aby obrócić jego namagnesowanie. Dla lepszego zobrazowania zależności pola koercji od kąta pomiaru i zawartości krzemu przygotowano mapę gradientową (Rysunek 62). Na zamieszczonej mapie gradientowej zebrano dane numeryczne z tabeli dotyczące wartości pola koercji mierzonego dla kierunku 0° , 45° , 90° . Analizując mapę gradientową można zauważyć, że od próbki z zawartością $Si = 0\%$ at., aż do próbki z zawartością $0,75\%$ at. pole koercji rośnie, aby dla zawartości $Si = 1\%$ at. uzyskać najniższą wartość. Dla wyższych zawartości Si z badanego zakresu obserwowano nieznaczny wzrost pola koercji, co sugeruje, że taka zawartość Si w badanych taśmach jest czynnikiem poprawiającym stabilność struktury magnetycznej dla materiału ferromagnetycznego o właściwościach magnetycznie miękkich.

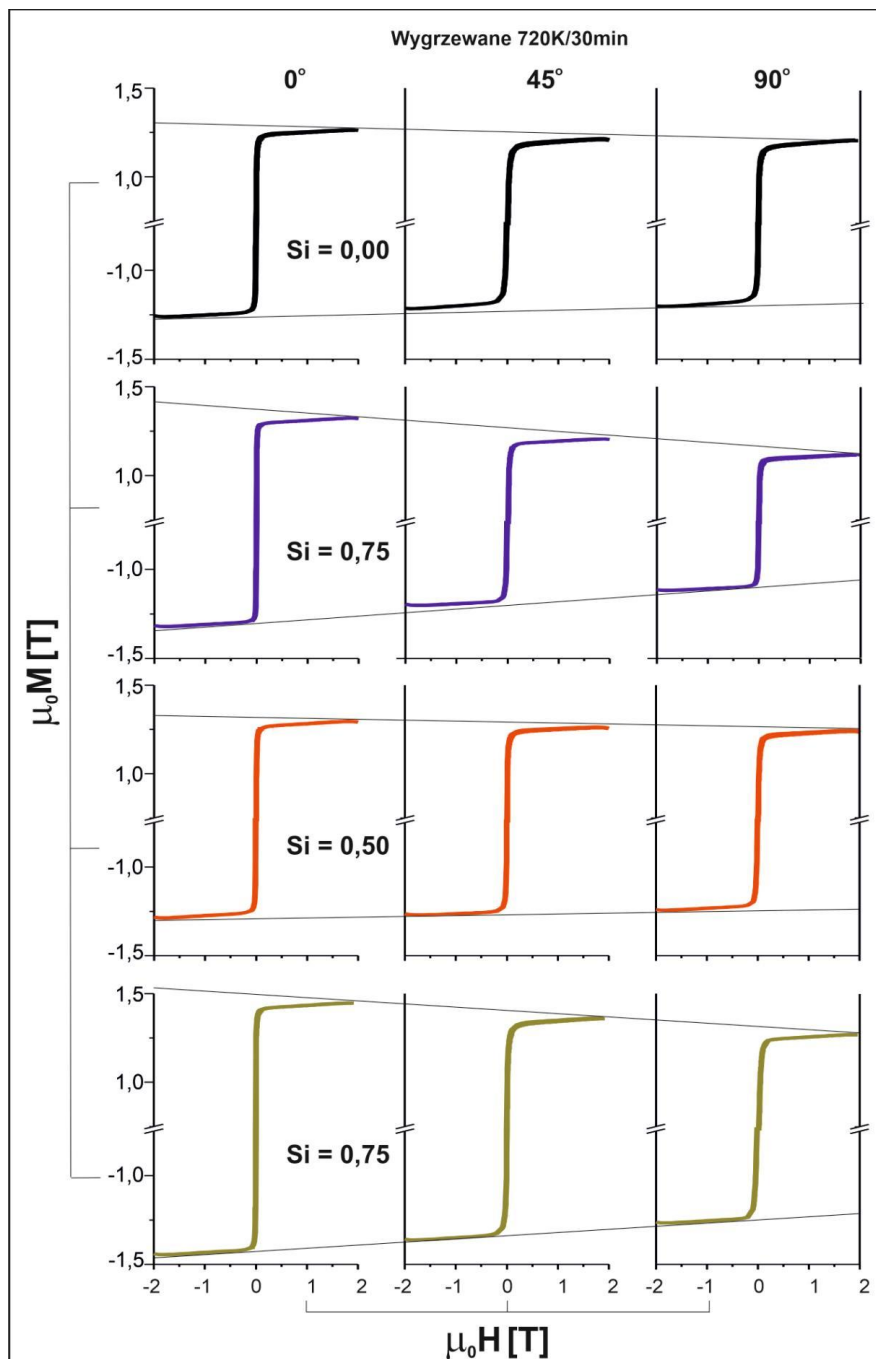


Rys. 62 Mapa gradientowa opisująca pole koercji w funkcji zawartości *Si* i kąta pomiaru

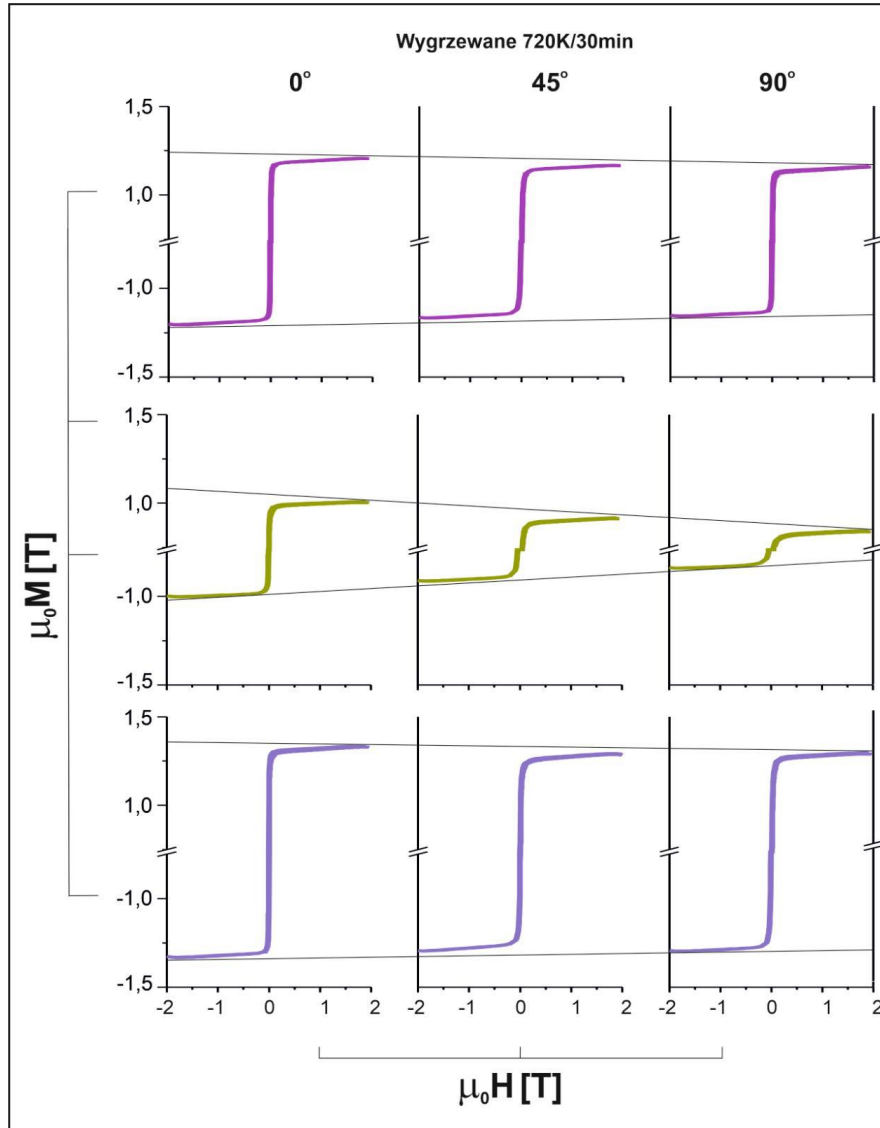
10.11 Zjawisko anizotropii magnetycznej w badanych stopach w stanie po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze $720K$ i czasie $30\ min$

Zmiana właściwości magnetycznych w tym magnetyzacji nasycenia w materiałach amorficznych może być wywołana w wyniku ich obróbki termicznej. Należy się spodziewać wzrostu magnetyzacji nasycenia w wyniku poprawy magnetycznych oddziaływań wymiennych poprzez odprężenie struktury prowadzące do lepszego ujednorodnienia materiału. Jak wspomniano wcześniej gęstość elektronowa w takim przypadku wzrasta, co w efekcie daje wzmocnienie momentów magnetycznych atomów *Fe* i *Co* oraz wpływa na lepszą, efektywną orientację ich spinów w wyniku oddziaływań wymiennych. W niniejszym rozdziale będą analizowane właściwości magnetyczne z pomiarów magnetyzacji w funkcji przyłożonego pola magnetycznego dla pozycji 0° , 45° i 90° dla próbek po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze $720K$ i czasie $30\ min$. Należy zauważyć, że podobnie jak dla próbek w stanie po zestaleniu wszystkie badane stopy po procesie izotermicznego wygrzewania zachowują się podobnie, występuje zmniejszanie się magnetyzacji oraz wzrost wartości pola koercji wraz ze zmianą kąta pomiaru na magnetometrze wibracyjnym od 0° do 90° . Na rysunkach

63 i 64 zamieszczono statyczne pętle histerezy magnetycznej zmierzone dla próbek badanych stopów w stanie po obróbce termicznej.



Rys. 63 Pętle histerezy magnetycznej zmierzone dla trzech kierunków magnesowania 0° , 45° i 90° dla badanych stopów w stanie po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze $720K$ i czasie 30 min : $Fe_{65}Co_{11}Zr_2Hf_2B_{20}$, $Fe_{65}Co_{10,75}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0,25}$, $Fe_{65}Co_{10,5}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0,5}$, $Fe_{65}Co_{10,25}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0,75}$



Rys. 64 Pętle histerezy magnetycznej zmierzone dla trzech kierunków magnesowania 0° , 45° i 90° dla badanych stopów po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min : $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{9.75}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1.25}$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{9.50}\text{Zr}_2\text{Hf}_2\text{B}_{20}\text{Si}_{1.50}$

Z analizy przebiegów statycznych pętli histerezy magnetycznej zamieszczonych na rysunkach 63 i 64 można stwierdzić, że dla próbek z zawartością Si na poziomie $0,5\%$ at. ; $0,75\%$ at. i $1,25\%$ at. różnica pomiędzy wartością magnetyzacji nasycenia dla kąta 0° a kąta 90° jest znacznie większa niż dla pozostałych badanych próbek. Pomiary wykonywano dla tych samych kawałków taśmy co pomiary w stanie po zestaleniu. Nie jest więc możliwe, aby był to efekt związany z niejednorodnością taśmy po procesie odlewania. Jeśli chodzi o próbkę bez Si to zmiana procentowa M_s dla $0^\circ - 90^\circ$ jest porównywalna i można stwierdzić, że odprężanie materiału nie mało żadnego wkładu w wartość magnetyzacji. Obserwowane gwałtowne skoki różnicy procentowej są związane z redystrybucją atomów i tworzeniem klastrów wyznaczających kierunki

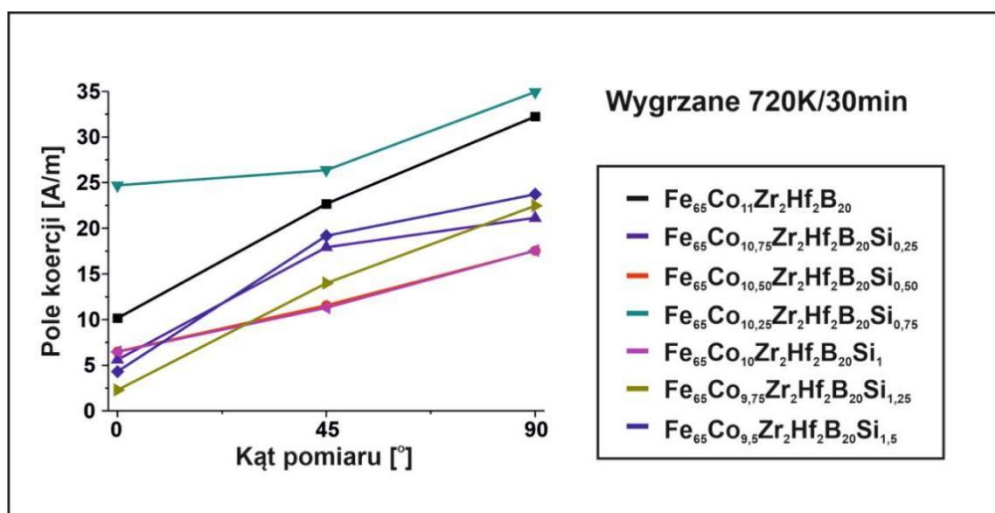
magnesowania. Ciekawym jest fakt, że dla próbek stopów $Fe_{65}Co_{10}Zr_2Hf_2B_{20}Si_1$, $Fe_{65}Co_{9,75}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1,25}$ wygrzewanie miało wpływ na zmniejszenie magnetyzacji przy jednoczesnym zmiękczeniu stopu, które objawia się zminimalizowaniem wartości pola koercji. Zjawisko takie można wytłumaczyć na podstawie tak zwanego wpływu Si na rozcieńczanie Fe (spadek wartości magnetyzacji i jednoczesny spadek wartości pola koercji).

Tabela 9. Dane zebrane z analizy statycznych pętli histerezy magnetycznej zmierzonych dla badanych stopów w stanie po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min w kierunku 0°, 45°, 90°

Skład stopu	Kąt pomiaru	Magnetyzacja	Pole koercji
	0	1,26	10,16
$Fe_{65}Co_{11}Zr_2Hf_2B_{20}$	45	1,22	22,68
	90	1,20	32,23
	0	1,28	6,50
$Fe_{65}Co_{10,75}Zr_2Hf_2B_{20}S$	45	1,27	11,56
	90	1,23	17,56
	0	1,32	5,61
$Fe_{65}Co_{10,5}Zr_2Hf_2B_{20}Si$	45	1,20	17,93
	90	1,12	21,13
	0	1,45	24,69
$Fe_{65}Co_{10,25}Zr_2Hf_2B_{20}S$	45	1,36	26,37
	90	1,27	34,93
	0	1,21	6,47
$Fe_{65}Co_{10,00}Zr_2Hf_2B_{20}S$	45	1,17	11,29
	90	1,15	17,56
	0	1,00	2,29
$Fe_{65}Co_{9,75}Zr_2Hf_2B_{20}Si$	45	0,92	13,98
	90	0,84	22,47
	0	1,34	4,30
$Fe_{65}Co_{9,50}Zr_2Hf_2B_{20}S$	45	1,30	19,19
	90	1,29	23,73

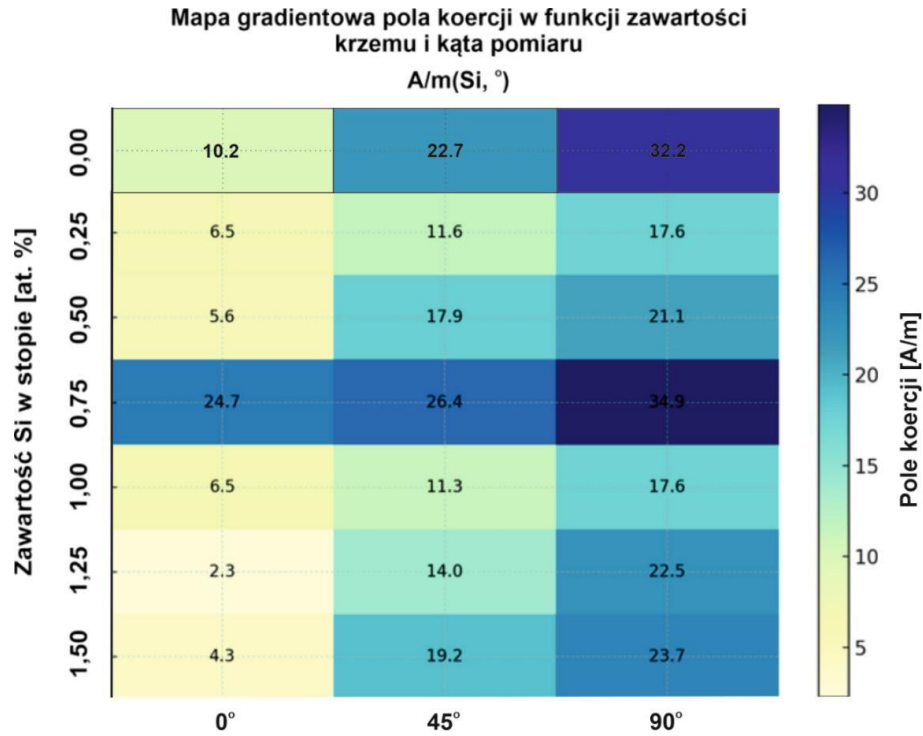
Oznacza to, że proces wygrzewania miał największy wpływ na zmianę otoczeń atomów magnetycznych w próbkach o zawartości Si - 1, 1,25 i 1,5% atomowo.

Na dyfraktogramach rentgenowskich dla stopów z $Si - 1,25\% \text{ at.}$ i $1,5\% \text{ at.}$ można obserwować piki krystalizacji co daje sygnał, że tworzą się obszary z obecnością oddziaływań dalekiego zasięgu między atomami. Wzrost udziału fazy krystalicznej (próbka $1,5\% \text{ at. Si}$) spowodował podwyższenie M_s i ograniczenie H_c do wartości $4,3 \text{ A/m}$. W tabeli 9 zebrano wyniki z analizy statycznych pętli histerezy magnetycznej zmierzonych dla badanych stopów w stanie po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min w kierunku 0° , 45° , 90° . Biorąc pod uwagę wartość magnetyzacji nasycenia oraz pola koercji należy uznać, że po procesie izotermicznego wygrzewania najlepsze właściwości magnetycznie miękkie posiada próbka z największą zawartością krzemu. Na rysunku 65 zebrano dane z analizy wartości pola koercji dla różnych kątów pomiaru magnetyzacji w funkcji przyłożonego pola magnetycznego po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min .



Rys. 65 Wartość pola koercji dla różnych kątów pomiaru magnetyzacji w funkcji pola magnetycznego dla badanych próbek w postaci taśm w stanie po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min

Podobnie jak dla stopów po wytworzeniu przedstawiono zależność pola koercji od kąta pomiaru i zawartości krzemu na mapie gradientowej dla próbek po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min (Rysunek 64). Na zamieszczonej mapie gradientowej zebrano dane numeryczne z tabeli dotyczące wartości pola koercji mierzonego dla kierunku 0° , 45° , 90° .



Rys. 66 Mapa gradientowa opisująca pole koercji w funkcji zawartości *Si* i kąta pomiaru dla próbek badanych stopów w stanie po zestaleniu i po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min

Podsumowanie

W paragrafie 10.10 i 10.11 przedstawiono wyniki pomiarów magnetyzacji w funkcji natężenia pola magnetycznego dla różnych kątów pomiaru: 0° , 45° , 90° dla próbek w stanie po zestaleniu i po procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze 720K i czasie 30 min w postaci taśm ze stopów $Fe_{65}Co_{11-x}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0+x}$ gdzie $x = 0$; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,00. Najwyższą wartość magnetyzacji dla każdej z badanych próbek w stanie po zestaleniu i po obróbce termicznej uzyskiwano dla wartości kąta 0° i wraz ze wzrostem kąta pomiaru tj. 45° , 90° obserwowano spadek magnetyzacji nasycenia. Takie zachowanie magnetyzacji jest świadectwem tego, że pomimo charakteryzacji struktury jako amorficznej (oprócz stopów po wygrzaniu z zawartością *Si* 1,25 i 1,5% at.) występuje zjawisko anizotropii. Należy wyraźnie stwierdzić, że relacja zmniejszania magnetyzacji nasycenia wraz ze zmianą kąta pomiaru była korelowana ze zmianą wartości pola koercji, które zgodnie z nią rosło. Spośród badanych stopów jeden: $Fe_{65}Co_{11-x}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0+x}$, gdzie $x = 0,25$ (Rysunek 58 - linie

zamykające punkty najwyższej magnetyzacji są bliskie ułożeniu równoległemu) wykazuje najbardziej jednorodną strukturę „amorficzną” tzn. jest najbliżej podobny do układu jaki można opisać jako izotropowy. Objawia się to najbardziej jednorodną strukturą magnetyczną. Jednak najlepsze właściwości magnetyczne dla próbek w stanie po zestaleniu opisujące materiały magnetycznie miękkie tj. najwyższą wartość magnetyzacji nasycenia i najniższą wartość pola koercji uzyskano dla próbki stopu $Fe_{65}Co_{11-x}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0+x}$, gdzie $x = 1$, które wynosiły odpowiednio: $\mu_0 M_s = 1,30 \text{ T}$ i $H_c = 9,55 \text{ A/m}$. Badany materiał zachowywał się sekwencyjnie co dobrze opisuje mapa gradientowa (*Rysunek 62*). Początkowo, dla stopów po zestaleniu, wartości parametrów się pogarszały wraz ze wzrostem zawartości krzemu do $0,75\% \text{ at.}$ Przy $1\% \text{ at.}$ krzemu osiągnięto gwałtowną poprawę parametrów a następnie z dalszym wzrostem zawartości krzemu w stopie obserwowano pogarszanie się wartości obu analizowanych parametrów i wzrost kątowej anizotropii (*Rysunek 62*). Znacznie lepsze parametry magnetycznie miękkie uzyskano dla próbek po procesie izotermicznego wygrzewania 720K i czasie 30 min. Generalnie zmniejszanie zawartości pola koercji w porównaniu do stopów w stanie po zestaleniu obserwowano dla każdej próbki po obróbce termicznej. Najlepsze parametry magnetycznie miękkie w ujęciu całościowym uzyskano dla próbek z zawartością $Si \ 1,5\% \text{ at.}$ po wygrzewaniu.

II.c. WNIOSKI

Przeprowadzone eksperymenty, analiza uzyskanych wyników oraz ich omówienie umożliwiły pełne zrozumienie badanego zagadnienia. Postawione tezy pracy zostały potwierdzone, a założony cel badawczy osiągnięty.

1. **Wytwarzanie próbek** – zastosowanie metody jednokierunkowego chłodzenia ciekłego stopu na miedzianym, wirującym walcu pozwoliło otrzymać próbki stopów: $Fe_{65}Co_{11}Zr_2Hf_2B_{20}$, $Fe_{65}Co_{10.75}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0.25}$, $Fe_{65}Co_{10.50}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0.50}$, $Fe_{65}Co_{10.25}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{0.75}$, $Fe_{65}Co_{10}Zr_2Hf_2B_{20}Si_1$, $Fe_{65}Co_{9.75}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1.25}$, $Fe_{65}Co_{9.5}Zr_2Hf_2B_{20}Si_{1.5}$. w postaci taśm o grubości około 30 μm .
2. **Obróbka termiczna** – opracowana procedura izotermicznego wygrzewania próbek w próżni (30 minut w temperaturze 720K) nie spowodowała powstania obszarów o daleko-zasięgowych oddziaływaniach międzyatomowych, z wyjątkiem stopów zawierających 1,25% at. oraz 1,5% at. Si. Oczekiwano pojawienia się fazy krystalicznej αFe jako pierwszej, jednak analiza dyfraktogramów wskazuje na odmienne położenie pików 2 θ .
3. **Właściwości magnetyczne** – po izotermicznym wygrzewaniu stopy wykazywały zdecydowanie korzystniejsze właściwości magnetycznie miękkie w porównaniu ze stanem po zestaleniu. Najlepsze uśrednione parametry uzyskano dla stopu zawierającego 1,5% at. Si.
4. **Struktura nanokrystaliczna** – w wyniku obróbki cieplnej powstały ziarna nanokrystaliczne o rozmiarze nieprzekraczającym 30 nm, występujące wyłącznie w stopach z zawartością 1,25% i 1,5% at. Si.

Podsumowując, wszystkie zaplanowane zadania badawcze realizowane w ramach Indywidualnego Planu Badawczego w Szkole Doktorskiej zakończyły się sukcesem, a cel pracy został w pełni osiągnięty.

LITERATURA

1. **Duwez, P.** Metallic glasses-historical background. [ed.] H. Beck H. J. Güntherodt. *Glassy Metals I. Topics in Applied Physics, vol 46*. Berlin, Heidelberg : Springer, 1981.
2. **W. Clement, R.H. Willens, P. Duwez.** *Nature*. 1960, 187, s. 869.
3. **M. H. Cohen, D. Turnbull.** Composition Requirements for Glass Formation in Metallic and Ionic Systems. *Nature*. 1961, 189, s. 131-132.
4. **Pawlik, P.** *Rola składu chemicznego i procesu kształtowania właściwości magnetycznych masywnych amorficznych i nanokrystalicznych stopów żelaza*. [ed.] S. Konstanciak Z. Nitkiweicz. Częstochowa : Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, 2011.
5. **P. Duwez, S.C.H. Lin.** *Journal of Applied Physics*. 1967, 38, s. 4096-4097.
6. **Chen, H. S.** Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*. 1974, Vol. 22, 12, s. 1505-1511.
7. **A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto.** Al-La-Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region. *Materials Transactions*. 1989, Vol. 30, 12, s. 965-972.
8. **D. Azuma, N. Ito, M. Ohta.** Recent progress in Fe-based amorphous and nanocrystalline soft magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020, 501.
9. **A. J. Drehman, A. L. Greer, D. Turnbull.** Bulk formation of a metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. *Applied Physics Letters*. 1982, 41.
10. **W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek.** Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering R*. 2004, 44, s. 45-89.
11. **Z. L. Mao, H. Chen, W. K. Wang.** Formation of bulk metallic glass Zr₆₀Ni₂₀Al₂₀ by high-pressure quenching. *Journal of Materials Science Letters*. 1993, Vol. 12, 21, s. 1729-1730.
12. **Y. Yokoyama, H. Inoue, K. Fukaura, A. Inoue.** Relationship Between the Liquidus Surface and Structures of Zr-Cu-Al Bulk Amorphous Alloys. *Materials Transaction*. 2002, Vol. 43, 3, s. 575-579.
13. **Y. Kawamura, Y. Ohno.** Spark welding of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*. 2001, Vol. 45, s. 127-132.
14. **H. R. Lashgari, D. Chu, S. Xie, H. Sun, M. Ferry, S. Li.** Composition dependance of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based

amorphous/nanocrystalline alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014, 391, s. 61-82.

15. **C. Liu, A. Inoue, F. L. Kong, E. Zanaeva, A. Bazlov, A. Churyumov, S. L. Zhu, F. Al-Marzouki, R. D. Shull.** Fe-B-Si-C-Cu amorphous and nanocrystalline alloys with ultrahigh hardness and enhanced soft magnetic properties . *Journal of Non-Crystalline Solids* . 2021, 554.

16. **X. Liu, J. Li, Y. Sun, A. He, Y. Dong, Y. Wang.** Effect of annealing temperature on magnetic properties and corrosion resistance of Fe_{75.8}Si₁₂B₈Nb_{2.6}Cu_{0.6}P₁ alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021, 15.

17. **Suzuki, K.** Nanocrystalline Soft Magnetic Materials: A Decade of Alloy Development. *Material Science Forum*. 1999, 312-314, s. 521-530.

18. **A. Pundt, G. Hampel, J. Hesse.** Research Progress of Stress-Induced Magnetic Anisotropy in Fe-Based Amorphous and Nanocrystalline Alloys. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*. 1992, Vol. 9, 4, s. 65-72.

19. **K. Hono, D. H. Ping, M. Ohnuma, H. Onodera.** Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ amorphous alloy. *Acta Materialia*. 1999, s. 997-1006.

20. **M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki.** Mossbauer and x-ray study of the structure and magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe₈₁Zr₇B₁₂ and Fe₇₉Zr₇B₁₂Cu₂ alloys. *Journal of Applied Physics* . 1996, Vol. 79, 993.

21. **L.K.Varga, É.Kisdi-Koszó, V.Strömc, K.V.Rao.** Thermomagnetic study of nanophases in Fe-based soft magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, Vol. 159, 3, s. L321-L323.

22. **K Brzózka, A Ślawska-Waniewska, P Nowicki, K Jezuita.** Hyperfine magnetic fields in FeZrB (Cu) alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 1997, Vol. 226, pp. 654-658.

23. **M. A. Willard, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, D. Thoma, K. Sickafus, J. O. Cross, V. G. Harris.** Structure and magnetic properties of (Fe_{0.5}Co_{0.5})₈₈Zr₇B₄Cu₁ nanocrystalline alloys. *Journal of Applied Physics*. 1998, 84, pp. 6773-6777.

24. **Zbroszczyk, J.** Microstructure and Some Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe_{73.5-x}Co_xCu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ Alloys. *Journal de Physique Archives*. 1997, Vol. 7, 8, s. 1019-1030.

25. **Drabold, D. A.** Topics in the theory of amorphous materials. *The European Physical Journal B*. 2009, 68, s. 1-21.
26. **F. Wang, D. Yin, J. Lv, S. Zhang, M. Ma, X. Zhang, R. Liu.** Effect on microstructure and plastic deformation behavior of a Zr-based amorphous alloy by cooling rate control. *Journal of Materials Science & Technology*. 2021, Vol. 82, s. 1-9.
27. **S. J. Skrzypek, K. Przybyłowicz.** *Inżynieria Metali i Technologie Materiałowe*. II zmienione. Warszawa : WNT, 2020.
28. **R. Babilas, A. Radona, P. Gębara.** Structure and Magnetic Properties of Fe–B–Si–Zr Metallic Glasses. *Acta Physica Polonica A*. 2017, Vol. 131, 4.
29. **Fiorillo, F.** *Measurement and characterization of magnetic materials*. s. 1.: Elsevier Academic Press. 2004.
30. **O'Handley, R. C.** Fundamental magnetic properties. [book auth.] F.E. Luborsky. *Amorphous Metallic Alloys*. Londyn : Butterworth-Heinemann, 1983, pp. 257-282.
31. **Wac-Włodarczyk, A.** *Materiały magnetyczne. Modelowanie i zastosowania*. Lublin : Politechnika Lubelska. 2012.
32. **D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemings and S. Mahajan, [ed.].** *The encyclopedia of advanced materials*. XI. Oxford : Pergamon/Elsevier. 1994.
33. **X. Huang, S. Ding, Z. Wang, L. Wang, M. Liu, Z. Wang, X. Liang, W. Liu.** Effects of annealing temperature on the structure characteristics of Fe₈₃Si₆B₆Cu₁Nb₁P_{1.5}C_{1.5} amorphous ribbons. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022, 580.
34. **Suryanarayana, C., [ed.].** *Non-equilibrium processing of materials*. Oxford : Pergamon/Elsevier. 1999.
35. **Liebermann, H. H., [ed.].** *Rapidly solidified alloys: processes, structures, properties, applications*. New York : Marcel Dekker. 1993.
36. **C. Suryanarayana, A. Inoue.** *Bulk Metallic Glasses*. Boca Raton : CRC Press, 2011.
37. **Suryanarayana, C.** Recent developments in nanostructured. *Advanced Engineering Materials*. 2005, Vol. 7, 11, s. 983-992.
38. **Smith, C. H.** Applications of rapidly solidified soft magnetic. [ed.] H. H. Liebermann. *Rapidly solidified alloys: processes, structures, properties, applications*. New York : Marcel Dekker, 1993, s. 617–663.

39. **Inoue, A.** Bulk glassy and nonequilibrium crystalline alloys by stabilization of supercooled liquid: fabrication, functional properties and applications. *Proceedings of the Japan Academy, Ser. B, Physical and Biological Sciences*. 2005, 81B, s. 156-188.
40. **C. Suryanarayana, A. Inoue.** Iron-based bulk metallic glasses. *International Materials Reviews*. 2013, Vol. 58, 3, s. 131-166.
41. **P. Murugaiyan, S. Bedanta, S. K.umar Jena, A. K. Panda, A. Mitra, S. Bysakh, R. K. Roy.** Crystallization and magnetic hardening behavior of Fe-rich FeSiBNb(Cu) melt-spun alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020, 502.
42. **B. Jeż, M. Nabialek, P. Pietrusiewicz, K. Gruszka, K. Bloch, J. Gondro, J. Rzącki, M. M. A. B. Abdullah, A. V. Sandu, M. Szota, K. Jeż and A. Salagacki.** The Structure and Properties of Rapid Cooled Iron Based Alloy. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017, 209.
43. **K. Gruszka, M. Nabialek, M. Szota, K. Bloch, J. Gondro, P. Pietrusiewicz, A.V. Sandu , A.M. Mustafa, Al Bakri, S. Walters, K. Walters, S. Garus, M. Dośpiał, J. Mizera.** Analysis of the Thermal and Magnetic Properties of Amorphous Fe₆₁Co₁₀Zr_{2.5}Hf_{2.5}Me₂W₂B₂₀ (Where Me = Mo, Nb, Ni Or Y) Ribbons. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2016, 2.
44. **M. Nabialek, P. Pietrusiewicz, K. Bloch, M. Szota.** An investigation into the effect of isothermal annealing on the structure (XRD), microstructure (SEM, TEM) and magnetic properties of amorphous ribbons and bulk amorphous plates. *International Journal of Materials Research*. 2015, Vol. 106, 7.
45. **P. Pietrusiewicz, K. Bloch , M. Nabialek , S. Walters.** Influence of 1% Addition of Nb and W on the Relaxation Process in Classical Fe-Based Amorphous Alloys. *Acta Physica Polonica A*. 2015, Vol. 127, 2, s. 397-399.
46. **J. Gondro, K. Bloch, P. Bragiel, M. Nabialek.** Curie Temperature and Microstructural Changes due to the Heat Treatment of Magnetic Amorphous Materials. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2016, Vol. 61, 1, pp. 451-456.
47. **Kronmüller, H.** Micromagnetism and microstructure of amorphous alloys (invited). *Journal of Applied Physics* . 1981, 52.
48. **Kronmüller, N. Lenge H.** Low temperature magnetization of sputtered amorphous Fe-Ni-B films. *Physica Status Solidi (A)*. 1986.

49. **Kronmüller, H.** Magnetic aftereffects, induced anisotropies, and the role of two-level systems in amorphous alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1984, Vol. 41, 1-3, s. 366-375.
50. **J. Gondro, J. Świerczek, J. Olszewski, J. Zbroszczyk, K. Sobczyk, W. H. Ciurzyńska, J. Rzącki, M. Nabialek.** Magnetization behavior and magnetocaloric effect in bulk amorphous $\text{Fe}_{60}\text{Co}_5\text{Zr}_8\text{Mo}_5\text{W}_2\text{B}_{20}$ alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012, 324, s. 1360-1364.
51. **V. A. Kataev, Yu. N. Starodubtsev.** Structure and magnetic properties of an annealed FeCuNiSiB amorphous alloy. *The Physics of Metals and Metallography*. 2006, 101, s. 349-354.
52. **A. Kalezić-Glišović, L. Novaković, A. Marčić, D. Minić, N. Mitrović.** Investigation of structural relaxation, crystallization process and magnetic properties of the Fe-Ni-Si-B-C amorphous alloy. *Materials Science Engineering B*. 2006, 131, s. 45-48.
53. **Vojtanik, P.** Magnetic relaxations in amorphous soft magnetic alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006, Vol. 304, 2, s. 159-163.
54. **J. Świerczek, J. Zbroszczyk, S. Szymura, B. Wysłocki.** Structural relaxations in amorphous Co-Fe-Si-B alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1994, 30, s. 545-547.
55. **Riveiro, J. M.** Reversible and irreversible structural relaxation in metallic glasses at low temperatures. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1989, Vol. 1, 2.
56. **J. Ding, H. Xu, Z. Shi, X. Li, T. Zhang.** Effect of primary $\alpha\text{-Fe}$ on soft magnetic properties of FeCuNbSiB amorphous/nanocrystalline alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021, 571.
57. **J. Zbroszczyk, H. Fukunaga, J. Olszewski, W. H. Ciurzyńska, M. Hasiak.** The role of Nb and Cu in the creation of nanostructure in Fe-based amorphous alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, 160, s. 277-278.
58. **J. Olszewski, J. Zbroszczyk, M. Hasiak, J. Kaleta, M. Nabialek, P. Brągiel, K. Sobczyk, W. Ciurzyńska, J. Świerczek, A. Łukiewska.** Microstructure and magnetic properties of Fe-Co-Nd-Y-B alloys obtained by suction casting method. *Journal of Rare Earths*. 2009, 27.
59. **J. Zbroszczyk, J. Olszewski, W. Ciurzyńska, M. Nabialek, P. Pawlik, M. Hasiak, A. Łukiewska, K. Perduta.** Glass-forming ability and magnetic properties of

bulk Fe₆₁Co₁₀Zr_{2,5}Hf_{2,5}W_{4-y}MeyB₂₀ (y=0 or 2, Me=Mo, nB, Ti) alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006, 304, s. 724-726.

60. **Y. Mao, Z. Zhu, H. Zhao.** Microstructures and soft magnetic properties of Fe_{73.5-x}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉Y_x (x= 0–1.5) alloys. *Results in Physics*. 2022, Vol. 34, 105232.

61. **Kronmüller, H.** Magnetization processes and the microstructure in amorphous metals. *Jurnal de Physique*. 1980, 41.

62. **J. Xu, X. Liu, G. Wang, T. Luo, J. Wang, J. Wang, K. Lu, Y. Yang.** Crystallization behavior, soft magnetic properties and good bending ductility of high Fe content FeSiBCuPC alloys induced by composition design. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, 859.

63. **L. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, A. He, T. Zhang, F. Li, Y. Dong, X. Wang.** FeSiBPNbCu Bulk Nanocrystalline Alloys with High GFA and Excellent Soft-Magnetic Properties. *Metals*. 2019, 9 (2).

64. **A. Calka, W. Dmowski.** *Technologia szkieł metalicznych*. Warszawa : IF PAN, 1983.

65. **Herzer, G.** Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Transactions on Magnetism*. 1990, Vol. 26, 5, s. 1397-1402.

66. —. Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Transactions on Magnetism*. 1989, Vol. 25, 5, s. 3327-3329.

67. **C. Fu, W. Zhang, Q. Xiang, Y. Qu, Y. Ren, B. Yu, K. Qiu.** Glass formation in Fe-Cr-Zr-B-Mo alloys by tuning Nb addition. *Research & Development*. 2021, 18.

68. **R. Babilas, M. Kadziolka-Gawel.** Mössbauer Study on Local Atomic Structure in Fe_{8-x}Nb_xB₂₀ (x = 4, 6) Metallic Glasses. *Acta Physica Polonica A*. 2015, 129.

69. **Herzer, G.** Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials. *Acta Materialia*. 2013, Vol. 61, 3, s. 718-734.

70. **L. Zhu, S.S. Jiang, Z.Z. Yang, G.B. Han, S.S. Yan, Y.G. Wang.** Magnetic properties of a Fe-based amorphous alloy with stress gradient. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021, 519.

71. **X. Wu, X. Li, S. Li.** Crystallization kinetics and soft magnetic properties of Fe₇₁Si₁₆B₉Cu₁Nb₃ amorphous alloys. *Materials Research Express*. 2020, 7.

72. **S.-G. Min, K.-S. Kim, S.-Ch. Yu, K.-W. Lee.** The magnetization behavior and magnetocaloric effect in amorphous Fe-Nb-B ribbons. *Materials Science Engineering A*. 2007, 449-451, s. 423-425.
73. **G. Bertotti, E. Ferrara, F. Fiorillo, P. Tiberto.** Magnetic properties of rapidly quenched soft magnetic materials. *Materials Science and Engineering: A*. 1997, 226-228, s. 603-613.
74. **Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi.** New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *Journal of Applied Physics*. 1988, 64.
75. **Johnson, W. L.** Bulk metallic glasses - A new engineering material. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 1996, 1, s. 383-386.
76. **Azaroff, L. V.** *Struktura i właściwości ciał stałych*. Warszawa : WNT, 1978.
77. **Pop, V.** Formation and characterisation of nanostructured metastable alloys. *Ecole Franco -Romanie: Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides -Brasow*. 2003.
78. **Ehrenfest, P.** Phase changes in the ordinary and extended sense classified according to the corresponding singularities of the thermodynamic potential. *Proceedings of the Academy of Sciences Amsterdam*. 1933, 36, s. 153-157.
79. **Tisza, L.** The Thermodynamics of Phase Equilibrium. *Annals of Physics*. 1961, 13, s. 1-92.
80. **W. M. Wanga, A. Gebert, S. Roth, U. Kuehn, L. Schultz.** Effect of Si on the glass-forming ability, thermal stability and magnetic properties of Fe-Co-Zr-Mo-W-B alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, 459, s. 203-208.
81. **Q. J. Chen, H. B. Fan, J. Shen, J. F. Sun, Z. P. Lu.** Critical cooling rate and thermal stability of Fe-Co-Zr-Y-Cr-Mo-B amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, 407, s. 125-128.
82. **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*. 2005, 389, s. 159-164.
83. **M. Iqbal, J. I. Akhter, H. F. Zhang, Z. Q. Hu.** Synthesis and characterization of bulk amorphous steels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, 354, s. 3284-3290.
84. **M. Zhu, C. Zhang, T. Xu, L. Yao, Y. Liu, M. Cai, Z. Jian.** Glass formation, magnetic properties, and electrical resistivity of the multi-component FeNbBCuNiCo amorphous alloys. *International Journal of Materials Research*. 2021, Vol. 112, 2.

85. **M. E. McHenry, M. A. Willard, D. E. Laughlin.** Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. *Progress in Materials Science*. 1999, 44, s. 291-433.
86. **Mort, J.** Applications of amorphous materials. *Physics in Technology*. 1980, 11.
87. **R. Crandall, W. Luft.** The Future of Amorphous Silicon Photovoltaic Technology. *Progress in photovoltaics; research and applications*. 1995, 3.
88. **S. Guha, J. Yang and A. Banerjee.** Amorphous Silicon Alloy Photovoltaic Research - Present and Future. *Progress in photovoltaics; research and applications*. 2000, 8, s. 141-150.
89. **Shah, A.** Chapter I-3-A - Thin-Film Silicon Solar Cells. [book auth.] S. A. Kalogirou. *McEvoy's Handbook of Photovoltaics (Third Edition) Fundamentals and Applications*. s.l. : Academic Press. 2018, s. 235-307.
90. **Nabialek, M.** Fabrication Methods for Bulk Amorphous Alloys. [ed.] R. Boddula, M. I. Ahamed, A. M. Asiri Inamuddin. *Alloy Materials and Their Allied Applications*. s.l. : Wiley-Scrivener. 2020, s. 1-25.
91. **Kulik, T.** *Nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie otrzymywane przez krystalizację szkieł metalicznych*. Warszawa : s.n., 1998.
92. **Christian, J.W.** *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. s.l. : Pergamon Press. 1975.
93. **U. Köstler, U. Herold.** Crystallization of Metallic Glasses. [ed.] H. Beck H. J. Güntherodt. *Topics in Applied Physics, Glassy Metals I*.
94. **C.K.Kim.** Effects of crystallization on the coercivity in Fe₇₈Si₉B₁₃ amorphous alloy. *Materials Science and Engineering: B*. 1996, Vol. 39, 3, s. 195-201.
95. **Köster, U.** Surface crystallization of metallic glasses. *Materials Science and Engineering*. 1988, 97.
96. **M. T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell.** Crystallisation kinetics and microstructure development in metallic systems. *Progress in Materials Science*. 2002, 47, s. 559-619.
97. **J. Świerczek, J. Lelątko.** Mössbauer studies of structure relaxations near nanocrystallization region in amorphous Fe₉₀Zr₇B₃ alloy. *Nukleonika*. 2007, 52, s. 37-41.
98. **A. Bodapati, M. M. J. Treacy, M. Falk, J. Kieffer, P. Keblinski.** Medium range order and the radial distribution function. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006, 352, s. 116-122.

99. **C.Y. Liu, Y.X. Zhang, G. Yuan, C.Y. Zhang, J. Kang, R.D.K. Misra.** Crystallization behavior and properties characterization for high-energy state FeSiBCuC metallic glass produced by strip casting. *Materials Science & Engineering A*. 2022, 837.
100. **Jiang, J. Z.** Mössbauer study of amorphous Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, 154, s. 375-381.
101. **W. H. Ciurzyńska, L. K. Varga, J. Olszewski, J. Zbroszczyk, M. Hasiak.** Mössbauer studies and some magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe_{87-x}Zr₇B₆Cu_x alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000, 208, s. 61-68.
102. **D. E. Polk.** The structure of glassy metallic alloys. *Acta Metallurgica*. 1972, Vol. 20, 4, s. 485-491.
103. **D. Szewiczek.** Wybrane materiał materiały amorficzne i nanokrystaliczne stopów na osnowie Ni lub Fe. *Open Access Library, Scientiic International Journal of the World Academy of Materials and Manufacturing Engineering publishing scientiic monographs in Polish or in English only*. 2011, 4.
104. **D.G Morris.** Crystallisation of the metglas 2826 amorphous alloy. *Acta Metallurgica*. 1981, 29, s. 1213-1220.
105. **I. Gutzov, S. Toshev.** *Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses*. [ed.] L. L. Hench. 1971.
106. **U. Köster, J. Meinhard.** Crystallization of highly undercooled metallic melts and metallic glasses around the glass transition temperature. *Materials Science and Engineering A*. 1994, 178, s. 271-278.
107. **B. Zuo, N. Saraswati, T. Sritharan, H.H. Hng.** Production and annealing of nanocrystalline Fe–Si and Fe–Si–Al alloy powders. *Materials Science and Engineering: A*. 2004, Vol. 371, 1-2, s. 210-216.
108. **K. Suzuki, J. M. Cadogan, V. Sahajwalla, A. Inoue, T. Masumoto.** The role of alloying elements in Cu-free nanocrystalline Fe-Nb-B soft magnetic alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 1997, 226-228, s. 554-558.
109. **Z. Chen, H. Liu, H. F. Wang, W. Yang, G. C. Yang, Y. H. Zhou.** A thermokinetic description for grain growth in nanocrystalline materials. *Acta Materialia*. 2009, Vol. 57, 5, s. 1466-1475.
110. **R. V. Ramanujan, S. W. Du.** Nanocrystalline structures obtained by the crystallization of an amorphous Fe₄₀Ni₃₈B₁₈Mo₄ soft magnetic alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, Vol. 425, 1-2, s. 251-260.

111. **D. Wang, K. Peng, B. Gu, Z. Han, S. Tang, W. Qin, Y. Du.** Influence of annealing on the magnetic entropy changes in $\text{Fe}_{81.6}\text{Mo}_4\text{Zr}_{3.3}\text{Nb}_{3.3}\text{B}_{6.8}\text{Cu}_1$ amorphous ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003, 358, s. 312-315.
112. **Y. Zhang, J. S. Blázquez, A. Conde, P. J. Warren, A. Cerezo.** Partitioning of Co during crystallisation of Fe–Co–Nb–B (–Cu) amorphous alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2003, Vol. 353, 1-2, s. 158-163.
113. **A. P. Thomas, M. R. J. Gibbs.** Anisotropy and magnetostriction in metallic glasses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1992, Vol. 103, 1-2, s. 97-110.
114. **M. Al-Haj, J. Barry.** Nanocrystallization Kinetics of $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_4\text{Nb}_4\text{B}_{5.5}\text{Al}_1$ Amorphous Alloy. *Journal of Materials Science Letters*. 1998, 17, s. 1125-1127.
115. **P. Jia, E. Wang, K. Han.** The Effects of a High Magnetic Field on the Annealing of $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ Bulk Metallic Glass. *Materials*. 2016, Vol. 9, 899.
116. **Leonowicz, M.** *Nanokrystaliczne materiały magnetyczne*. Warszawa : WNT, 1998.
117. **Z. Li, R. Parsons, H. Kishimoto, T. Shoji, A. Kato, J. Karel, K. Suzuki.** Nanocrystalline $(\text{Fe,Co,Ni})_{86}\text{B}_{14}$ soft magnetic alloys prepared by ultrarapid annealing . *Journal of Alloys and Compounds*. 2022, 902.
118. **X. Jia, B. Zhang, W. Zhang, Y. Dong, J. Li, A. He, R. Li.** Direct synthesis of Fe-Si-B-C–Cu nanocrystalline alloys with superior soft magnetic properties and ductile by melt-spinning. *Journal of Materials Science & Technology*. 2022, 108.
119. **B. Ślusarek, K. Chwastek, J. Szczygłowski, W. Wilczyński.** Właściwości magnetyczne wybranych nanokompozytów. *Prace Instytutu Elektrotechniki*. 2012, 258.
120. **Y. Li, N. Shen, Z. Zhang, Y. Wu, L. Chen, K. Lv, Z. He, F. Li, X. Hui.** Crystallization behavior and soft magnetic properties of Fe–B–P–C–Cu ribbons with amorphous/ α -Fe hierarchic structure. *Intermetallics*. 2021, 131.
121. **Y. Ma, W. Yang, J. Pei, H. Li, H. Lu, H. Liu, M. Li, W. Li, X. Sun, J. Li, A. Inoue.** Mechanism of low thermal conductivity for $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_8\text{Nb}_2\text{Cu}_1$ amorphous and nanocrystalline alloys at room temperature . *Journal of Non-Crystalline Solids* . 2022, 576.
122. **G. Zhang, H. Ni, Y. Li, T. Liu, A. Wang, H. Zhang.** Fe-based amorphous alloys with superior soft-magnetic properties prepared via smelting reduction of high-phosphorus oolitic iron ore . *Intermetallics*. 2022, 141.

123. **A. Takeuchi, A. Inoue.** Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*. 2005, Vol. 46, 12, s. 2817-2829.
124. **M. Nabialek, B. Jeż, K. Bloch.** The Influence of the Silicon Content on the Formation of Fe_{23}B_6 Metastable Phases in $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{11-x}\text{B}_{20}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{Hf}_2$ Bulk Amorphous Alloys. *Metallurgical and materials transactions A*. 2020, 51A.
125. **Jones, H.** *Rapid solidification of metals and alloys*. s.l. : University of Sheffield, 1982.
126. **R. Nowosielski, R. Babilas.** Fabrication of bulk metallic glasses by centrifugal casting method. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007, Vol. 20, 1-2.
127. —. Preparation, structure and properties of Fe-based bulk metallic glasses. *Engineering, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing*. 2010, Vol. 40, 2.
128. **C.Suryanarayana.** Rapid Solidification Processing. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*. 2002, s. 1-10.
129. **M. Abbasi, R. Gholamipour, F. Shahri.** Glass forming ability and mechanical properties of Nb-containing Cu–Zr–Al based bulk metallic glasses. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013, Vol. 23, 7, s. 2037-2041.
130. **Y.Y. Sun, M. Song, X.Z. Liao, Y.H He.** Mechanical properties of a FeCuSiB alloy with amorphous and/or crystalline structures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, Vol. 509, 23.
131. **K. Filipecka, P. Pawlik, J. J. Wysocki, P. Gębara.** Nowoczesne metody wytwarzania materiałów amorficznych. *Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie; Fizyka*. 2014, 9, s. 41-51.
132. **M. Nabialek, B. Jez, K. Jez, S. Walters, K. Bloch.** The Total Core Losses in Bulk Amorphous Rods of $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{10}\text{Y}_{8x}\text{Ni}_{2+x}\text{B}_{20}$ Alloys (Where $x = 0, 1$). *ACTA PHYSICA POLONICA A*. 2020, Vol. 137, 3.
133. **Płoszaj, B.** Magnetic balance for Curie temperature in amorphous material research. *European Journal of Materials Science and Engineering*. 2021, Vol. 6, 1.
134. **B. Jeż, J. Wysocki, S. Walters, P. Postawa, M. Nabialek.** The Process of Magnetizing FeNbYHfB Bulk Amorphous Alloys in Strong Magnetic Fields. *Materials*. 2020.

135. **K. Bloch, M. Nabialek, P. Postawa, A. V. Sandu, A. Śliwa, B. Jeż.** The Magnetisation Process of Bulk Amorphous Alloys: $\text{Fe}_{36+x}\text{Co}_{36-x}\text{Y}_8\text{B}_{20}$, Where: $x = 0, 3, 7$, or 12 . *Materials*. 2020, Vol. 13, 846.
136. **Nabialek, M.** *Wytwarzanie oraz właściwości stopów amorficznych i nanokrystalicznych na bazie żelaza*. Częstochowa : Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, 2012. ISSN 2080-2072.
137. **R. Nowosielski, S. Griner, I. Wnuk, P. Sakiewicz, P. Gramatyka.** Ferromagnetyczne kompozytowe rdzenie nanokrystaliczne. *Achievements in mechanical and materials engineering*. 2003.
138. **A. Inoue, K. Hashimoto.** Amorphous and Nanocrystalline Materials. *Advances in Materials Research*. Berlin; Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2001.
139. **T. Kulik, T. Horubala, H. Matyja.** Flash annealing nanocrystallization of Fe-Si-B based glasses. *Materiale Science and Enineering A157*. 1992, s. 107-112.
140. **T. Liu, A. He, A. Wang, X. Wang, H. Zhang, H. Ni.** Stabilizing Fe-based nanocrystalline alloys via a high-entropy strategy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022, 896.
141. **H. Lin, P. Hua, Q. Sun.** Effects of grain size and partial amorphization on elastocaloric cooling performance of nanostructured NiTi. *Scripta Materialia*. 2022, 209.
142. **Ch. Ma, N. Nishiyama, A. Inoue.** Fabrication and characterization of Coriolis mass flowmeter made from Ti-based glassy tubes. *Material Science and Engineering A*. 2005, 407, s. 201-206.
143. **J. Zbroszczyk, A. Młyńczyk, J. Olszewski, W. Ciurzyńska, B. Wyslocki, K. Perduta, J. Lelątko, M. Nabialek.** Ordering of α -FeCo phase in the nanocrystalline $\text{Fe}_{83-x}\text{Co}_x\text{Nb}_3\text{B}_{13}\text{Cu}_1$ ($x = 6, 25$ or 41.5) alloys. *Nukleonika*. 2007, 52, s. 29-32.
144. **A. Inoue, Z. Tao.** Fabrication of bulky Zr-based glassy alloys by suction casting into copper mold. *Materials Transactions*. 1995, Vol. 36, 9, s. 1184-1187.
145. **C. Fan, H. Choo, P. K. Liaw.** Influences of Ta, Nb or Mo additions in Zr-based bulk metallic glasses on microstructure and thermal properties. *Scripta Materialia*. 2005, Vol. 53, 12, s. 1407-1410.

146. **P. Sharma, X. Zhang Y. Zhang, A. Makino.** Competition driven nanocrystallization in high Bs and low coreloss Fe–Si–B–P–Cu soft magnetic alloys. *Scripta Materialia*. 2015, 95, s. 3-6.
147. **X. B. Zhai, Y.G. Wang, L. Zhu, C. C. Cao, Y.D. Dai, J.K. Chen, F. M. Pan.** Effect of heating rate on atom migration, phase structure and magnetic properties of the Fe₈₂Si₂B₁₁P₄Cu₁ alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018, 499, s. 337-343.
148. **K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto.** Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe-Zr-B and Fe-M-B-Cu (M=transition metal) alloys with high saturation magnetization (invited). *Journal of Applied Physics*. 1991, 70, s. 6232-6237.
149. **T. Kemény, D. Kaptás, L. F. Kiss, J. Balogh, I. Vincze, S. Szabó, D. L. Beke.** Structure and magnetic properties of nanocrystalline soft ferromagnets. *Hyperfine Interactions*. 2000, 130, s. 181-219.
150. **Goll, D.** Micromagnetism-Microstructure Relations and the Hysteresis Loop. [book auth.] S. Parkin H. Kronmüller. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*,. s.l. : John Wiley&Sons, 2007, Vol. 2, s. 1023-1058.
151. **M. Nabialek, M. Dośpiał, M. Szota. P. Pietrusiewicz,.** Influence of Solidification Speer on Quality and Quantity of Structural Defects in Fe₆₁Co₁₀Zr_{2.5}Hf_{2.5}Y₂W₂B₂₀ Amorphous Alloy. *Materials Science Forum*. 2010, 654-656, s. 1074-1077.
152. **H. Kronmüller, M. Fahnle, H. Grimm, R. Grimm, B. Groger.** Magnetic properties of amorphous ferromagnetic alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1979, 13, s. 53-70.
153. **H. Kronmüller, M. Fähnle.** *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*. 1st. s. l. : Cambridge University Press, 2009. pp. 274-294.
154. **Kronmuller, H.** Micromagnetism in Amorphous Alloys. *Micromagnetism in Amorphous Alloys*. 1979, Vol. 15, 5, s. 1218-1225.
155. **M. Hischer, R. Reisser, R. Würschum, H. E. Schaefer, H. Kronmüller.** Magnetic after-effect and approach to ferromagnetic saturation in naocrystalline iron. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995, 146, s. 117-122.
156. **T. Holstein, H. Primakoff.** Field dependece of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet. *Physical Review*. 1940, 58, s. 1098-1113.
157. **Kronmüller, M. Vazquez W. Fernengel H.** Approach to magnetic saturation in rapidly quenched amorphous alloys. *Physica Status Solidi (A)*. 1989.

158. **Kohmoto, O.** High-field magnetization curves of amorphous alloys. *Journal of Applied Physics* . 1982, 53.
159. **Nabialek, M.** *Wpływ metody wytwarzania oraz izotermicznego wygrzewania na jakość i ilość defektów strukturalnych w materiałach amorficznych.* Częstochowa : Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Politechniki Częstochowskiej, 2015.
160. **T. Holstein, H. Primakoff.** Magnetization near saturation in polycrystalline ferromagnet. *Physica Review*. 1941, 59, s. 388-394.
161. **Kohmoto, O.** High-field magnetization curves of amorphous alloys. *Journal of Applied Physics*. 1982, 53, s. 7486.
162. **J. Gondro, K. Bloch, M. Nabialek, S. Garus.** Influence of structural defects on the magnetic properties of massive amorphous $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{10}\text{Mo}_2\text{W}_x\text{Y}_8\text{B}_{20-x}$ ($x = 1, 2$) alloys produced with the injection casting method. *Materials and Technologies*. 2016, Vol. 50, 4, s. 559-564.
163. **J. Zbroszczyk, J. Świerczek, W. Ciurzyńska, M. Baran, B. Wysłocki, S. Szymura.** Approach to magnetic saturation in amorphous CoFeSiB ribbons after surface and heat treatment. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 109, 2-3, s. 221-227.
164. **W. F. Barrett, W. Brown, R.A. Hadfield.** Electrical conductivity and magnetic permeability of various alloys of Fe. *Sci. Trans. Roy. Dublin Soc.* 1900, 7, s. 67-126.
165. **R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chin.** Random anisotropy in amorphous ferromagnets. *Journal of Applied Physics*. 1978, 49, s. 1653-1658.
166. **F. Fiorillo, G. Bertotti, C. Appino, M. Pasquale.** Soft Magnetic Materials. [book auth.] J. G. Webster. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. s. 1: John Wiley & Sons. 1999.
167. **Coey, J. M. D.** *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge : Cambridge University Press, 2010. ISBN-13 978-0-511-67743-4.
168. **G. H. Ibach, M. Luth.** *Fizyka ciała stałego.* Warszawa : WNT. 1996.
169. **Morrish, A.H.** *Fizyczne podstawy magnetyzmu.* Warszawa : PWN. 1970.
170. **Coey, J. M. D.** Hard Magnetic Materials: A Perspective. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*. 2011, Vol. 47, 12.
171. **A. Szewczyk, A. Wiśniewski, R. Puźniak, H. Szymczak.** *Magnetyzm i nadprzewodnictwo.* Warszawa : PWN. 2012.

172. **M. Nabialek.** Soft magnetic and microstructural investigation in Fe-based amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, 642, s. 98-103.
173. **K. Bloch.** Magnetic properties of the suction-cast bulk amorphous alloy: $(\text{Fe}_{0.61}\text{Co}_{0.10}\text{Zr}_{0.025}\text{Hf}_{0.025}\text{Ti}_{0.02}\text{W}_{0.02}\text{B}_{0.20})_{96}\text{Y}_4$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015, Vol. 390, s. 118-122.
174. **Gondro, J.** Structure and Magnetic Properties of Amorphous. *Revista de Chimie*. 2019, 70, s. 233-235.
175. **H. X. Li, Z. C. Lu, S. L. Wang, Y. Wu, Z. P. Lu.** Fe-based bulk metallic glasses: Glass formation, fabrication, properties and applications. *Progress in Materials Science*. 2019, 103, s. 235-318.
176. **B. D. Cullity, C. D. Graham.** *Introduction to Magnetic Materials*. Second Edition. 2008..
177. **Herzer, G.** Chapter 3 Nanocrystalline soft magnetic alloys. *Handbook of Magnetic Materials*. 1997, 10, s. 415-462.
178. **R. Shi, Z. Wang, Y. Jia, Z. Wen, B. Wang, T. Zhang.** Superior magnetic softness at elevated temperature of Si-rich Fe-based nanocrystalline alloy. *Journal of Applied Physics*. 2012, 112, s. 083922-083924.
179. **X. Yu, S. Wang, Z. Zhang, J. Sun, Y. Zhang.** Microstructure and magnetic properties of Sm-Co-based amorphous nanocrystals controlled by B addition . *Journal of Alloys and Compounds* . 2022, 901.
180. **M. Ohta, Y. Yoshizawa.** Recent progress in high Bs Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011, Vol. 44, 6, s. 064004.
181. **B. Yao, L. Si, H. Tan, Y. Zhang, Y. Li.** Effects of high boron content on crystallization, forming ability and magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{B}_x\text{Nb}_4$ alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003, Vol. 332, 1-3, s. 43-52.
182. **K. Hono, A. Inoue, T. Sakurai.** Atom probe analysis of $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ nanocrystalline soft magnetic material. *Applied Physics Letters*. 1991, 58, s. 2180.
183. **K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue, T. Sakurai.** The microstructure evolution of a $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ nanocrystalline soft magnetic material. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1992, Vol. 40, 9, s. 2137-2147.
184. **X. D. Fan, H. Men, A .B. Ma, B. L. Shen.** Soft magnetic properties in $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_x$ nanocrystalline alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013, 326, s. 22-27.

185. **M. Nabialek, S. Walters, P. Vizureanu, M.M.A.B. Abdullah, B. Jeż.** Influence of Co and Zr Content on Creation of Crystalline Phases in Rapidly-Cooled, Injection-Cast Alloys $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{8x}\text{Co}_x\text{Nb}_2\text{B}_{20}$ (where $x = 0, 2, 4, 6$ or 8). *Acta Physica Polonica A*. 2020, Vol. 138, 2.
186. **J. Wang, Z. Wang, Y. Jia, R. Shi, Z. Wen.** High temperature soft magnetic properties of $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{73.5}\text{Cu}_1\text{Mo}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ($x=0.5,1$) alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013, 328, s. 62-65.
187. **J. S. Blázquez, S. Roth, C. Mickel, A. Conde.** Partial Substitution of Co and Ge for Fe and B in Fe-Zr-B-Cu Alloys: Microstructure and Soft Magnetic Applicability at High Temperature. *Acta Materialia*. 2005, Vol. 53, 4, s. 1241-1251.
188. **X. Ma, Z. Wang, X. Han, X. Yin, B. Wang.** Microstructure and high-temperature soft magnetic properties of nanocrystalline $(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{78.4}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_1$ alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2007, Vol. 448, 1-2, s. 216-220.
189. **Zs. Gercsi, F. Mazaleyrat, L.K. Varga.** High-temperature soft magnetic properties of Co-doped nanocrystalline alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006, Vol. 302, 2, s. 454-458.
190. **Dobrzański, L. A.** *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo: materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*. Gliwice-Warszawa : WNT, 2004.
191. **Bielański, A.** *Podstawy chemii nieorganicznej*. s.l. : PWN, 1994. Vol. 3.
192. **Kwiczala, J.** System pomiarowy do wyznaczania parametrów materiałów magnetycznych. *Pomiary Automatyka Kontrola*. 2004, R. 50. nr 6, s. 24-26.
193. **A. P. Cracknell,** *Magnetism in Crystalline Materials: Applications of the Groups of Cambiant Symmetry*. Oxford, Pergamon Press. 1975.
194. **Dragica M. Minić, Vladimir A. Blagojević, Dušan M. Minić,** Fe-Based Nanocomposite Formed by Thermal Treatment of Rapid-Quenched $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ Alloy, *Crystallization - Science and Technology*. 2012, s. 243-268.
195. **Gaskell, P. H.** *Relaxation and crystallization in amorphous metals*. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1978, 29(2), s. 121–139.
196. **A. Inoue.** Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia* 1999, Vol. 48, s. 279-306.
197. **A. Makino et al.** Nanocrystalline soft magnetic Fe–M–B ($M = \text{Zr, Nb, Hf}$) alloys with high Bs of 1.9–2.1 T. *Materials Science and Engineering: B*. 2003.

198. **A. Inoue et al.** Amorphous and nanocrystalline soft magnetic alloys with high saturation magnetization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999.
199. **J. H. Perepezko.** Thermal stability of metallic glasses. *MRS Bulletin*. 1994.
200. **L. Zhang et al.** Role of metalloid elements in soft magnetic nanocrystalline alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021.
201. **J. Bednarcika, J. Kovacc, S. Rothd, J. Fuzerb, P. Kollarb, L.K. Vargae and H. Franz.** The Soft Magnetic Properties and Temperature Stability of Co–Fe–Zr–B Metallic Glasses. *Vol. 113 (2008) ACTA PHYSICA POLONICA A No. 1, Proceedings of the CSMAG'07 Conference, Kosice, July 9–12, 2007*.
202. **G. Herzer.** Nanocrystalline soft magnetic materials, *JMMM*. 1997.
203. **K. Hono.** Nanocrystalline soft magnetic alloys: structure and properties, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1999.
204. **A. Makino.** Soft magnetic Fe–M–B (M = Zr, Nb, Hf) alloys with high glass-forming ability. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004.
205. **A Inoue, A. Takeuchi.** Recent development and application products of bulk glassy alloys, *Acta Materialia*, 2011.
206. **R. Schäfer et al.,** Magnetic microstructure and Curie temperature of Fe₂B and FeB, *Journal of Applied Physics*. 1996.
207. **K. Hono, G. Herzer.** In *Magnetic Nanostructures, Chapter: "Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys"*, Springer. 2009.
208. **Y. Yoshizawa et al.** New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, *J. Appl. Phys.* 1988, 64, 6044.
209. **K. Suzuki, N. Kataoka et al.** Magnetic properties of nanocrystalline Fe–M–B (M = Zr, Hf, Nb) soft magnetic alloys, *J. Appl. Phys.* 1991, 70, 6232.
210. **B. Cullity, C. Graham.** Introduction to Magnetic Materials, *Wiley*. 2008, s. 292–295.
211. **N. Lenge, H. Kronmüller.** *Physica Status Solidi A*. 1986, 95, 621.
212. **N. Kaul.** IEEE Transactions on Magnetics. 1981, 17, 1208.
213. **B.W. Corb, R.C. O'Handley, N.J. Grant.** Physical Review B. 1983, 27, 636.
214. **J. Wang, H.-y. Zhang, Q. Hao, J.** *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, 485, s. 826-830.
215. **D. Martínez-Blanco, P. Gorria, M. J. Pérez, J.A. Blanco, R.I. Smith.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007.