

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY

ROZPRAWA DOKTORSKA

Mgr inż. Przemysław Zackiewicz

*Wpływ parametrów obróbki cieplnej na strukturę i właściwości
magnetyczne nanokrystalicznych stopów Fe-Co-B z dodatkiem
Nb i P o podwyższonej indukcji nasycenia do zastosowań
w wysokoczęstotliwościowym przetwarzaniu dużych mocy*

Promotor

dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ

Opiekun pomocniczy

prof. dr hab. Aleksandra Kolano-Burian

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych

Gliwice 2025

Dedykuję tę pracę mojej żonie Annie za to, że wierzyła we mnie nawet wtedy, gdy ja sam wątpiłem oraz dzieciom: Ewie, Piotrowi, Urszuli, Filipowi i Emmie za to, że z właściwą sobie subtelnością przypominały mi, że doktorat doktoratem, ale klocki LEGO same się nie ułożą.

Panu Promotorowi prof. PŚ. dr hab. inż. Rafałowi Babilasowi składam serdeczne podziękowanie za cenne wskazówki, merytoryczne uwagi oraz nieocenione wsparcie udzielone w czasie pisania rozprawy.

„Gdybym miał powiedzieć, co cenię w życiu najbardziej, powiedziałbym, że ludzi. Ludzi, którzy podali mi pomocną dłoń ...”

Janusz Gajos, Przesłuchanie (1982)

Serdeczne podziękowania dla Pani Profesor dr hab. Aleksandry Kolano-Burian za opiekę, poświęcony czas, wsparcie i wskazówki, które nadały niniejszej pracy obecny kształt.

„...a jutro – kto wie – dlaczego by nie...” wdrożymy coś nowego

Podziękowania dla profesora PAN dr hab. inż. Wojciecha Maziarza oraz dr Anny Wójcik za cenne wskazówki w badaniach TEM, które wniosły klarowność i kontrast do moich analiz

Podziękowanie dla profesora dr hab. Marka Kisielewskiego za wprowadzenie w tajemne arkana mikroskopii wykorzystującej efekt Kerra

Podziękowania dla dr hab. Agnieszki Grabias za pomoc w pomiarach z wykorzystaniem spektroskopii Mössbauera, dzięki której uzyskane wyniki nabrały „rezonansu” naukowego

Podziękowania dla dr inż. Macieja Kowalczyka oraz dr inż. Piotra Błyskuna za nieocenioną pomoc w przygotowaniu nanokrystalicznych „tostów”

Podziękowania dla zespołu pracowników Centrum Materiałów Funkcjonalnych Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych za najlepszą atmosferę oraz bezcenne wskazówki w miejscach, gdzie teoria „przegrywała” z doświadczeniem

Badania, których wyniki przedstawiono w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały częściowo dofinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu:

Doktorat wdrożeniowy

Nr umowy: DWD/5/0620/2021

Tytuł projektu: Wpływ parametrów obróbki cieplnej na strukturę i właściwości magnetyczne nanokrystalicznych stopów Fe-Co-B z dodatkiem Nb i P o podwyższonej indukcji nasycenia do zastosowań w wysokoczęstotliwościowym przetwarzaniu dużych mocy



Projekt: E-MAGMAT

Nr umowy: TECHMATSTRATEG2/410941/4/NCBR/2019

Tytuł projektu: Nowoczesne technologie wytwarzania funkcjonalnych materiałów magnetycznych dla zastosowań elektro-mobilnych i medycznych



Projekt: SEEMAG

Nr umowy: TECHMATSTRATEG1/347200/11/NCBR/2017

Tytuł projektu: Opracowanie wysokowydajnej i bezodpadowej technologii wytwarzania nanokompozytów magnetycznie miękkich dla wysokoczęstotliwościowego przetwarzania dużych mocy



SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń.....	3
1. Wprowadzenie	10
2. Przegląd literatury	13
2.1. Wprowadzenie do materiałów magnetycznie miękkich	13
2.2. Historia i rozwój materiałów magnetycznie miękkich	15
2.3. Projektowanie nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich	24
2.4. Właściwości funkcjonalne i dynamiczne	29
2.4.1. Straty całkowite i ich składowe	29
2.4.2. Charakterystyki częstotliwościowe.....	31
2.4.3. Stabilność temperaturowa i częstotliwościowa	33
2.5. Wybrane zastosowania techniczne	34
2.5.1. Transformatory	37
2.5.2. Silniki elektryczne	39
2.5.3. Nagrzewnice indukcyjne.....	41
2.6. Model anizotropii	42
3. Cel i teza pracy	49
4. Metodyka badań	51
4.1. Przygotowanie stopów wyjściowych.....	51
4.2. Wytworzenie taśm z wykorzystaniem techniki "melt-spinning"	53
4.3. Obróbka cieplna i cieplno-magnetyczna	55
4.4. Analiza termiczna	60
4.5. Pomiary gęstości właściwej.....	64
4.6. Badania rentgenowskie	65
4.7. Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	66
4.8. Spektroskopia mössbauerowska	66
4.9. Pomiary temperatury Curie	67
4.10. Magnetoptyczna mikroskopia Kerra	68
4.11. Badania dynamicznych właściwości magnetycznych	71
4.11.1. Badania właściwości magnetycznych w zakresie częstotliwości do 400 kHz	71

4.11.2. Pomiar przenikalności magnetycznej w zakresie częstotliwości do 110 MHz.....	76
5. Wyniki badań i dyskusja	78
5.1. Ewolucja struktury badanych stopów poddanych obróbce cieplnej.....	78
5.1.1. Charakterystyka taśm w stanie po odlaniu	78
5.1.2. Analiza procesu krystalizacji w czasie rzeczywistym z użyciem TEM <i>in-situ</i>	96
5.2. Badanie wpływu warunków obróbki cieplnej oraz udziału Co na strukturę i właściwości magnetyczne.....	108
5.2.1. Właściwości magnetyczne rdzeni $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ po obróbce cieplnej i cieplno-magnetycznej	109
5.2.2. Analiza składu fazowego i orientacji spinów atomów żelaza z wykorzystaniem spektroskopii mössbauerowskiej	116
5.2.3. Analiza wpływu zewnętrznego pola magnetycznego w czasie obróbki cieplnej na strukturę domenową taśm	118
5.2.4. Właściwości magnetyczne taśm i rdzeni $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$ po ultraszybkiej obróbce cieplnej	124
5.2.5. Analiza dynamicznej przenikalności magnetycznej metodą spektroskopii impedancyjnej.....	133
6. Podsumowanie i wnioski	139
7. Część wdrożeniowa	148
7.1. Rdzenie do zastosowań w nagrzewnicach indukcyjnych	149
7.2. Obliczenia charakterystyk do zastosowań silnikowych	151
7.3. Ultraszybka obróbka cieplna rdzeni	153
7.4. Podsumowanie części wdrożeniowej	155
Bibliografia	157
Streszczenie	176
Abstract.....	179
Dorobek naukowy.....	181

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

A – stała wymiany, [J/m]

A_A – czynnik częstości Arrheniusa

A_e – efektywna stała wymiany, [J/m]

A_{eff} – przekrój efektywny rdzenia, [mm²]

AC – prąd przemienny, [A]

AQ – próbka w stanie po odlaniu (ang. As Quenched)

α – stopień krystalizacji w zakresie od 0 do 1

α – wykładnik potęgowy zależności strat mocy od indukcji

B – indukcja magnetyczna, [T]

$\hat{B}$ – wartość szczytowa indukcji, [T]

B_r – pozostałość magnetyczna (remanencja), [T]

B_s – indukcja nasycenia, [T]

B_{hf} – pole nadsubtelne

$B_{pierwotna}$ – odczytana wartość indukcji z krzywej pierwotnej w punkcie $H_{pierwotna}$

bcc – układ krystalograficzny regularny przestrzennie centrowany (ang. body centered cubic)

β – szybkość nagrzewania w [K/min]

β – wykładnik zależności strat mocy od częstotliwości

C_0, C_l – stałe,

CMC – dławik przeciwzakłócenia (ang. Common Mode Choke)

d – średnia wielkość ziarna, [nm]

d^* – maksymalna wielkość ziarna, [nm]

D_Z – średnica zewnętrzna rdzenia, [mm]

D_W – średnica wewnętrzna rdzenia, [mm]

DC – prąd stały

DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. Differential Scanning Calorimetry)

DTA – różnicowa analiza termiczna (ang. Differential Thermal Analysis)

E_a – energia aktywacji, [J/mol]

EDS – spektrometria energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego

EV – pojazd elektryczny (ang. Electric Vehicle)

EMI – filtry zakłóceń elektromagnetycznych (ang. Electromagnetic Interference)

ε – wykładnik potęgowy opisujący skalowanie pola koercji z rozmiarem ziarna

f – częstotliwość, [Hz]

FWO – model kinetyki krystalizacji według Flynn Wall Ozawa

f_g – częstotliwość graniczna, [Hz]

fcc – układ krystalograficzny regularny ściennie centrowany (ang. face centered cubic)

γ – parametr o wartości pomiędzy 0 a 1,

GFA – zdolność do zeszklenia (ang. glass forming ability)

$GOES$ – stale elektrotechniczne o zorientowanych ziarnach (ang. Grain-Oriented Electrical Steel),

$G(\alpha)$ – funkcja konwersji,

H – natężenie pola magnetycznego, [A/m]

$\hat{H}$ – wartość szczytowa natężenia pola magnetycznego, [A/m]

H_c – pole koercji, [A/m]

H_i – dyskretna wartość natężenia pola magnetycznego, [A/m]

H_k – pole anizotropii, [A/m]

H_{max} – maksymalna wartość natężenia pola magnetycznego, [A/m]

$H_{pierwotna}$ – wartość H dla której odczytywana wartość $B_{pierwotna}$ z krzywej pierwotnej

h – wysokość rdzenia, [mm]

IPT – system bezprzewodowego ładowania (ang. Inductive Power Transfer)

IS – przesunięcie izomeryczne

K – wielkość, dla której $B(t) = 0$

K_h – współczynnik strat mocy związany z histerezą magnetyczną

K_{exc} – współczynnik strat mocy związany z ze stratami nadmiarowymi

K_{eddy} – współczynnik strat mocy związany z prądami wirowymi

k – szybkość przemiany

K_0 – anizotropia makroskopowa, [J/m^3]

K_I – stała anizotropii, [J/m^3]

K_{eff} – efektywna anizotropia w modelu RAM

K_t – całkowita anizotropia w materiałach nanokrystalicznych, [J/m^3]

K_u – indukowana poprzeczna anizotropia magnetyczna, [J/m^3]

L_{am} – zasięg oddziaływań wymiennych w fazie amorficznej, [nm]

L_{ex} – zasięg oddziaływań wymiennych, [nm]

l – długość taśmy, [m]

l_{sr} – długość średniej drogi magnetycznej, [m]

l_{eff} – efektywna długość magnetyczna toroidu [m]

LCL – filtr elektroniczny składający się z dwóch dławików L i kondensatora C połączonych szeregowo tworząc układ LC-L

$L(f)$ – indukcyjność w funkcji częstotliwości, [H]

M – namagnesowanie, [T]

M_s – namagnesowanie nasycenia, [T]

m – masa rdzenia, [g]

m_B – stosunek indukcji do indukcji nasycenia (B/B_s)

MOKE – magneto-optyczny efekt Kerra (ang. Magneto-Optic Kerr Effect)

N – liczba ziaren,

N_I – liczba zwojów magnesujących (pierwotnych)

N_2 – liczba zwojów pomiarowych (wtórnych)

n – wykładnik Avramiego,

NOES – stale krzemowe nieorientowane (ang. Non-orientet Electrical Steel)

P_s – straty mocy w rdzeniu, [W/kg]

P_{tot} – całkowite straty mocy w elemencie indukcyjnym, [W/kg]

$P_{uzwojenia}$ – straty mocy związane z uzwojeniem w elemencie indukcyjnym, [W/kg]

P_{eddy} – straty mocy związane z powstawaniem prądów wirowych w elementach konstrukcji, [W/kg]

P_{diel} – straty mocy w elementach dielektrycznych (żywice, izolacje), [W/kg]

P_{mech} – mechaniczne straty mocy związane z magnetostrykcją, [W/kg]

P_{dodat} – dodatkowe straty mocy w elemencie indukcyjnym, [W/kg]

P_H – składowa histerezowa strat mocy w rdzeniu, [W/kg]

P_{EC} – składowa związana z prądami wirowymi strat mocy w rdzeniu, [W/kg]

P_{EX} – składowa dodatkowych strat mocy w rdzeniu, [W/kg]

$P(H)$ – rozkład magnetycznych pól nadsubtelnych

$P(H_k)$ – rozkład pola anizotropii

p_c – współczynnik bezwymiarowy

P_a – ciśnienie atmosferyczne, [Pa]

P_I – ciśnienie w pierwszej komorze po wypełnieniu helem, [Pa]

P_2 – ciśnienie w drugiej komorze po wypełnieniu helem, [Pa]

R – stała gazowa (8,314 [J/mol·K])

RAM – model przypadkowej anizotropii (ang. Random Anisotropy Model)

$R(t)$ – częstotliwościowa charakterystyka rezystancji [Ω]

S – powierzchnia przekroju poprzecznego, [m²]

$SDAP$ – dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru (ang. Selected Area Diffraction Pattern)

SMD – urządzenie montowane powierzchniowo (ang. Surface Mount Device)

SMM – materiały magnetycznie miękkie (ang. Soft Magnetic Materials), zgodnie z normą IEC $H_c < 1000$ A/m

SST – transformator półprzewodnikowy (ang. Solid State Transformer)

T – temperatura, [°C]

T_0 – temperatura początkowa, [°C]

T_1 – temperatura maksimum efektu cieplnego pierwszego etapu krystalizacji, [°C]

T_2 – temperatura maksimum efektu cieplnego drugiego etapu krystalizacji, [°C]

ΔT – różnica $T_1 - T_2$, [°C]

T_a – temperatura wygrzewania, [°C]

T_C – temperatura Curie, [°C]

T_L – temperatura topnienia (likwidus), [°C]

t – czas, [s]

t_t – grubość taśmy, [μm]

t_{sr} – uśredniona grubość taśmy, [μm]

TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. Transmission Electron Microscopy)

U_I – dyskretna wartość napięcia na rezystorze, [V]

U_2 – napięcie mierzone na uzwojeniu wtórnym, [V]

$U(t)$ – charakterystyka napięcia w funkcji czasu, [V]

UPS – zasilacz awaryjny (ang. Uninterruptible Power Supply)

URA – ultraszybka obróbka cieplna (ang. Ultra Rapid Annealing)

QS – rozszczepienie kwadrupolowe

w – szerokość taśmy [mm]

WID – szerokość linii mössbauerowskiej, [mm/s]

WDS – spektrometria dyspersji długości fali

V_{SAMP} – objętość badanej próbki,

V_{CELL} – objętość komory,

V_{EXP} – objętość pustej komory,

x – udział pierwiastka w stopie, [% at.]

XRD – dyfrakcja promieni rentgenowskich (ang. X-ray diffraction)

β_k – szerokość refleksu zależna od wielkości krystalitów [rad],

β – szybkość nagrzewania [°C/min]

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [Å],

λ_s – stała magnetostrykcji nasycenia

λ_{eff} – stała efektywnej magnetostrykcji

Λ – średnia odległość pomiędzy sąsiednimi krystalitami

μ – przenikalność magnetyczna

μ_i – początkowa przenikalność magnetyczna

μ_e – efektywna przenikalność magnetyczna

μ_o – przenikalność próżni, $4\pi \cdot 10^{-7}$

μ' – część rzeczywista przenikalności magnetycznej

μ'' – część urojona przenikalności magnetycznej

μ_{max} – maksymalna przenikalność magnetyczna

ρ – gęstość właściwa, [g/m³]

σ – współczynnik naprężeń własnych

y – objętość fazy nanokrystalicznej,

r_o – rezystywność materiału [$\Omega \cdot m$],

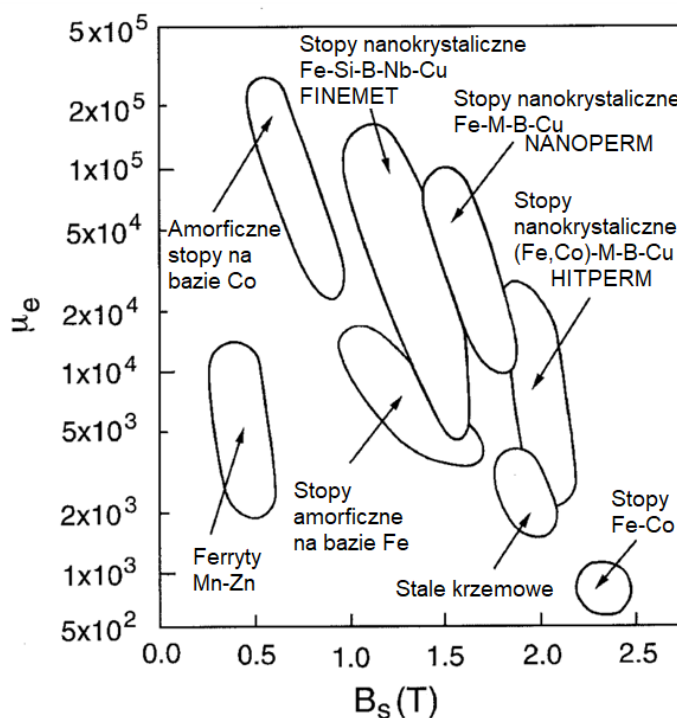
$Z(f)$ – impedancja [Ω]

1. WPROWADZENIE

Rozwój technologii przetwarzania energii elektrycznej jest jednym z filarów współczesnego postępu cywilizacyjnego. W ciągu ostatnich dwóch dekad wymagania stawiane materiałom magnetycznie miękkim w energoelektronicznych i wysokoczęstotliwościowych systemach przetwarzania mocy zmieniały się wyjątkowo szybko. Współczesne elementy indukcyjne charakteryzują się nie tylko wysoką sprawnością i stabilnością właściwości magnetycznych w szerokim zakresie częstotliwości, ale również możliwością miniaturyzacji oraz stabilności pracy w podwyższonych temperaturach. Historycznym tłem tego rozwoju jest ewolucja materiałów magnetycznie miękkich począwszy od pierwszych transformatorów z bloków żelaza opracowanych w 1885 roku poprzez szybki rozwój klasycznych stali elektrotechnicznych (GOES), stopów amorficznych, aż po zaawansowane stopy nanokrystaliczne o kontrolowanej mikrostrukturze, których przykładami są materiały takie jak FINEMET czy NANOPERM [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

Znaczenie materiałów magnetycznie miękkich wynika z pewnego rodzaju „równowagi” pomiędzy właściwościami magnetycznymi: indukcją nasycenia, polem koercji, stratami mocy oraz przenikalnością magnetyczną. W klasycznych rozwiązaniach prace mające na celu poprawę jednego ze wspomnianych parametrów wiążą się z konsekwencjami w postaci pogorszenia innego lub wszystkich pozostałych. W tym zakresie nanokrystaliczne stopy na bazie żelaza ze szkłotwórczymi dodatkami (B, P, Si) oraz dodatkami ułatwiającymi kontrolowaną krystalizację (Nb, Cu) okazały się prawdziwym przełomem (w szczególności odkrycie w 1988 stopu o nazwie handlowej FINEMET). Stopy te pozwalają na osiągnięcie bardzo niskiej wartości pola koercji (H_c poniżej 1 A/m) przy indukcji nasycenia B_s na poziomie 1,2 T. Dodatkowo straty mocy pozwalają na ich stosowanie w szerokim zakresie częstotliwości oraz w podwyższonych temperaturach [8, 11, 12, 13, 14, 15]. Kluczem do sukcesu stopu typu FINEMET był proces jego wytwarzania: stop wstępny o ustalonym składzie chemicznym był odlewany w postaci cienkiej taśmy na wirujący miedziany bęben, gdzie następowało jego zamrożenie w postaci taśmy o strukturze amorficznej. Następnie poprzez odpowiednio sterowaną obróbkę cieplną możliwe było prowadzenie kontrolowanej krystalizacji tak aby osiągnąć mikrostrukturę nanokrystaliczną o ziarnach wielkości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów w osnowie amorficznej [8, 12]. Niemalże równolegle

trwające prace pozwoliły na podniesienie indukcji nasycenia B_s do poziomu 1,7 T w stopach o nazwie handlowej NANOPERM [9], a następnie w dedykowanej rodzinie stopów o nazwie handlowej HITPERM, gdzie zastąpienie części żelaza kobaltem umożliwiło nieznaczne zwiększenie wartości indukcji nasycenia oraz podniesienie temperatury Curie [10, 16, 17, 18, 19, 20]. Dla tej grupy materiałów istotnym aspektem był również rozwój technologii związanej z obróbką cieplną. W tym zakresie przełomem okazała się możliwość indukowania anizotropii magnetycznej i wpływu na kształt przebiegu pętli histerezy oraz krzywej pierwotnej, poprzez prowadzenie obróbki cieplnej w zewnętrznym polu magnetycznym [7, 21] lub pod wpływem naprężeń [22, 23, 24, 25, 26]. Schematyczne zakresy właściwości wybranych materiałów magnetycznie miękkich uwzględniający indukcję nasycenia i przenikalność magnetyczną został przedstawiony na rysunku 1.



Rysunek 1 Zależność przenikalności magnetycznej od indukcji nasycenia wybranych materiałów amorficznych i nanokrystalicznych [6].

Prace rozwojowe w temacie nowych materiałów magnetycznie miękkich nabrały nowego rozpędu wraz z zaproponowaniem przez grupę profesora Suzuki z Uniwersytetu w Tohoku tak zwanej ultraszybkiej obróbki cieplnej (URA) polegającej na bardzo szybkim (od 10^2 do 10^4 °C/s) nagrzewaniu odlanej taśmy amorficznej [27, 28]. Przy tak dużych szybkościach nagrzewania, zmianie ulegał model krystalizacji zgodnie z [29], co pozwoliło na „kontrolę” procesu krystalizacji taśmy amorficznej odlanej ze stopu bez

dotyków niemagnetycznych takich jak Si, Cu, Nb i podniesienie indukcji nasycenia do poziomu wartości uzyskiwanych dla stali krzemowych.

Badania przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej prezentują systematyczną ścieżkę opracowania nowych materiałów magnetycznie miękkich na bazie Fe-Co-B. Począwszy od wytworzenia stopów wstępnych o wybranych składach, poprzez wytworzenie taśmy metodą melt-spinning, analizę termiczną (DTA, DSC), analizę struktury (XRD, TEM, MOKE, Mössbauer), aż po dynamiczne pomiary właściwości magnetycznych w szerokim zakresie częstotliwości. Analizy te pozwoliły powiązać właściwości użytkowe nowych rdzeni magnetycznie miękkich z projektowaniem składu oraz kontrolą mikrostruktury. Jednoczesne uwzględnienie wymogu charakteru wdrożeniowego pracy wymagało dodatkowego poszukiwania możliwości aplikacji badanych materiałów. W ostatniej części pracy przedstawiono podsumowanie prac wdrożeniowych od najbardziej zaawansowanych, aż po potencjalne aplikacje – które w ostatnim czasie rozbudzają fantazję autora, ukierunkowując plan przyszłych badań naukowych.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

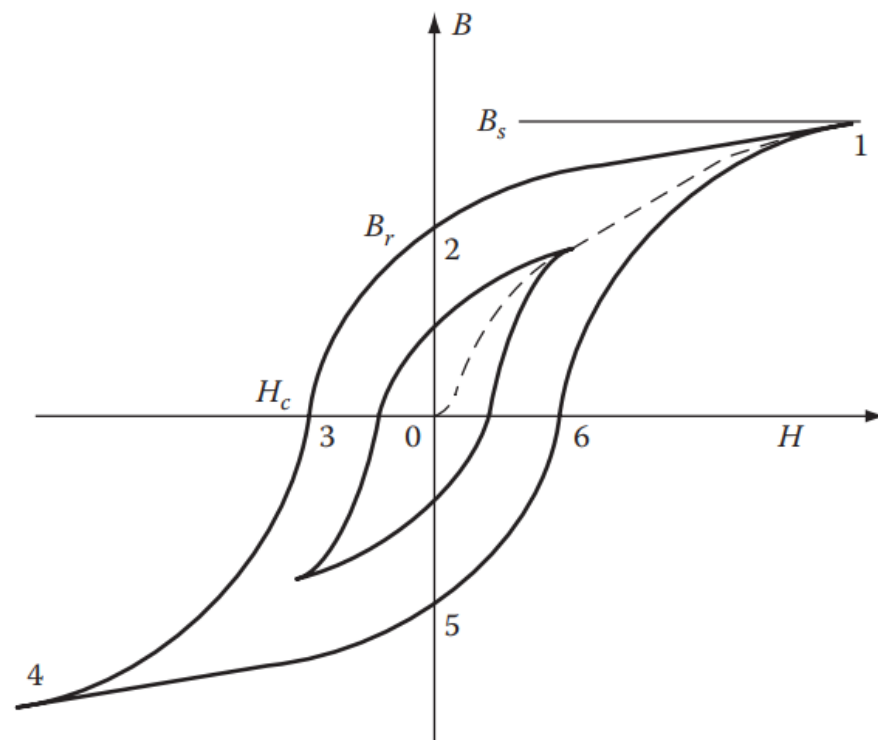
2.1. WPROWADZENIE DO MATERIAŁÓW MAGNETYCZNIE MIĘKKICH

Materiały magnetycznie miękkie stanowią podstawową grupę materiałów funkcjonalnych, które znajdują zastosowanie między innymi w elektrotechnice, energetyce i elektronice. Główną cechą charakteryzującą ich właściwości jest „łatwe” magnesowanie i rozmagnesowanie przy niskim zewnętrznym polu magnetycznym. Zatem w obszarach, w których występuje przemienne pole magnetyczne, wykorzystanie wysokiej jakości materiałów magnetycznie miękkich ma kluczowe znaczenie w kontekście poprawy sprawności oraz miniaturyzacji. Zgodnie z normą IEC 60404-8 [30] „miętkość” materiałów magnetycznych jest zdefiniowana za pomocą wartości pola koercji. W praktyce jako wartość graniczną przyjęto, wartość pola koercji na poziomie 1000 A/m. Zatem jeżeli materiały magnetyczne charakteryzują się polem koercji poniżej 1000 A/m mówimy o materiałach miękkich magnetycznie, a powyżej tej wartości o materiałach magnetycznie twardych [31]. W praktyce stopy amorficzne i nanokrystaliczne charakteryzują się wartością pola koercji poniżej 10 A/m, a „robocza” graniczna wartość pola koercji umożliwiająca aplikacje wynosi zazwyczaj 100 A/m. Z kolei z punktu widzenia „twardości” materiałów magnetycznych, typowo przyjmuje się za wartość graniczną 10 kA/m jako wartość minimalną, aby materiał mógł mieć właściwości aplikacyjne. Na rysunku 2 przedstawiona została przykładowa pętla histerezy magnetycznej z zaznaczonymi punktami charakterystycznymi oraz krzywą pierwotną magnesowania. Podstawowymi parametrami opisującymi właściwości magnetycznie miękkie to [32]:

- indukcja nasycenia B_s – maksymalna wartość indukcji magnetycznej jaką może osiągnąć materiał (na rysunku 2 punkty 1 i 4),
- pole koercji H_c – natężenie pola potrzebne do całkowitego rozmagnesowania materiału (na rysunku 2 punkty 3 i 6),
- remanencja B_r – indukcja resztkowa, wielkość namagnesowania pozostająca po usunięciu zewnętrznego pola magnetycznego (na rysunku punkty 2 oraz 5),
- straty całkowite P_s – obejmuje straty histerezy, prądów wirowych i straty dodatkowe (na rysunku 2 pole powierzchni zakreślone pętlą histerezy),

- krzywa pierwotna magnesowania – krzywa zgodnie, z którą przebiega pierwsze magnesowanie materiału (na rysunku 2 linia przerywana),
- przenikalność magnetyczna μ – zdolność materiału do zmiany swojej indukcji magnetycznej pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego o określonym natężeniu H (możliwa do wyliczenia w każdym punkcie krzywej pierwotnej jako:

$$\mu = \frac{B_{\text{pierwotna}}}{\mu_0 H_{\text{pierwotna}}} \quad (1.1)$$



Rysunek 2 Przykładowa pętla histerezy magnetycznej z zaznaczonymi punktami charakterystycznymi oraz krzywą pierwotną magnesowania. [32].

Rozważając właściwości magnetyczne od strony aplikacyjnej podstawowym parametrem jest indukcja nasycenia, która bezpośrednio informuje o możliwości przenoszenia określonej gęstości strumienia magnetycznego. Zastępując materiał o niższej wartości indukcji nasycenia materiałem o wyższej indukcji otrzymuje się dwie możliwości: po pierwsze możemy zmniejszyć przekrój elementu indukcyjnego (bezpośrednio zmniejszyć wymiary) lub pozostawić rozmiar elementu bez zmian lub zwiększyć ilość energii przetwarzanej w jednostce czasu. Parametr ten jest szczególnie istotny dla zastosowań transformatorowych oraz w maszynach elektrycznych. W zakresie wartości pola koercji oraz remanencji, niskie wartości tych parametrów ograniczają pole

powierzchni pętli histerezy, a zatem bezpośrednio wpływają na wartość strat mocy oraz pozwalają uniknąć niepożądanego namagnesowania resztkowego (szczególnie ważne przy zastosowaniach w transformatorach i dławikach). Wartość przenikalności magnetycznej jest szczególnie interesującym parametrem. W niektórych aplikacjach (np. wyłączniki różnicowo prądowe) istotna jest bardzo wysoka wartość przenikalności magnetycznej, z kolei aplikacje związane z czujnikami magnetycznymi wymagają niejednokrotnie przenikalności magnetycznej w określonym zakresie. Straty mocy przy przemagnesowaniu materiału są parametrem, który praktycznie w każdej aplikacji materiałów magnetycznie miękkich powinien być minimalny. Straty informują o sprawności urządzeń pracujących w warunkach dynamicznych.

2.2. HISTORIA I ROZWÓJ MATERIAŁÓW MAGNETYCZNIE MIĘKKICH

Z historycznego punktu widzenia pierwsze próby zastosowania materiałów ferromagnetycznych w maszynach elektrycznych przypadają na XIX wiek i są ściśle związane z pracami Michaela Faradaya i Jamesa Clerka Maxwella dotyczącymi podstaw teorii elektromagnetyzmu. Z kolei Nikola Tesla i George Westinghouse wykorzystując zjawisko indukcji elektromagnetycznej rozpoczęli konstrukcje pierwszych generatorów prądu i transformatorów umożliwiające przesyłanie energii elektrycznej na duże odległości [1, 2, 3]. Pierwsze transformatory budowane były intuicyjnie z dostępnych materiałów takich jak czyste żelazo czy stal niskowęglowa. Urządzenia te spełniały swoje zadanie, ale były znacząco ograniczone pod względem efektywności energetycznej, głównie ze względu na wysokie straty mocy i konieczność pracy przy niskiej indukcji magnetycznej [33]. Odkrycie na przełomie XIX i XX wieku wpływu dodatku krzemu (2-4 % at.) do stali, umożliwiło zwiększenie rezystywności, a przez to poprawę właściwości magnetycznych poprzez zmniejszenie strat mocy związanych z prądami wirowymi, co z kolei dało impuls do wytwarzania stali krzemowych na skalę przemysłową [34]. Przełomem technologicznym w tym obszarze było opracowanie stali elektrotechnicznych o zorientowanej strukturze ziarnistej (GOES), co umożliwiło istotną redukcję strat histerezowych dzięki pojawieniu się tekstury Goss'a $\{110\}<001>$ [35]. Proces ten był wynikiem wieloletnich badań nad walcowaniem na zimno, kontrolowaną obróbką cieplną i dodatkami stopowymi (Al, Mn, Cu). Stale GOES znalazły szerokie zastosowanie w transformatorach energetycznych, natomiast stale NOES były stosowane w maszynach elektrycznych pracujących w zmiennych warunkach magnetycznych [5].

Kolejnym ważnym krokiem w obszarze rozwoju materiałów magnetycznie miękkich było pojawienie materiałów ferrytowych. W przeciwieństwie do stali, ferryty to materiały ceramiczne o wysokiej rezystywności, dzięki czemu eliminowały straty prądów wirowych. Znalazły one szerokie zastosowanie w elektronice użytkowej, telekomunikacji, a później w komputerach. Ich niska indukcja nasycenia ($B_s \sim 0,3\text{--}0,5\text{ T}$) ograniczała jednak zastosowania dla dużych mocy [36, 37, 38].

Eksperymenty prowadzone w latach 50 i 60 XX wieku potwierdziły możliwość uzyskania struktury amorficznej w stopie AuSi [39]. W latach 70 opracowano technologię szybkiego chłodzenia (ang. *Rapid Quenching*), pozwalającą na wytwarzanie cienkich taśm amorficznych o grubości rzędu kilkudziesięciu mikrometrów [40]. Rozwój tej technologii stał się impulsem do rozwoju prac nad zupełnie nową rodziną amorficznych materiałów magnetycznie miękkich. Stopy amorficzne cechowały się bardzo niskimi stratami całkowitymi oraz wyjątkowo niskim polem koercji ($H_c < 10\text{ A/m}$). W porównaniu do klasycznych stali elektrotechnicznych redukcja strat sięga 70–80%. Wdrożenie materiałów amorficznych do praktyki przemysłowej wymagało jednak rozwiązania problemów związanych z kruchością i ograniczoną podatnością na obróbkę mechaniczną [4, 6, 41]. Najbardziej powszechnym materiałem wykorzystywanym do tej pory w różnych aplikacjach jest amorficzny stop $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ występujący pod nazwą METGLAS.

Pierwszym przełomowym materiałem w obszarze nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich był opracowany przez grupę profesora Yoshizawy stop nanokrystaliczny $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ o ogólnej, wspomnianej już we wstępie nazwie handlowej FINEMET [8]. W artykule zatytułowanym "*New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure*" przedstawiono nowe stopy żelaza o bardzo dobrych właściwościach magnetycznych (H_c około 1 A/m, B_s na poziomie 1,2 T oraz wysoka przenikalność magnetyczna 100000, tabela 1), które charakteryzują się „nanokrystaliczną” strukturą. Materiał ten wykonany na bazie stopu Fe-Si-B oraz dodatków Cu i Nb (dodatki te zgodnie z literaturą odpowiednio inicjują zarodkowanie fazy krystalicznej oraz ograniczają nadmierny rozrost ziaren [42]) charakteryzuje się wspomnianymi już właściwościami oraz dodatkowo niewielkimi stratami mocy ($P_s = 48\text{ W/kg}$ przy wzbudzeniu indukcji na poziomie 300 mT przy częstotliwości 100 kHz). Dodatkową zaletą tego stopu są niskie straty w podwyższonych częstotliwościach w odniesieniu do tradycyjnych stopów żelaza (charakteryzujących się wysoką indukcją

nasycenia, ale ograniczonymi właściwościami w zakresie wysokich częstotliwości). Ograniczeniem zastosowania tego materiału jest jego niewielka (w porównaniu do stali krzemowych) wartość indukcji maksymalnej od 1,1 do 1,3 T, co sprawia, że w niektórych aplikacjach jest on niewystarczający. Ważnym elementem wpływającym na końcowe właściwości magnetyczne jest obróbka cieplna. W przypadku stopów typu FINEMET stosuje się klasyczne wygrzewanie izotermiczne. Proces polega na utrzymywaniu próbki w stałej temperaturze umożliwiającej krystalizację. Z uwagi na skład chemiczny pożądane jest zarodkowanie i wzrost nanokrystalitów α -Fe(Si) w osnowie amorficznej. W przypadku prowadzenia wygrzewania w zbyt wysokiej temperaturze można doprowadzić do powstania magnetycznie twardej fazy żelazo-bor.

Tabela 1 Wybrane właściwości nanokrystalicznego materiału typu FINEMET (F) oraz amorficznych stopów (A). Stop 1 Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (% at.). Stop 2 Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{16,5}B₆ (% at.). Straty mocy w rdzeniu: 100 kHz, 0,2 T [8].

MATERIAŁ	t (μm)	B _s (T)	B _r /B _s (%)	H _c (A/m)	μ _e (1kHz)	Straty w rdzeniu (kW/m ³)	λ _s (x10 ⁻⁶)	Temp. Curie (K)
F Stop 1	18	1,24	54	0,53	100 000	280	2,1	843
Stop 2	18	1,18	58	1,1	75 000	280	~0	833
FT-1H	20	1,35	90	0,8	5 000	950	+2,3	843
FT-1M	20	1,35	60	1,3	70 000	350	+2,3	843
FT-1L	20	1,35	7	1,6	22 000	310	+2,3	843
A Fe-Si-B-M	20	1,41	16	6,9	6 000	460	+20	631
Co-Fe-Si-B-M	18	0,53	50	0,32	80 000	300	~0	453

W kontekście odkrycia stopu FINEMET oczywistym wydawał się kierunek poszukiwania materiałów magnetycznie miękkich charakteryzujących się podobnymi właściwościami magnetycznymi, ale o wyższej indukcji nasycenia. Tematyka ta była realizowana w grupie profesora Masumoto, która pracowała nad wysokoindukcyjnymi (do 1,7 T) stopami na bazie żelaza z różnymi dodatkami [43, 44, 45, 9, 46, 47, 48, 49, 50]. Zaprezentowane w serii artykułów stopy, były pierwszym krokiem w celu uzyskania stopów nanokrystalicznych o wyższej wartości indukcji nasycenia w odniesieniu do stopu typu FINEMET. Stopy te pomimo niższej wartości indukcji nasycenia w stosunku do 6,5% stali krzemowej charakteryzowały się 5-6 krotnie wyższymi wartościami przenikalności magnetycznej oraz niższą wartością pola koercji prowadzącą do niższych strat mocy [45, 51]. Dla całej grupy materiałów o składzie Fe-Zr-B z ewentualnym

dodatkiem Cu przyjęto wspomnianą już nazwę komercyjną NANOPERM [51]. W odróżnieniu od FINEMETU stop ten nie posiadał w swoim składzie krzemu, którego usunięcie oraz zwiększenie udziału żelaza, pozwoliło na zwiększenie wartości indukcji nasycenia do wartości 1,5-1,6 T. W tabeli 2 zebrano właściwości uzyskanych w grupie profesora Masumoto stopów oraz wartości porównawcze uzyskiwane dla stopów amorficznych oraz nanokrystalicznego stopu typu Finemet.

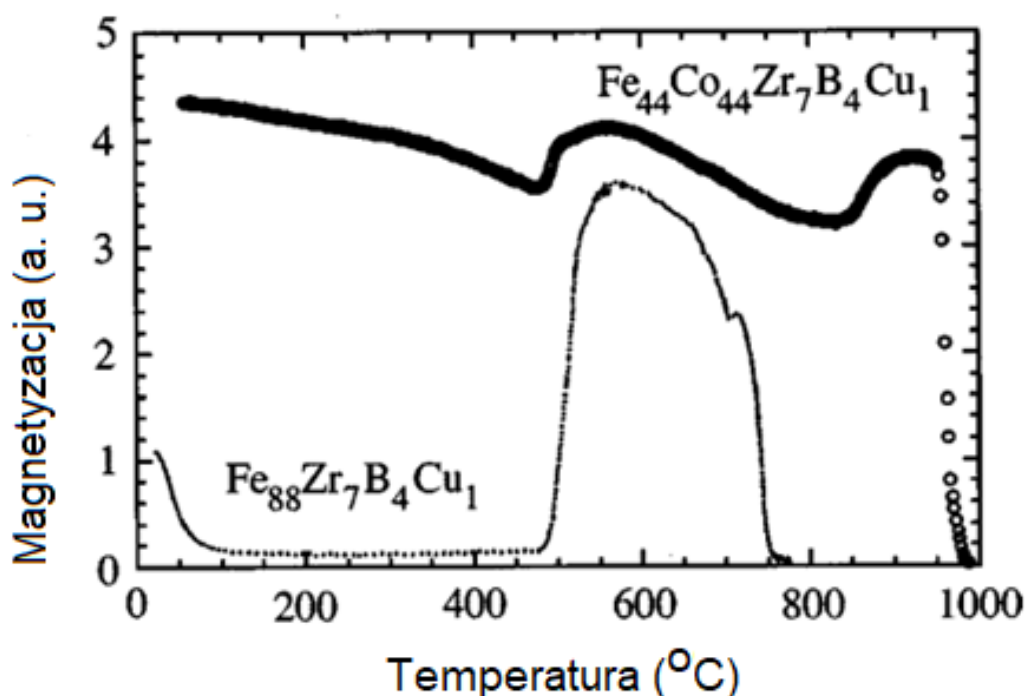
Tabela 2 Właściwości magnetyczne (B_s , μ_e , H_c oraz straty mocy), struktura, grubość próbki t_t dla stopów NANOPERM oraz innych stopów magnetycznie miękkich [9].

STOP	STRUKTURA	t_t (μm)	B_s (T)	μ_e (1kHz)	H_c (A/m)	$W_{14/50}$ (W/kg)	$W_{2/100k}$ (W/kg)
Fe ₉₁ Zr ₇ B ₂	bcc	18	1,70	14 000	7,2		
Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃	bcc	18	1,63	22 000	5,6	0,21	79,7
Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃	bcc	13	-	-	-	-	61,5
Fe ₈₉ Hf ₇ B ₄	bcc	17	1,59	32 000	8	0,14	59,0
Fe ₈₄ Nb ₇ B ₉	bcc	22	1,49	22 000	9,6	0,19	75,7
	Zorientowana						
Fe-6,5%Si	bcc	300	1,80	2 400	2,4		
Fe ₇₈ Si ₉ B ₉	Amorficzna	20	1,56	9 000	0,32	0,24	168
Co-Fe-Si-B	Amorficzna	18	0,53	80 000	0,53		
Fe _{73,5} Si _{13,5} B ₉ Nb ₃ Cu ₁	bcc	18	1,24	100 000			

Przytoczone prace obrazują postęp rozwoju materiałów magnetycznie miękkich, otwierający nowe możliwości dla bardziej efektywnych i miniaturowych urządzeń przetwarzających energię elektryczną. Dzięki wysokiej wartości indukcji nasycenia B_s uzyskanej w stopie NANOPERM oraz dobrym właściwościom magnetycznie miękkim (charakteryzowanym przez wysoką wartość przenikalności magnetycznej i niską wartość pola koercji), stopy te (o ogólnym składzie Fe-M-B, gdzie: M to metal przejściowy), mają potencjał, aby znacząco poprawić wydajność różnych komponentów magnetycznych, stosowanych we współczesnej elektronice i energetyce [51, 52, 53, 54, 55]. Wprowadzenie na rynek NANOPERMU jako nowej rodziny stopów, pozwoliło w niektórych obszarach konkurować ze stalami krzemowymi.

Kolejne prace związane z tematem wysokoindukcyjnych materiałów nanokrystalicznych zostały przedstawione przez zespół Willarda [10, 16, 17]. Ze względu na interesujące właściwości magnetyczne rodziny NANOPERM dalsze prace skupiały się na tematyce związanej z pracą materiałów w podwyższonej temperaturze.

Modyfikacja składu chemicznego i zastąpienie części żelaza kobaltem, umożliwiło podwyższenie temperatury Curie i uzyskanie stopów, których właściwości pozwalały na aplikacje w wysokich temperaturach i utrzymanie dużych wartościami indukcji nasycenia i przenikalności magnetycznej. Wprowadzenie kobaltu do stopu pozwoliło również na uzyskanie porównywalnego pod względem właściwości magnetycznych stopu o wyższej temperaturze Curie osiągniętej kosztem zmniejszenia przenikalności magnetycznej i zwiększenia strat mocy. W przypadku zastosowań wysokotemperaturowych materiał zyskiwał znaczną przewagę umożliwiając stabilną pracę w ekstremalnych warunkach. Obecnie materiały te są ponownie analizowane pod kątem możliwości wykorzystania do zastosowań kosmicznych w kontekście możliwości wysłania sondy na Wenus [56] oraz w inne „cieplejsze” w stosunku do naszej planety miejsca w przestrzeni kosmicznej. Grupa materiałów wywodzących się z NANOPERMU ($\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ at. %) nadających się do zastosowań w podwyższonej temperaturze została nazwana HITPERM ($\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ at. %) [10, 17, 57]. Porównanie magnetyzacji tych dwóch materiałów zostało przedstawione na rysunku 3, a porównanie zakresów osiąganych indukcji nasycenia i przenikalności w zestawieniu wspomnianych do tej pory materiałów na rysunku 1.



Rysunek 3 Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury dla stopu typu NANOPERM (●) i HITPERM (○) za [10].

W ramach badań nad stopami HITPERM szczegółowo analizowano wpływ stosunku Fe do Co na wartość przenikalności magnetycznej [18, 19] oraz wpływ dodatków takich jak Cu oraz P na możliwość poprawy właściwości magnetycznych [20]. Analiza wpływu Cu oraz P była kontynuowana wraz z badaniem wpływu dodatku Nb w pracach [11, 58, 59]. W obróbce cieplnej omawianych stopów nanokrystalicznych, poza klasycznym wygrzewaniem izotermicznym, możliwe jest również indukowanie anizotropii dwoma metodami: za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego (indukowana anizotropia magnetyczna podłużna lub poprzeczna – w zależności od kierunku przyłożonego w trakcie obróbki pola magnetycznego) lub obróbka naprężeniowa z ang. „*stress annealing*” (indukowana anizotropia podłużna lub poprzeczna również zależna od kierunku przyłożonego naprężenia mechanicznego).

Przytoczone przykłady oraz wyniki badań wskazują jednoznacznie, że rozwój tematyki materiałów magnetycznie miękkich zależy głównie od docelowych warunków pracy. W tym kontekście, można rozróżnić 4 główne obszary rozwoju współczesnych amorficznych i nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich:

- materiały wysokoindukcyjne [60, 61],
- materiały do zastosowań wysokoczęstotliwościowych [62],
- materiały o niskich stratach mocy [63],
- materiały do zastosowań wysokotemperaturowych [17].

Przedstawiony do tej pory obraz rozwoju wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich uzmysławia dwa główne aspekty. Po pierwsze: jak dobrymi materiałami są stale krzemowe, po drugie: jak trudne jest zaprojektowanie i wykonanie materiału nanokrystalicznego, którego indukcja nasycenia mogłaby zbliżyć się indukcji magnetycznej prezentowanej przez stale krzemowe.

Jednym z najnowszych podejść, które zbliżyły nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie do „magicznego” poziomu indukcji nasycenia obserwowanej w stalach krzemowych jest rodzina stopów NANOMET. Pierwsze prace na temat stopu $\text{Fe}_{83,3-84,3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_{3-4}\text{Cu}_{0,7}$ raportują możliwość osiągnięcia indukcji nasycenia na poziomie 1,9 T oraz pola koercji 7 A/m [61]. W bardziej „silnikowej” odmianie NANOMET (przemysłowo odlane taśmy o szerokości 120 mm) osiągnięto indukcję nasycenia na poziomie 1,83 T przy jednoczesnym utrzymaniu pola koercji na bardzo niskim poziomie od 5 do 7 A/m [64]. Stop ten był niemalże „skazany na sukces” i niejako wychodził poza

ograniczenia typowych materiałów nanokrystalicznych. Prace prowadzone w 2016 roku w Instytucie Metali Nieżelaznych (obecnie Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych) potwierdziły znakomite właściwości magnetyczne tej rodziny stopów, ale również wskazały na pewną trudność w prowadzeniu obróbki cieplnej [65]. Prowadzona klasyczna, izotermiczna obróbka cieplna prowadziła do gwałtownej egzotermicznej krystalizacji, w wyniku której przygotowane do wygrzewania rdzenie krystalizowały w niekontrolowany sposób, a uzyskiwana dla rdzeni wartość pola koercji osiągała poziom od 100 do 400 A/m.

Dalsze publikacje dotyczące rozwoju tematyki materiałów magnetycznie miękkich wchodzą częściowo w obszar realizowanej rozprawy doktorskiej. W ujęciu „historycznym” wczesne prace nad stopami amorficznymi Fe-B sięgają lat 70–80 ubiegłego wieku, zdefiniowana wówczas granica 13 at.% B przez długi czas była praktycznym limitem tworzenia jednofazowego szkła metalicznego. Badania prowadzone przez profesora Suzuki od końca lat 80 dotyczyły analizy wpływu strategii krystalizacji poprzez kontrolowaną obróbkę cieplną, nie skupiając się jedynie na analizie wpływu składu chemicznego [45]. Kulminacją tych badań jest seria prac z lat 2010–2019, gdzie $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ jest traktowane jako praktyczny punkt wyjścia do uzyskania wysokoindukcyjnej taśmy nanokrystalicznej. Uwzględniając prace Köstera i Meinhardta [29], Suzuki zaproponował prowadzenie obróbki cieplnej między dwoma blokami miedzianymi. Uwzględniona praca prezentuje badania dotyczące prowadzenia procesu krystalizacji w pobliżu temperatury przejścia szklistego oraz podkreśla znaczny wzrost liczby zarodków w trakcie takiej krystalizacji. Umieszczenie fragmentu taśmy między dwoma (wstępnie rozgrzany do docelowej temperatury obróbki) blokami wykonanymi z miedzi pozwala na osiągnięcie dużych szybkości nagrzewania taśmy (szacowany rząd wielkości 10^2 – 10^4 °C/s [27]), co pozwala na skuteczne przesunięcie początku krystalizacji w okolice temperatury zeszklenia w stopie $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$, a bezpośredni kontakt z blokami miedzianymi, pozwala na skuteczne ograniczenie samoistnego zwiększenia temperatury taśmy wynikającego z egzotermicznej krystalizacji. Warunki takie pozwalają na utrzymanie wielkości krystalitów bcc-Fe na poziomie kilkunastu nanometrów. Porównując stopy $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ [60] oraz $\text{Fe}_{85}\text{B}_{13}\text{Ni}_2$ [27] opisane przez profesora Suzuki w kontekście wspomnianych na początku stali krzemowych, uzyskano nowe, wysokoindukcyjne materiały magnetycznie miękkie, o indukcji nasycenia odpowiednio 1,92 T oraz polu koercji 6,4 A/m [60] oraz indukcji 1,9 T i polu koercji 4,6 A/m [27]

mogące konkurować na rynku stali krzemowych. W krótkim czasie zespół profesora Suzuki zaprezentował liczne prace [27, 28, 66, 67, 68, 69], w których zaproponowana metoda URA była wykorzystywana do badania różnych modyfikacji składu bazowego w warunkach szybkiego nagrzewania. Prowadzone badania potwierdziły możliwość otrzymywania tą metodą materiałów o indukcji nasycenia porównywalnej do indukcji 3% stali krzemowej i przewyższających indukcję nasycenia 6,5% stali krzemowej przy jednoczesnym zmniejszeniu strat mocy oraz zwiększeniu wartości przenikalności magnetycznej. Obecnie skalowalność procesu jest istotnym elementem ograniczającym komercyjny dostęp do tej rodziny stopów. Dalszy rozwój tematyki bazował na koncepcji możliwości przeprowadzenia tak zwanej ciągłej obróbki cieplnej (cURA) w oparciu o informacje zamieszczone w pracy [70, 71]. Klasyczne podejście do poprawy właściwości materiałów magnetycznie miękkich opierające się na redukcji wielkości ziaren krystalicznych do skali nanometrycznej, a w konsekwencji do obniżenia pola koercji i wzrostu przenikalności magnetycznej przestaje być wystarczające [70, 71]. Dodatkowym istotnym parametrem mającym wpływ na możliwość zastosowania nowego stopu okazują się tzw. straty dodatkowe, związane z dynamiką ruchu ścian domenowych. Obliczenia i wyniki eksperymentalne wskazują, że realne jest osiągnięcie B_s na poziomie około 1,8 T [70, 71], łącząc możliwość pracy dużych gęstościach indukcji magnetycznej zachowując jednocześnie niskie straty mocy, charakterystyczne dla stopów amorficznych i nanokrystalicznych.

W praktyce otwiera to drogę do projektowania nowej generacji materiałów nanokrystalicznych zdolnych do konkurowania nie tylko z konwencjonalnymi stalami krzemowymi stosowanymi w transformatorach energetycznych, ale również z zaawansowanymi ferrytami w obszarze wysokich częstotliwości [70, 71].

W ramach podsumowania w tabeli 3 zebrano w formie porównania właściwości omawianych materiałów.

Tabela 3 Właściwości wybranych materiałów magnetycznie miękkich.

Materiał	Skład (typowy)	Mikrostruktura	B_s (T)	H_c (A/m)	μ_i (1kHz)	Zakres pracy	Typowe wygrzewanie
Stal krzemowa (Si-steel)	Fe(2–3,5 wt.% Si)	krystaliczna (ziarna ~10–100 μ m), zorientowana tekstura Goss {110}<001>	~1,5–2,0	~50–200	10^3 – 10^4	50/60 Hz; do ~200 °C	wyżarzanie odpuszczające, kontrola tekstury [35]
Ferryty miękkie (MnZn, NiZn)	(Mn,Zn,Ni)Fe ₂ O ₄	polikrystaliczna ceramika, ziarna 1–20 μ m	~0,3–0,5	~10–100	10^3 – 10^4	HF 100 kHz – 10 MHz; do ~200 °C	spiekanie 1200–1400 °C [36] [72]
FINEMET®	Fe _{73,5} Si _{13,5} B ₉ Nb ₃ Cu ₁	α -Fe(Si) ~10 nm + amorficzna ośnowa	1,2–1,3	1–5	do 10^5	5 kHz – 100 kHz	500–600 °C, możliwe pole (podłużne/poprzeczne) [8] [12]
NANOPERMTM	Fe–M–B (M=Zr/Nb/Hf), +Cu $\leq$ 1%	bcc-Fe ~10–20 nm + amorficzne granice	1,5–1,7	5–15	10^4 – 10^5	5 kHz – 20 kHz	500–600 °C, możliwe pole (podłużne/poprzeczne) [51]
HITPERM	Fe–Co–B–X (Nb/Zr/Hf)	bcc-(Fe,Co) ~10–20 nm + amorficzna ośnowa	1,6–1,8	5–15	10^4 – 10^5	stabilna praca do 200–250 °C	500–600 °C, możliwe pole (podłużne/poprzeczne) [10] [16]
NANOMET®	Fe–Si–B–P–Cu np. Fe _{81,2} Co ₄ Si _{10,5} B _{9,5} P ₄ Cu _{0,8}	bcc-Fe(Si/Co) ~10–20 nm + amorficzna ośnowa	1,67 FeSiBPCu 1,83 (FeCo)	5–10	10^4 – 10^5	silniki, transformatory, do ~180 °C	kontrolowana nanokrystalizacja [61]
Fe–B (np. Fe ₈₇ B ₁₃)	Fe ₈₇ B ₁₃ , Fe ₈₅ B ₁₃ Ni ₂	bcc-Fe ~10–20 nm (po URA)	1,9–1,92	4,6–6,4	-	silniki, transformatory	ultra-rapid annealing (>10 ⁴ °C/s) [27] [60]

2.3.PROJEKTOWANIE

NANOKRYSTALICZNYCH

MATERIAŁÓW

MAGNETYCZNIE MIĘKKICH

Taśmy nanokrystaliczne do osiągnięcia „miękkich” właściwości magnetycznych, wymagają zastosowania wspomnianej w poprzednim podrozdziale obróbki cieplnej w celu uzyskania w przechłodzonym szkle metalicznym drobnoziarnistej struktury nanokrystalicznej (o ziarnach wielkości kilku do kilkudziesięciu nanometrów). Szczegółowe badania wpływu składu chemicznego na właściwości w materiałach wysokoindukcyjnych o dużym udziale Fe, przytoczone w poprzednim punkcie, mają głównie dwa zadania [8, 45]:

- uzyskanie taśmy amorficznej po procesie odlewania metodą melt-spinning (dodatki Si oraz B to pierwiastki szkłotwórcze ułatwiające zeszklenie stopu),
- kontrolę procesu krystalizacji w trakcie obróbki cieplnej (dodatki Cu, P oraz Nb).

Oczywiście należy pamiętać również o wpływie kobaltu na wartość temperatury Curie oraz badaniach pokazujących wpływ składu na wartość przenikalności magnetycznej czy temperatury krystalizacji. Przegląd dotyczący wpływu poszczególnych dodatków został zaprezentowany w [42, 73]. Choć uzyskanie materiału o strukturze amorficznej jest istotne dla uzyskania miękkich właściwości magnetycznych, dodatki pozwalające na kontrolę procesu krystalizacji podczas wygrzewania stawiają wyzwanie związane ze zmniejszeniem udziału żelaza oraz kobaltu. Bezpośrednio prowadzi to do zmniejszenia możliwej do uzyskania wartości indukcji maksymalnej w materiale przez zwiększenie udziału pierwiastków niemagnetycznych w stopie.

Projektowanie składu chemicznego nowych stopów nanokrystalicznych wymaga złożonego podejścia. Poszczególne pierwiastki w stopie wpływają na szereg parametrów – od zdolności do tworzenia struktury amorficznej, przez stabilność termiczną i przebieg krystalizacji, aż po końcowe właściwości magnetyczne i mechaniczne materiału. Projektując materiał magnetycznie miękki można posłużyć się ogólnym wzorem:

$$PP_{1-x}(WP, M, MS)_x \quad (2.2)$$

gdzie:

- *PP* – ferromagnetyczny metal przejściowy (w obecnej pracy Fe, Co),
- *WP* – metal przejściowy (w obecnej pracy Nb),
- *M* – metaloid (w obecnej pracy B oraz P),
- *MS* – metal szlachetny lub półszlachetny.

Poza metalami ziem rzadkich, żelazo oraz kobalt posiadają najwyższy moment magnetyczny, co bezpośrednio przekłada się na możliwą do osiągnięcia wartość indukcji nasycenia. Obecnie najwyższą wartość indukcji nasycenia uzyskuje się dla materiału zawierającego 49% Fe oraz 49% Co [74]. Ponadto dodatek kobaltu poprawia właściwości magnetyczne w wysokich temperaturach [42, 21]. Pewnym wyzwaniem w projektowaniu wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich jest cena, która w przypadku możliwości szerszego zastosowania – odgrywa znaczącą rolę. Z tego względu w ramach pracy ograniczono się do badania materiałów zawierających do 20 % kobaltu.

Z punktu widzenia procesu wytwarzania stopów nanokrystalicznych idealnym rozwiązaniem byłaby możliwość wytworzenia amorficznego stopu żelaza z dodatkiem kobaltu oraz uzyskanie struktury nanokrystalicznej w późniejszym etapie wygrzewania. Z praktycznego punktu widzenia taki proces do celów przemysłowego wytwarzania materiałów magnetycznie miękkich nie jest możliwy bez odpowiednich dodatków (Tabela 4) takich jak bor, krzem czy fosfor. Odlewanie stopów „melt-spinning” prowadzi do uzyskania stopu magnetycznie miękkiego w postaci cienkiej taśmy amorficznej (o grubości od 15-30 μm). Dodatkami stopowymi umożliwiającymi uzyskanie amorficznej taśmy jest bor oraz fosfor. Bor poza ułatwianiem tworzenia struktury amorficznej, zmniejsza wielkość ziaren uzyskiwanych w trakcie późniejszej obróbki cieplnej oraz posiada niewielką masę atomową, dzięki czemu jest najczęściej używanym pierwiastkiem przy wytwarzaniu nanokrystalicznych taśm magnetycznie miękkich. Dodatek boru prowadzi również do poprawy właściwości magnetycznych, ale jego nadmiar może prowadzić do obniżenia indukcji nasycenia (B_s) i zmniejszenia objętości fazy $\alpha\text{-Fe}$ [42]. Fosfor, poza ułatwieniem zdolności do zeszklenia wpływa, na zmniejszenie pola koercji, zmniejsza wartość indukcji B_s oraz zwiększa początkową przenikalność, jak wykazano w stopie FeSiCuBP [15].

Kolejnym pierwiastkiem istotnym z punktu widzenia wytwarzania stopów magnetycznie miękkich jest niob. Jest istotnym dodatkiem na kolejnym etapie wytwarzania materiału, a mianowicie w trakcie obróbki cieplnej. Jego duży promień atomowy pozwala na kontrolę wielkości tworzących się w trakcie procesu krystalizacji ziaren, poprzez ich blokowanie, co hamuje nadmierny ich rozrost. Ponadto zapobiega formowaniu się fazy borkowej (niekorzystnej z punktu widzenia właściwości magnetycznie miękkich). Zbyt duży udział niobu (powyżej 3 at.%) może powodować obniżenie wartości B_s [42].

Z punktu widzenia realizacji obecnej pracy lista wykorzystywanych pierwiastków jest już kompletna. Ze względu jednak na odniesienie niektórych wyników do właściwości stopów takich jak FINEMET, NANOPERM, HITPERM, czy NANOMET warto uwzględnić dodatkowe pierwiastki stosowane w technologii amorficznych i nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich.

Krzem, który jest dodawany w celu poprawy zdolności do zeszklenia i polepszenia właściwości magnetycznych w wysokich temperaturach. Niestety większy udział krzemu prowadzi do obniżenia indukcji nasycenia (B_s). Dodatkowo dodatek krzemu pozwala na zmniejszenie magnetostrykcji odpowiadającej za zmiany wymiarów materiału w polu magnetycznym, co z kolei pozwala na redukcję hałasu materiału pracującego w częstotliwościach akustycznych do 20 kHz [42].

Miedź zwiększa gęstość zarodkowania krystalitów w obszarach występowania klastrów miedzi w materiale amorficznym. Prowadzi to do zwiększenia początkowej przenikalności magnetycznej (μ_i) i zmniejszenia wartości pola koercji (H_c). Dodatkowo zwiększa różnicę temperatur między pierwszym i drugim etapem krystalizacji (ΔT). Optymalne rezultaty uzyskuje się przy udziale miedzi poniżej 1,5 at.% [42].

Przytoczone przykłady wpływu poszczególnych dodatków stopowych na mikrostrukturę oraz właściwości magnetyczne stopów amorficznych i nanokrystalicznych unaocniają, jak złożonym wyzwaniem jest projektowanie nowych wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich o pożądanych parametrach użytkowych. Proces ten wymaga jednoczesnego uwzględnienia szeregu, często przeciwstawnych kryteriów. Kluczowym aspektem jest dobór takiego składu chemicznego, który pozwoli na uzyskanie wysokiej indukcji nasycenia, przy jednoczesnym zachowaniu niskich strat mocy oraz wysokiej przenikalności

magnetycznej – parametrów decydujących o efektywności materiału w zastosowaniach energetycznych i elektronicznych.

Dodatkową trudność stanowią wymagania związane z pracą w warunkach wysokich częstotliwości, gdzie straty wirowe i histerezy stają się istotnym ograniczeniem. Należy również uwzględnić konieczność wytwarzania materiału w stanie amorficznym w procesie szybkiego chłodzenia oraz zapewnienia takiego składu, który umożliwi powtarzalną i kontrolowaną krystalizację w dalszych etapach obróbki cieplnej. Wymusza to niezwykle precyzyjne kształtowanie udziału poszczególnych dodatków stopowych, których rola obejmuje zarówno stabilizację fazy amorficznej, jak i modyfikację wielkości ziarna w fazie nanokrystalicznej.

Osiągnięcie wysokich wartości indukcji nasycenia wymaga z kolei odpowiednio dużego udziału pierwiastków ferromagnetycznych o wysokim momencie magnetycznym (np. Fe, Co), jednak ich nadmiar może prowadzić do niepożądanego przyspieszenia krystalizacji lub utraty amorficzności już na etapie wytwarzania. Z tego powodu proces projektowania stopów opiera się na danych literaturowych, takich jak układy równowagi fazowej czy granice amorfizacji, które pozwalają zawęzić obszar składu do przedziału gwarantującego jednocześnie stabilność fazy amorficznej, kontrolowalność procesu nanokrystalizacji oraz pożądane właściwości magnetyczne [42].

Tego rodzaju podejście umożliwia racjonalne poszukiwanie nowych systemów stopowych i zwiększa szansę na uzyskanie nowych materiałów o zoptymalizowanych właściwościach, choć nadal pozostaje procesem iteracyjnym, wymagającym eksperymentalnej weryfikacji i korekty przyjętych założeń na podstawie wyników badań mikrostrukturalnych i pomiarów właściwości magnetycznych.

Tabela 4 Zestawienie pierwiastków stosowanych w stopach magnetycznych wraz z porównaniem ich wpływu na właściwości [42].

Pierwiastek	Rola w stopie	Pozytywne efekty	Negatywne efekty	Ograniczenia ilościowe
Si	Poprawa zdolności do zeszklania (GFA)	Zwiększa stabilność termiczną, poprawia właściwości w wysokiej temperaturze	Obniża indukcję nasycenia (B_s), zmniejsza udział α -Fe	≤ 15 at. % (optymalnie $\sim 13,5\%$)
B	Poprawa GFA, rozdrobnienie ziaren	Ułatwia amorfizację, zmniejsza rozmiar ziaren, poprawia μ_i	Nadmiar zmniejsza objętość α -Fe, powoduje tworzenie borków żelaza typu Fe ₂ B	≤ 10 at. %
Cu	Nukleacja α -Fe	Zmniejsza wielkość ziaren, poprawia μ_i , obniża H_c , zwiększa ΔT	Brak efektu powyżej 1,5 at. %, nie poprawia B_s	$\leq 1,5$ at. %
Nb	Kontrola wzrostu ziaren	Hamuje tworzenie Fe ₂ B, stabilizuje fazę amorficzną, zwiększa ΔT	Obniża B_s przy udziale >3 at. %	≤ 3 at. %
Zr	Rafinacja ziaren, stabilizacja struktury	Zmniejsza straty, poprawia μ_i , obniża H_c , zwiększa odporność na utlenianie powierzchni	Problemy z odlewaniem, reaktywność z tlenem	≤ 7 at. %
P	Rafinacja ziaren, stabilizacja GFA	Obniża H_c , zwiększa μ_i , poprawia jednorodność mikrostruktury	Obniża B_s przy udziale >6 at. %, tworzy Fe ₃ P	≤ 6 at. %
Ni	Zwiększenie stabilności termicznej	Poprawia właściwości w wysokiej temperaturze	Tworzy międzymetaliczne związki (NiSi, MoNi ₃), obniża B_s , T_c przy dużych ilościach	≤ 40 at. % (optymalnie 35%)
Co	Zwiększenie T_c , B_s	Zwiększenie B_s , opóźnia wytrącanie Fe ₂ B, zwiększa μ_i	Wysoka cena, obniża GFA, pogarsza właściwości w niskiej temperaturze	≤ 35 at. % (optymalnie 5–20%)
H	Rozszerzenie sieci, naprężenia wewnętrzne	Nieznacznie zwiększa B_s i T_c	Obniża μ_i , zwiększa ilość defektów, blokowanie ścian domenowych	Trudne do kontrolowania
N	Dyfuzja międzysięciowa, tworzenie α'' -Fe ₁₆ N ₂	Zwiększa B_s (do 2,4 T), poprawia właściwości w wysokiej temperaturze	Trudność w równomiernym nasyceniu próbki, możliwa segregacja	Utrudniona dyfuzja w obecności Nb
Ge	Poprawa stabilności termicznej	Stabilizuje fazę amorficzną, poprawia B_s , H_c i T_c	Obniża GFA, tworzy wtórne fazy w wysokiej temperaturze	≤ 3 at. % (efekty obserwowane do 3%)
W	Zwiększenie T_c , μ_i	Poprawia właściwości w wysokiej temperaturze	Obniża GFA, pogarsza jednorodność struktury	brak danych

2.4. WŁAŚCIWOŚCI FUNKCJONALNE I DYNAMICZNE

Zrozumienie dynamiki magnetycznej materiałów magnetycznie miękkich wymaga rozpatrzenia zarówno mechanizmów strat mocy, jak i charakterystyk częstotliwościowych oraz stabilności temperaturowej. Klasyczne stale krzemowe, ferryty oraz nowoczesne stopy nanokrystaliczne (FINEMET, NANOPERM, HITPERM, NANOMET, Fe-B) reprezentują różne strategie minimalizacji strat mocy i optymalizacji pracy w różnych zakresach częstotliwości.

2.4.1. STRATY CAŁKOWITE I ICH SKŁADOWE

Całkowite straty w elemencie indukcyjnym są związane z wieloma nakładającymi się mechanizmami. Począwszy od strat w rdzeniu magnetycznym, poprzez straty w uzwojeniach, aż po straty dielektryczne czy mechaniczne. Ich zrozumienie jest kluczowe praktycznie we wszystkich aplikacjach i pozwala na poprawę sprawności i niezawodności urządzeń w energetyce konwencjonalnej oraz nowoczesnej energoelektronice wysokiej częstotliwości. Straty całkowite można zapisać ogólnym wzorem [75]:

$$P_{tot} = P_s + P_{uzwojenia} + P_{eddy} + P_{diel} + P_{mech} + P_{dodat} \quad (2.3)$$

Równanie 2.3 opisuje kolejne składowe, które występują w urządzeniach indukcyjnych takie jak:

- P_s , czyli straty w rdzeniu,
- $P_{uzwojenia}$, czyli straty w uzwojeniach (między innymi Joule’a, efekt naskórkowy, zbliżeniowy),
- P_{eddy} , czyli prądy wirowe w elementach konstrukcji,
- P_{diel} , czyli straty w dielektrykach i izolacji,
- P_{mech} , czyli straty mechaniczne związane między innymi z efektem magnetostrykcji,
- P_{dodat} , czyli straty dodatkowe od pól rozproszonych.

Straty w rdzeniu $P_{rdzenia}$ często w katalogach oznaczane jako straty w żelazie (P_{Fe}) są również złożonym zjawiskiem, które powinno uwzględnić kilka mechanizmów. Wzór

opisujący straty mocy w materiale magnetycznym można zapisać zgodnie z następującą formułą [32, 76]:

$$P_s = P_{Fe} = C_0 B_m^2 f + \frac{\pi^2 t^2}{6r_0} (B_m f)^2 + C_1 B_m f^{\frac{3}{2}} = P_H + P_{EC} + P_{EX} \quad (2.4)$$

Zależności przedstawione w wyrażeniu (2.4) prezentują trzy komponenty wchodzące w skład strat mocy w rdzeniu:

- straty histerezy P_H powstające w wyniku odwracania kierunku namagnesowania domen w procesie przemagnesowania, straty związane z występowaniem prądów wirowych
- P_{EC} , które są bezpośrednio związane z rezystywnością elektryczną materiału oraz z jego grubością, oraz straty dodatkowe
- P_{EX} najczęściej związane ze zjawiskami dodatkowymi takimi jak niejednorodny ruch ścian domenowych czy blokowaniem ścian domenowych na defektach.

Warto od razu zauważyć, że straty histerezy zwiększają się proporcjonalnie do częstotliwości, straty związane z prądami wirowymi rosną w kwadracie częstotliwości, a straty dodatkowe zwiększają się proporcjonalnie do częstotliwości w potęgę $\frac{3}{2}$. Na podstawie zaproponowanego modelu można porównać wcześniej przytoczone materiały magnetycznie miękkie.

W stalach krzemowych dominującą rolę odgrywają straty histerezy oraz prądy wirowe. Dodatek od 2 do 3,5 wag.% Si zwiększa rezystywność od 45 do 50 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, co ogranicza prądy wirowe, lecz w typowych blachach o grubości od 0,23 do 0,50 mm, udział składowej związanej z prądami wirowymi mimo wszystko pozostaje istotny [77, 78]. W blachach nieorientowanych (NOES) całkowite straty $P_{1,5/50}$ są na poziomie 2,5 W/kg [79], natomiast w najlepszych blachach zorientowanych wartości te osiągają poziom poniżej 1,0 W/kg [80]. Straty histerezy w stalach GOES są stosunkowo wysokie w ujęciu jednostkowym (0,2–0,4 W/kg przy 1,5 T oraz 50 Hz), ale rekompensuje je dominacja dużych domen i korzystna tekstura Goss [35].

Ferryty jako materiały ceramiczne o strukturze spinelu, charakteryzują się bardzo wysoką rezystywnością (od 10^2 do $10^6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), co praktycznie eliminuje prądy wirowe [37, 38]. Dzięki temu główną składową strat mocy w materiale są straty związane z histerezą magnetyczną, które pozostają niskie z uwagi na drobnoziarnistą

mikrostrukturę (1–20 μm) i małą magnetostrykcję [37, 38]. W zakresie MHz pojawiają się dodatkowe mechanizmy, związane z relaksacją spinową i rezonansami domenowymi, które ograniczają zastosowania ferrytów Mn-Zn w zakresie od 200 do 500 kHz, a Ni-Zn do kilku MHz [38].

Materiały nanokrystaliczne prezentują unikalny kompromis. W stopach FINEMET i NANOPERM, dzięki efektowi uśredniania anizotropii (model Herzera rozwinięty w rozdziale 2.6) i wielkościom ziaren $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ rzędu od 8 do 20 nm, uzyskujemy wyjątkowo niewielkie wartości pola koercji od 1 do 5 A/m [47, 81], dzięki czemu składowa strat związana z histerezą magnesowania jest minimalna. Straty związane z powstawaniem (w warunkach dynamicznych) prądów wirowych, są ograniczone na etapie odlewania stopu w postaci taśmy metodą „*melt spinning*”. Uzyskiwane w ten sposób taśmy mają „grubość” od 15 do 30 μm . Dodatkowo amorficzna taśma cechuje się podwyższoną w stosunku do stali krzemowych rezystywnością rzędu od ~ 110 do $150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [41]. W stopach z rodziny NANOMET oraz wysokoindukcyjnych stopach Fe-B z dodatkami P, Cu, Nb uzyskuje się indukcję nasycenia nawet 1,8 T, co daje znaczącą przewagę nad ferrytami w aplikacjach wysokoprądowych, choć rosnące straty przy dużej amplitudzie indukcji wymagają starannej optymalizacji obróbki cieplnej [64].

2.4.2. CHARAKTERYSTYKI CZĘSTOTLIWOŚCIOWE

Zespolona przenikalność magnetyczna opisuje odpowiedź materiału na zmienne pole magnetyczne w sposób uwzględniający zarówno zdolność do magazynowania energii pola (część rzeczywista μ'), jak i związane z tym procesem rozpraszanie energii w postaci strat (część urojona μ''). Dzięki temu $\mu(f)^*$ stanowi parametryczną miarę tego, jak materiał zachowuje się w polach zmiennych w czasie pozwalając jednocześnie charakteryzować właściwości użytkowe: przenikalność efektywną i stratność materiału równanie (2.4).

$$\mu(f)^* = \mu'(f) - j\mu''(f) \quad (2.5)$$

gdzie:

- f – to częstotliwość pomiaru.

W kontekście rozważania przenikalności magnetycznej warto również zdefiniować często pojawiające się literaturze wartości [32]:

- przenikalność początkowa (μ_i) opisuje właściwości materiału w niewielkim, bliskim zeru polu magnetycznym. Jest to parametr wyznaczany przy bardzo małych amplitudach pola, gdy magnesowanie odbywa się głównie poprzez odwracalne przesuwanie ścian domenowych. Przenikalność początkowa jest zależna od mikrostruktury oraz obecności naprężeń wewnętrznych.
- przenikalność maksymalna (μ_{max}) odnosi się do największej wartości przenikalności różniczkowej osiąganey w trakcie procesu magnesowania (czyli wartość maksymalna dla charakterystyki wyznaczonej na podstawie krzywej pierwotnej z równania (1.1)).
- przenikalność efektywna (μ_e) jest natomiast parametrem „użytkowym”, mierzonym w rzeczywistych warunkach pracy – przy określonej częstotliwości i amplitudzie indukcji. W praktyce odpowiada części rzeczywistej zespolonej przenikalności magnetycznej i uwzględnia obecność strat (część urojona) w zadanej częstotliwości.

Dla tak zdefiniowanej przenikalności magnetycznej wykonano porównanie uzyskiwanych wartości w omawianych materiałach.

Przenikalność magnetyczna stali krzemowych utrzymuje się na poziomie 10^3 – 10^4 w częstotliwości 50 Hz, jednak gwałtownie zmniejsza się powyżej kilku kHz, głównie przez efekty związane z naskórkowością oraz występowaniem prądów wirowych [78]. Zjawisko to jest głównym powodem na ograniczenie aplikacji stali krzemowych w sieciowym zakresie częstotliwości (50–400 Hz).

Z kolei materiały ferrytowe są zoptymalizowane do wyższych częstotliwości. Ferryty z rodziny Mn-Zn osiągają przenikalność początkową μ_i do 15 000 przy częstotliwości 1 kHz. Wartość ta zmniejsza się powyżej zakresu częstotliwości od 100 do 200 kHz [37]. Natomiast ferryty z grupy Ni-Zn charakteryzują się niższą wartością przenikalności początkowej rzędu od 100 do 2000, ale dzięki znacznie wyższej rezystywności są stabilne w zakresie częstotliwości do 0,5 do 10 MHz [36]. Natomiast rozważając w kontekście analizy przenikalności magnetycznej materiały nanokrystaliczne (FINEMET czy NANOPERM), oferują one relatywnie duże wartości

zarówno przenikalności początkowej od 10^5 do $5 \cdot 10^5$ przy niskich (sieciowych) częstotliwościach oraz stabilną pracę w zakresie od 10 do 100 kHz [81].

Z kolei HITPERM zachowuje niższe wartości przenikalności magnetycznej, ale dzięki udziałowi Co cechuje się lepszą stabilnością w podwyższonych temperaturach [16]. Uwzględniając najnowsze rodziny stopów typu NANOMET oraz rodzinę wysokoindukcyjnych Fe-B wartości przenikalności magnetycznej utrzymują się w zakresie od 10^4 do 10^5 dla częstotliwości do 100–200 kHz, co czyni je szczególnie atrakcyjnymi w aplikacjach wymagających wysokiej wartości B_s przy zachowaniu niskich strat [64, 82].

2.4.3. STABILNOŚĆ TEMPERATUROWA I CZĘSTOTLIWOŚCIOWA

Stabilność temperaturowa materiałów magnetycznych oznacza zdolność zachowania ich podstawowych właściwości: przenikalności magnetycznej (μ), pole koercji (H_c), indukcji nasycenia (B_s) oraz strat całkowitych, w szerokim zakresie temperatur. Właściwości magnetyczne są ściśle powiązane ze strukturą krystaliczną, oddziaływaniami wymiennymi i anizotropią, a te zmieniają się wraz z temperaturą. Wraz ze zwiększeniem temperatury w materiałach ferromagnetycznych dochodzi do stopniowego osłabienia oddziaływań wymiennych, co prowadzi do zmniejszania się indukcji nasycenia. W pobliżu temperatury Curie materiał całkowicie traci uporządkowanie magnetyczne i przechodzi w stan paramagnetyczny. Równocześnie rosną fluktuacje termiczne, które osłabiają krótkozasięgowe oddziaływanie wymienne odpowiedzialne za kierunkowe ustawienie momentów magnetycznych zgodnie z modelem Herzera [83] (omówionym w rozdziale 2.6), co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia wartości przenikalności i wpływu na ruch ścian domenowych. Wysokie temperatury pracy mogą powodować zmiany mikrostruktury (analogicznie jak w czasie obróbki cieplnej), a w konsekwencji mogą prowadzić w materiałach nanokrystalicznych do rozrostu nanokrystalicznych ziaren, a w konsekwencji do pogorszenia właściwości magnetycznych. W przewodzących materiałach metalicznych ważnym czynnikiem jest również zmniejszenie rezystywności z temperaturą, co nasila straty związane z powstawaniem prądów wirowych. Wszystkie te procesy razem decydują o stabilności temperaturowej i określają dopuszczalny zakres pracy materiału. W kontekście stabilności temperaturowej materiałów porównanie poszczególnych klas przedstawia się następująco.

Stale krzemowe są jednymi z najbardziej stabilnych temperaturowo grup. Temperatura Curie wynosi około 770 °C, natomiast w praktyce zastosowania są ograniczone dodatkowymi warstwami izolacji pomiędzy poszczególnymi blachami, co ogranicza temperaturę aplikacji do temperatury degradacji powłok izolacyjnych [84]. W typowej eksploatacji w zakresie temperatur od -50 do 200 °C właściwości magnetyczne pozostają stabilne. Z kolei ferryty mają ograniczoną stabilność temperaturową. W materiałach z rodziny Mn-Zn obserwuje się znaczną degradację μ powyżej 120–150 °C. Źródłem tego zjawiska są zmiany stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oraz procesy relaksacyjne [85]. Natomiast rodzina Ni-Zn charakteryzuje się nieco lepszą stabilnością, ale niższa wartość indukcji nasycenia oraz T_c w zakresie od 220 do 300 °C, ogranicza ich zastosowania w wysokich temperaturach [85].

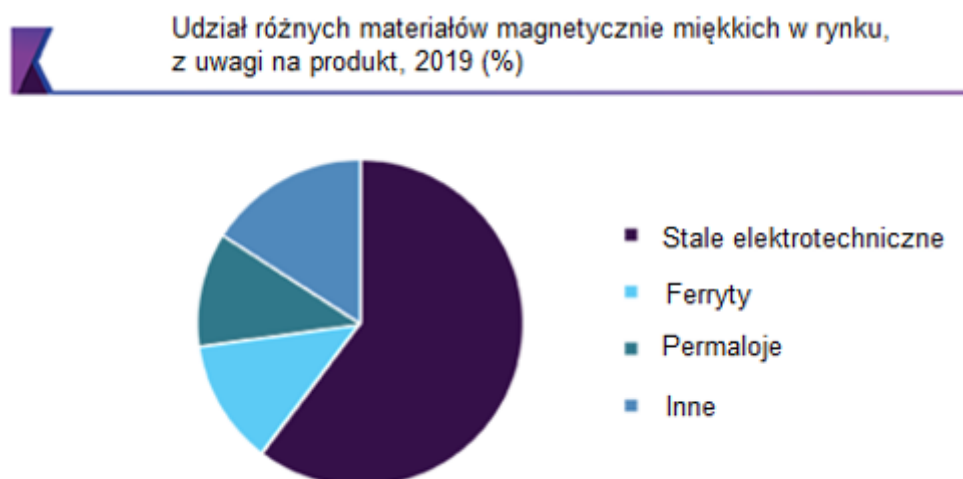
Materiały nanokrystaliczne w tym kontekście zapewniają kompromis między wysoką wartością indukcji nasycenia i stabilnością temperaturową. Stop typu FINEMET pozostaje stabilny do temperatury ~ 150 °C, przy T_c na poziomie ~ 570 °C [81]. NANOPERM zachowuje podobny zakres stabilności, ale dzięki wyższej wartości indukcji nasycenia lepiej sprawdza się w aplikacjach wymagających przetwarzania dużej gęstości mocy [51]. Niekwestionowanym liderem w kontekście wysokotemperaturowych aplikacji jest stop typu HITPERM, który dzięki obecności Co, osiąga temperaturę Curie powyżej 600 °C, natomiast jego właściwości pozostają stabilne nawet do temperatur od 200 do 250 °C [10, 17].

Dwie ostatnie rodziny materiałów: NANOMET oraz stopy Fe-B są znacznie mniej stabilne temperaturowo. Główną przyczyną jest nietypowa obróbka cieplna, która jest wrażliwa na zmiany temperatury. Materiały te są stabilne w zakresie temperatury zbliżonym do ~ 150 °C, w której nie występuje wpływ temperatury na zmiany mikrostruktury [82].

2.5. WYBRANE ZASTOSOWANIA TECHNICZNE

Nowoczesne urządzenia elektroniczne do swojego działania wymagają rdzeni magnetycznych lub elementów indukcyjnych o zwartej objętości i wysokiej uniwersalności, zarówno pod względem właściwości magnetycznych, jak i geometrii. Wymagania techniczne stawiane takim elementom określają możliwość zastosowania w szerokim zakresie częstotliwości (od statycznego magnesowania do

zakresu MHz), na pracę w przypadku wstrząsów mechanicznych oraz utrzymanie właściwości magnetycznych w temperaturach w zakresie od temperatur arktycznych do ponad 100 °C. Aby uzyskać taką wydajność, potrzebne są materiały, które wykazują wysoką indukcję nasycenia B_s , możliwą do kontrolowania wartość anizotropii magnetycznej K_u , niską wartość pola koercji H_c , oraz niską wartość strat mocy P_s . Dostępne raporty dotyczące rynku materiałów magnetycznie miękkich szacują wartość tej gałęzi gospodarki na 62 miliardy dolarów w 2021 roku i prognozują jego zwiększenie do 126 miliardów dolarów do końca 2029 roku [86]. Ponad 60% udziału rynku posiadają wspomniane stale elektrotechniczne, a pozostałą część rynku dzielą między siebie materiały ferrytowe ~12%, permaloje ~12% oraz inne materiały, wśród których znajdują się amorficzne i nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie ~16%. Zestawienie udziału poszczególnych materiałów w rynku zostało przedstawione na rysunku 4.



Rysunek 4 Procentowy udział w rynku materiałów magnetycznie miękkich [86].

Przykładowe obszary zastosowań wraz z docelową aplikacją oraz wymaganiami związanymi z kluczowymi właściwościami w odniesieniu do warunków pracy różnych elementów indukcyjnych przedstawiono w tabeli 5, a następnie omówiono najbardziej powszechne zastosowania materiałów magnetycznie miękkich oraz aplikację związaną bezpośrednio z wdrożeniem zrealizowanym w ramach realizowanej pracy doktorskiej.

Tabela 5 Obszary zastosowania nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich wraz z przykładowymi aplikacjami oraz kluczowymi parametrami dla danego obszaru zastosowania [87, 88, 89, 90, 91].

Obszar zastosowania	Przykładowe aplikacje	Kluczowe parametry materiałowe
Transformatory wysokiej częstotliwości	Transformatory w przekształtnikach AC/DC, DC/DC	Wysoka indukcja nasycenia ($B_s \geq 1,2T$)
	Transformatory w SST, EV, UPS	Niskie P_s (do 100kHz i więcej)
	Transformatory w nagrzewnicach indukcyjnych	Możliwość czasowego przeciążenia Wysoka temperatura T_c
Cewki common mode (CMC)	Filtry EMI w zasilaczach	Wysoka początkowa przenikalność (μ_i)
	Filtry w motoryzacji i energetyce przemysłowej	Stabilność w temperaturze Małe straty P_s
Transformatory impulsowe	Urządzenia sygnałowe	Szybka odpowiedź magnetyczna
	Systemy sterowania i komunikacji cyfrowej	Małe zniekształcenia impulsów Niewielka histereza
Elektronika samochodowa	Przetwornice DC/DC	Stabilność w szerokim zakresie temperatur
	Ładowarki pokładowe i systemy ADAS	Kompaktowe rozmiary Niskie pole koercji H_c
	Filtry wyjściowe w falownikach	Wysoka liniowość
Filtrowanie mocy (LCL, filtr sinusoidalny)	Zasilanie serwonapędów	Stała przenikalność μ_i przy zmiennym H i f Niska magnetostrykcja
	Ładowarki do pojazdów elektrycznych	Małe straty w obszarze wysokich $f > 1$ MHz
Systemy bezprzewodowego ładowania (IPT)	Zasilanie urządzeń medycznych	Stabilna praca w polu DC Wysoka jakość sygnału
	Przekładniki do pomiaru energii	Wysoka czułość
Przekładniki prądowe i czujniki	Czujniki Hallotronowe	Niska przenikalność pozorną
	Silniki do robotyki i lotnictwa	Niska histereza i straty wirowe
Silniki i napędy elektryczne (do wysokich częstotliwości)	Mikronapędy	Umiarkowana wartość indukcji B_s Stabilność cieplna

2.5.1. TRANSFORMATORY

Obecnie ponad 50% produkcji stali krzemowych znajduje swoje zastosowanie przy produkcji transformatorów [86, 92], gdzie ich aplikacja z uwagi na niską cenę jest powszechna. Z kolei materiały amorficzne i nanokrystaliczne, przez wzgląd na ich właściwości są coraz częściej wykorzystywane między innymi w układach do szybkiego ładowania samochodów elektrycznych czy w układach pracujących wraz z odnawialnymi źródłami energii elektrycznej. Poza indukcją nasycenia jednym z głównych parametrów branych pod uwagę przy projektowaniu elementów indukcyjnych są straty magnetyczne, składające się ze strat histerezowych, wirowo prądowych i dodatkowych, a ich minimalizacja jest kluczowa dla poprawy efektywności pracy transformatorów. Obecnie stosowane materiały charakteryzujące się najlepszymi właściwościami w tym obszarze to [86]:

- stale elektrotechniczne GOES – transformatory sieciowe, gdzie minimalizacja strat przy 50/60 Hz jest kluczowa,
- stopy amorficzne (np. Fe-Si-B) – redukcja strat o 70% w porównaniu do klasycznych stali elektrotechnicznych,
- nanokrystaliczne stopy Fe-Si-Nb-B-Cu – najlepsza wydajność w transformatorach impulsowych.

Klasyczne transformatory energetyczne od wielu dekad bazują na stalach krzemowych. Ich przewaga wynika z wysokiej indukcji nasycenia (wartość B_s około 1,9 do 2,0 T) i „dojrzałej” technologii przemysłowej (cena). Możliwą alternatywą, która rozwinęła się w USA i Japonii, są transformatory amorficzne oparte na taśmach Fe-Si-B (produkowane m.in. przez Hitachi Energy/ABB o komercyjnej nazwie METGAS). Dzięki amorficznej mikrostrukturze osiągają one znacznie niższe straty jałowe – nawet o 70% niższe niż klasyczne transformatory stalowe (np. 0,1–0,3 W/kg przy 1,35 T, 60 Hz) [81]. Choć koszt materiału jest wyższy, ich zastosowanie przynosi istotne oszczędności energetyczne w skali sieci całego kraju. W zakresie wysokich częstotliwości niekwestionowanym liderem rynku są ferryty (MnZn, NiZn), stosowane w transformatorach zasilaczy impulsowych i przetwornicach wysokiej częstotliwości do 500 kHz – 10 MHz [37] oraz coraz częściej w energoelektronicznych półprzewodnikowych transformatorach SST [62, 93, 94].

W klasycznych transformatorach energetycznych, pracujących przy częstotliwości sieciowej 50–60 Hz, przetwarzanie i przesyłanie dużych ilości energii wymaga stosowania materiałów rdzeniowych o wysokiej indukcji nasycenia. Duże wymiary geometryczne rdzeni oraz znaczne masy uzwojeń są tu konieczne, gdyż dla niskiej częstotliwości konieczna jest duża objętość materiału magnetycznego do efektywnego przenoszenia strumienia. Z kolei w koncepcji transformatorów półprzewodnikowych (Solid State Transformers) podejście jest odmienne. Podniesienie częstotliwości pracy transformatora do zakresu dziesiątek czy setek kHz powoduje, że w każdej pojedynczej porcji czasu przetwarzane i przesyłane są znacznie mniejsze ilości energii. Dzięki temu możliwe staje się zastosowanie materiałów o niższej indukcji nasycenia, ale za to o niewielkich stratach przy wysokiej częstotliwości. Oczywistym wyborem w tym kontekście są ferryty oraz stopy nanokrystaliczne. Wysoka częstotliwość przetwarzania małych ilości energii sprawia, że strumień magnetyczny zamykany jest w dużo mniejszej objętości rdzenia, co pozwala radykalnie zredukować jego gabaryty i masę [93, 94, 62]. Kluczowym elementem tej koncepcji jest obecność dodatkowych przekształtników energoelektronicznych (prostowników i falowników), które najpierw konwertują energię z niskiej częstotliwości sieciowej na wysoką częstotliwość roboczą, a następnie z powrotem na przebieg odpowiadający wymaganiom odbiornika. W ten sposób transformator wysokiej częstotliwości przenosi energię w „nieduże” ilości energii, ale przy bardzo dużej częstotliwości, co skutkuje znacznym zwiększeniem mocy przetwarzanej w stosunku do jego masy i wymiarów. Konsekwencją tego podejścia jest nie tylko miniaturyzacja, lecz także poszerzenie funkcjonalności transformatora, staje się on równocześnie urządzeniem przekształtnikowym, które może regulować napięcie, częstotliwość, a nawet kompensować zakłócenia jakości energii. Z oczywistych względów nanokrystaliczne materiały (FINEMET, NANOMET, NANOPERM) oraz HITPERM są w kontekście potencjalnego zastosowania w transformatorach SST w pewnym sensie konkurencją dla materiałów ferrytowych. Dobrym przykładem na wykorzystanie materiału nanokrystalicznego jako „zamiennika” stali krzemowej w transformatorze lokomotywy jest realizacja we współpracy z firmą Trafeco zamiennika transformatora lokomotywy SM42 przedstawionej na rysunku 5.



Rysunek 5 Lokomotywa SM42, w której zaprojektowano i wykonano zamiennik transformatora z rdzeniem z materiału nanokrystalicznego do potrzeb własnych o mocy 400 kVA wraz ze zdjęciem transformatora [95].

W rozwiązaniu tym zastąpiono transformator z rdzeniem wykonanym ze stali krzemowej transformatorem z rdzeniem ze stopu nanokrystalicznego typu Finemet. Dostosowując częstotliwości pracy do poziomu 5 kHz i poziomu indukcji rdzenia do 350 mT, możliwe było zredukowanie masy rdzenia transformatora z 729 do 108 kg oraz masy całego transformatora z 1030 do 154 kg. Indukcja nasycenia informuje, jaką ilość energii rdzeń transformatora jest w stanie przenieść na uzwojenie wtórne w jednostce czasu. Mimo, że materiał nanokrystaliczny posiada niższą wartość indukcji nasycenia, to zwiększenie częstotliwości pozwoliło na przeniesienie tej samej ilości energii, a mniejsze straty w rdzeniu prowadzą do bardziej ekonomicznej pracy.

Badania nad materiałami charakteryzującymi się wyższą wartością B_s daje możliwość rozwoju w dwóch głównych kierunkach: pozwala na transformację większej ilości mocy w jednostce czasu lub zmniejszenie objętości rdzenia transformatora przy zachowaniu tej samej mocy (oczywiście każdorazowo istnieje również możliwość rozwiązania pośredniego).

2.5.2. SILNIKI ELEKTRYCZNE

Silniki elektryczne choć znane od XIX wieku są elementem, który jest silnie związany materiałami magnetycznie miękkimi. W silnikach elektrycznych podstawowymi materiałami są stale krzemowe (GOES, NOES), które zapewniają wysoką indukcję nasycenia 2 T, umiarkowane straty przy 50–400 Hz i szeroką dostępność (z uwagi na wspomnianą wcześniej „dojrzałą” technologię przemysłową). Zasada działania silnika elektrycznego wykorzystuje praktycznie wszystkie opisane wcześniej

właściwości materiałów magnetycznie miękkich, dzięki czemu ich praca staje się coraz bardziej efektywna. Z punktu widzenia aplikacji silnikowych niezwykle ważna jest wysoka wartość indukcji nasycenia od 1,8 do 2,4 T, która pozwala na zmniejszenie wymiarów stojana i uzyskanie większej gęstości mocy. Jest to kluczowe dla wysokoobrotowych silników elektrycznych oraz kompaktowych przetwornic i induktorów impulsowych [96]. Zmniejszenie strat magnetycznych przekłada się na wyższą sprawność energetyczną i mniejsze nagrzewanie się komponentów silnika. Dodatkowo każda ilość energii, która zostaje zachowana poprzez aplikacje nowoczesnego materiału o mniejszych stratach, jest równocześnie energią, która może zwiększyć efektywność silnika lub wydłużyć czas jego pracy przy zasilaniu bateryjnym. Innym mniej oczywistym aspektem zastosowania nowoczesnych materiałów magnetycznie miękkich jest obniżenie temperatury pracy silnika, co w ekstremalnych warunkach eksploatacji oraz przy występującym czasowym jego przeciążeniu umożliwia stabilną i długotrwałą pracę [96]. Na rysunku 6 przedstawiono przykładowy elektryczny silnik wysokoobrotowy ze stojanem wykonanym z materiału amorficznego.



Rysunek 6 Przykładowy wysokoobrotowy silnik elektryczny ze stojanem wykonanym z materiału amorficznego uzyskujący szybkość do 120 000 obr/min [95].

W silnikach elektrycznych, w szczególności tych pracujących z magnesami trwałymi, poza wartością indukcji nasycenia istotne są również kształt pętli histerezy magnetycznej oraz wartość remanencji B_r . W tym kontekście prostokątna pętla histerezy oznacza wysoką wartość B_r , to jest zbliżoną do wartości indukcji nasycenia. Oznacza to wielkość pola magnetycznego pozostającego w materiale po usunięciu zewnętrznego pola, czyli bezpośrednio wartość pola magnetycznego w szczelinie między stojanem a rotorem. Pozwala to bezpośrednio na uzyskanie większego momentu obrotowego silnika elektrycznego, lepsze wykorzystanie objętości zastosowanych magnesów oraz miniaturyzację silnika [96].

2.5.3. NAGRZEWNICE INDUKCYJNE

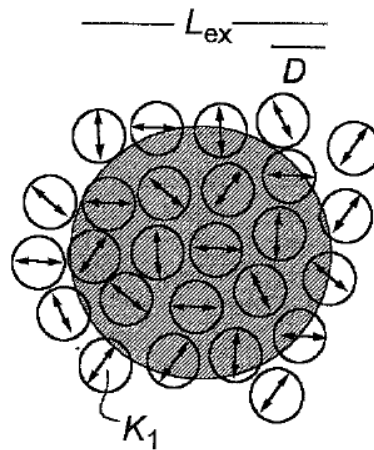
Nowoczesne, przenośne nagrzewnice indukcyjne wykorzystują materiały magnetycznie miękkie o wysokiej indukcji nasycenia do zwiększenia efektywności procesu nagrzewania. Nanokrystaliczne materiały magnetyczne, takie jak FINEMET (Fe-Cu-Nb-Si-B) czy NANOPERM (Fe-Zr-B-Cu), mają kluczowe znaczenie dla poprawy sprawności energetycznej oraz miniaturyzacji urządzeń nagrzewających. Sama zasada działania procesu nagrzewania indukcyjnego bazuje na prawie Faradaya, które mówi, że zmiana pola elektrycznego w przewodniku powoduje powstanie wokół niego zmiennego pola magnetycznego, którego siła jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego. Z drugiej strony generowane zmienne pole magnetyczne powoduje powstanie w materiale przewodzącym pola elektrycznego, a przepływający prąd zgodnie z prawem Joule'a powoduje nagrzewanie materiału. Odpowiedni dobór natężenia prądu oraz częstotliwości pozwala na bezkontaktowe nagrzewanie indukcyjne materiałów [32]. Wydajność i precyzja tego procesu zależą od rdzeni magnetycznych używanych w przetwornikach i cewkach nagrzewnic indukcyjnych. Dzięki wysokiej indukcji nasycenia B_s można zmniejszyć wymiary i masę nagrzewnicy, co ma znaczenie w systemach przenośnych. Straty histerezy i prądy wirowe w nanokrystalicznych rdzeniach są minimalne w porównaniu do konwencjonalnych rdzeni ferrytowych czy stalowych. To oznacza, że mniej energii jest traconej w rdzeniu jako ciepło, a więcej jest przekazywanej do nagrzewanego elementu. Nanokrystaliczne rdzenie działają efektywnie w szerokim zakresie częstotliwości, co pozwala dostosować nagrzewnicę do różnych materiałów i zastosowań. W typowych systemach wykorzystuje się zakresy częstotliwości od setek kHz do kilku MHz, co wymaga rdzeni o niskich stratach i wysokiej stabilności w tym zakresie. Ponadto, szczególnie interesujące w tym obszarze aplikacji materiały wysokoindukcyjne, pozwalają na czasowe przeciążenie rdzenia co w połączeniu z wysoką odpornością temperaturową, pozwala na uniknięcie ryzyka związanego z przegrzaniem rdzenia i uszkodzeniem urządzenia [97, 98, 99].

Przytoczone przykłady aplikacji wysokoindukcyjnych materiałów nanokrystalicznych w urządzeniach takich jak transformator, nagrzewnica indukcyjna oraz silnik elektryczny mają jeszcze jedno uzasadnienie. Część materiałów opracowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej jeszcze w trakcie trwania badań (ze uwagi na obiecujące wyniki) została zastosowana w serii nagrzewnic indukcyjnych.

Wyniki pomiarów właściwości magnetycznych materiałów umożliwiły wykonanie wstępnych obliczeń pod kątem aplikacji w silnikach elektrycznych. Materiały wysokoindukcyjne opracowane w ramach badań nad nowymi metodami ultraszybkiej obróbki cieplnej, dały odpowiednią bazę do pozyskanego w 2025 roku projektu w ramach programu EIT Raw Materials: KAVA13, CoReCo pt.: „Recycling of CRM for New High-Frequency Transformer Magnetizable Concrete Cores”, dotyczącego między innymi wykorzystania wysokoindukcyjnych materiałów nanokrystalicznych jako dodatków do rdzeni wysokoczęstotliwościowego transformatora półprzewodnikowego SST.

2.6. MODEL ANIZOTROPII

Stop o składzie $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (at. %) jest materiałem o strukturze dwufazowej, dla którego w amorficznej osnowie rozmieszczone są nanometrycznej wielkości ziarna. Właściwości tego rodzaju materiałów są kształtowane w czasie procesu wygrzewania, a ze względu na swoją specyficzną strukturę (nanokryształy w osnowie amorficznej), podlegają innym mechanizmom magnesowania niż materiały klasyczne. Wyjaśnienie tych zjawisk zaproponował Herzer, w ramach modelu przypadkowej anizotropii (RAM – Random Anisotropy Model) [83, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106]. W modelu tym wprowadza się charakterystyczną wielkość: długość korelacji wymiennej L_{ex} . Jeżeli średnica ziaren D w materiale jest mniejsza od L_{ex} (oraz d^* – krytyczna średnica ziaren – przyjmuje się, że jest równa L_{ex}), (rys. 7), mechanizm magnesowania różni się od klasycznego: w obszarze o rozmiarze L_{ex} momenty magnetyczne sąsiadujących ziaren są praktycznie równoległe, natomiast ich lokalne osie łatwego magnesowania (losowo zorientowane) uśredniają się statystycznie.



Rysunek 7 Rozmieszczenie ziaren nanokrystalicznych w obszarze objętym średnią długością korelacji wymiennej L_{ex} [100].

Z punktu widzenia wymiany, efektywna anizotropia w takim obszarze jest uśredniana po „ N ” ziarnach znajdujących się w objętości L_{ex}^3 , co prowadzi do znaczącej redukcji bariery anizotropowej i ułatwia przemagnesowanie [100, 107, 108, 109, 110]. Herzer wykazał, że efektywny wkład anizotropii jest mniejszy od lokalnego (krystalicznego) z powodu małych rozmiarów ziaren i silnego sprzężenia wymiennego. Długość korelacji wymiennej L_{ex} wyraził zależnością (2.6) [100, 107, 108, 109, 110]:

$$L_{ex} \approx \sqrt{\frac{A}{K_{eff}}} \quad (2.6)$$

gdzie:

- A wynosi 10^{-11} J/m,
- L_{ex} – długość korelacji wymiennej,
- K_{eff} – efektywna anizotropia w modelu RAM.

Efektywna anizotropia w modelu RAM uśrednia się jak błąd losowy:

$$K_{eff} \approx \frac{K_1}{\sqrt{N}} \quad (2.7)$$

z liczbą ziaren $N = \left(\frac{L_{ex}}{D}\right)^3$, gdzie K_1 – stała anizotropii. Stąd:

$$K_{eff} = K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.8)$$

Po podstawieniu (2.6) do (2.8) otrzymuje się prawo potęgowe RAM (tzw. „prawo D^6 ”):

$$K_{eff} = K_1(D/L_0)^6 \quad (2.9)$$

gdzie:

- $L_0 = \sqrt{A/K_1}$.

Zależności makroskopowe przyjmują postać [83, 100, 102, 109]:

$$H_c \approx p_c \frac{K_1^4 \cdot D^6}{M_s \cdot A^3} \quad (2.10)$$

$$\mu \approx p_c \frac{M_s^2 \cdot A^3}{\mu_0 \cdot K_1^4 \cdot D^6} \quad (2.11)$$

Powyższa analiza dotyczy układów jednofazowych. W rzeczywistości materiały nanokrystaliczne są dwufazowe (nanokryształy oraz osnowa amorficzna), co wymaga modyfikacji RAM. W materiałach rzeczywistych istotny bywa wkład anizotropii magnetosprężystej oraz anizotropii indukowanej (np. poprzez wygrzewanie w polu magnetycznym). Te składowe mają zasięg oddziaływania większy niż L_{ex} i mogą dominować nad wkładem przypadkowym.

Rzeczywiste układy wymagają uogólnienia modelu Herzera i uwzględnienia dodatkowo anizotropii magnetoelastycznej ($K_{me} = \frac{3}{2}\lambda_{eff}\sigma$) oraz anizotropii jednoosiowej (K_u), a także efektywnej stałej wymiany w układzie dwufazowym. Wprowadzając dodatkowo efektywną stałą wymiany γA , która obejmuje wymianę wewnątrz faz i przez granicę faz, gdzie γ przyjmuje wartości pomiędzy 0 i 1 oraz zależy od długości korelacji w osnowie amorficznej L_{am} : [83, 100, 102, 109]:

$$\gamma = e^{-\Lambda/L_{am}} \quad (2.12)$$

Zależność skali korelacji od średnicy ziaren D i frakcji objętościowej fazy krystalicznej y można przybliżyć wymiarową spójną relacją [83, 100, 102, 109]:

$$\Lambda = D \cdot (1/y)^3 \quad (2.13)$$

Na tej podstawie całkowitą anizotropię można zapisać dla małych ziaren $D < d^*$ jako [83, 100, 102, 109]:

$$K_t = y \frac{K_0}{\gamma^2} + \frac{3}{2} \lambda_{eff} \langle \sigma \rangle \quad (2.14)$$

W przypadku, gdy $D > d^*$, momenty magnetyczne krystalitów nie oddziałują ze sobą i wówczas wyrażenie na całkowitą anizotropię przedstawia się następująco [83, 100, 102, 109]:

$$K_t = y K_1 + \frac{3}{2} \lambda_{eff} \langle \sigma \rangle \quad (2.15)$$

Tak rozszerzony model pozwala też jakościowo wyjaśnić wpływ temperatury na $H_c(T)$: wzrost D (rozrost ziaren) i zmiany λ_{eff} oraz σ modyfikują całkowitą anizotropię (K_t), a więc i $H_c \propto K_t/M_s$.

Wraz z rozwojem materiałów dwufazowych, takich jak FINEMET czy NANOPERM, konieczne stało się rozszerzenie modelu Herzera. Suzuki i współpracownicy zaproponowali model, w którym kluczową rolę odgrywa sprzężenie wymienne pomiędzy nanokrystalami a osnową amorficzną [43, 44, 45]. W tym podejściu zakłada się, że [43, 44, 45]:

- nanokrystały o strukturze bcc Fe-M-B (M = Nb, Zr, Hf) są równomiernie rozmieszczone w osnowie amorficznej,
- momenty magnetyczne obu faz są ze sobą silnie sprzężone dzięki wymianie spinowej na granicy fazowej,
- właściwości magnetyczne całego materiału można opisać przez efektywną przenikalność i anizotropię wynikającą ze współdziałania obu faz.

Efektywna anizotropia jest wówczas opisana jako suma wkładów obu faz, ważona udziałem objętościowym:

$$K_{eff} = (1 - y) K_{am} + y K_{cr}^* \quad (2.16)$$

gdzie:

- K_{am} – anizotropię osnowy amorficznej,
- K_{cr}^* – anizotropię kryształów zredukowaną przez sprzężenie z osnową [43, 44, 45].

Efektywna stała wymiany A_e uwzględnia wymianę w każdej fazie oraz na granicach, podobnie jak w ujęciu Herzera z czynnikiem γ . Suzuki podkreślił, że

występowanie osnowy amorficznej stabilizuje orientację momentów i przeciwdziała zwiększaniu pola koercji wraz ze zwiększaniem się udziału krystalitów.

W modelu Suzukiego pole koercji przyjmuje postać zależną od udziału fazy krystalicznej:

$$H_c = \frac{K_{eff}}{\mu_0 M_s} \sim y^\varepsilon \quad (2.17)$$

gdzie:

- wykładnik ε mieści się typowo w zakresie 1–2,
- minimalne wartości H_c obserwuje się przy częściowym skrzystalizowaniu (ok. 60–70% objętości nanokrystalitów) [43, 44, 45].

Dodatkowo zaobserwowano, że koercja pozostaje bardzo niska nawet przy zwiększeniu średnicy ziaren powyżej wartości krytycznej d^* przewidywanej w RAM pod warunkiem, że istnieje ciągła osnowa amorficzna sprzęgająca krystality. Oznacza to rozszerzenie zakresu stabilności materiałów nanokrystalicznych w stosunku do przewidywań klasycznego RAM.

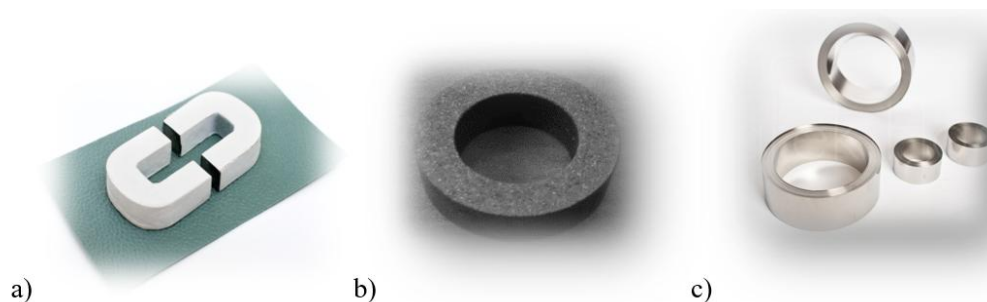
W praktyce model Suzuki wyjaśnia, dlaczego materiały typu FINEMET, NANOPERM czy HITPERM zachowują znakomite własności magnetyczne w szerokim zakresie rozmiarów ziaren i udziałów fazowych. Podkreśla również rolę dodatków stopowych (Nb, Zr, Cu), które kontrolują proces krystalizacji i zapewniają drobnoziarnistą, równomierną mikrostrukturę. W odróżnieniu od statystycznego RAM, model ten uwzględnia rzeczywistą mikrostrukturę dwufazową i jej wpływ na stabilność temperaturową, przenikalność oraz pole koercji [43, 44, 45].

W przypadku zastosowań wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich w aplikacjach związanych z nagrzewaniem indukcyjnym istotnym parametrem jest liniowość charakterystyki przenikalności magnetycznej. Parametr ten jest związany z indukowaniem w materiale poprzecznej anizotropii magnetycznej K_u . Uzyskanie materiału o stałej wartości przenikalności magnetycznej może zostać zrealizowane na kilka sposobów [12, 13, 81, 111, 112]:

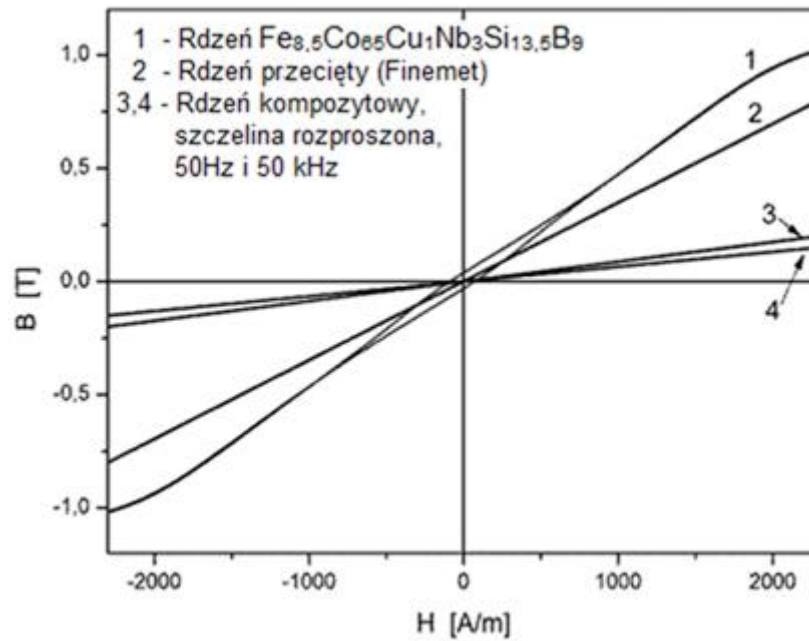
- Przycinanie rdzeni (rys. 8a, 9) – rdzenie ze szczeliną charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami. Kąt nachylenia pętli histerezy może być regulowany przez szerokość szczeliny, co za tym idzie wartość indukcyjności jest w pełni

sterowana za pomocą grubości wkładki umieszczanej w szczelinie rdzenia po przecięciu. Technologia ta ma niestety swoje wady, wymaga bowiem odpowiedniego zabezpieczenia obszaru cięcia poprzez impregnację rdzenia.

- Rdzenie ze szczeliną rozproszoną (rys. 11b,12) – są to rdzenie otrzymywane na drodze konsolidacji docelowego elementu z proszków materiału amorficznego lub nanokrystalicznego. Proces ten jednak wymaga dodatku odpowiedniego rodzaju lepiszcza w celu zwiększenia trwałości gotowego produktu. Końcowym etapem tego procesu jest pokrywanie rdzenia odpowiednim materiałem lub zamykanie go w obudowie (karkasie) w celu zapewnienia ochrony przed mechanicznym uszkodzeniem. Główną wadą tego procesu jest konieczność odpowiedniego przygotowania proszków.
- Rdzenie z indukowaną anizotropią magnetyczną (rys. 11c, 12) – rdzenie te charakteryzują się stosunkowo prostą metodyką wytworzenia. Zewnętrzne pole magnetyczne indukujące anizotropię w rdzeniach jest obecne w czasie prowadzenia obróbki cieplnej za sprawą odpowiednio przygotowanego układu cewek. Rdzenie takie nie wymagają dodatkowych zabiegów takich jak cięcie czy rozdrabnianie w celu uzyskania proszku – niestety niewątpliwą wadą jest konieczność stosowania materiałów, w których jest możliwe wyidukowanie anizotropii magnetycznej o odpowiedniej wartości.



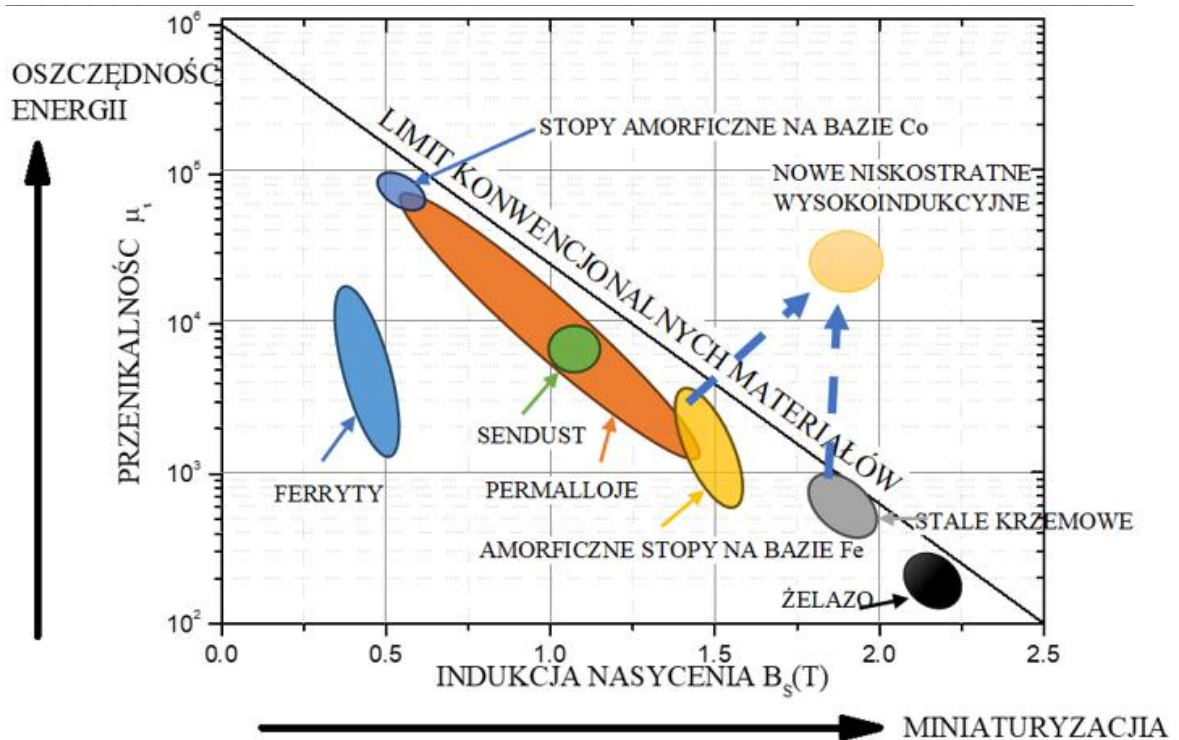
Rysunek 8 Rdzeń przecięty (a), ze szczeliną rozproszoną (b), z poprzeczną indukowaną anizotropią magnetyczną (c) [111].



Rysunek 9 Pętle histerezy w materiałach z indukowaną anizotropią magnetyczną (1) w rdzeniu przeciętym (2) oraz w rdzeniach ze szczeliną rozproszoną (3,4) [111].

3. CEL I TEZA PRACY

Współczesne wyzwania związane z transformacją energetyczną, miniaturyzacją elektroniki oraz zwiększaniem efektywności energetycznej wymagają opracowania nowej generacji materiałów w wielu dziedzinach, między innymi w obszarze materiałów magnetycznie miękkich. W tym zakresie szczególnie pożądane są materiały charakteryzujące się wysoką indukcją nasycenia i niskimi stratami mocy w rdzeniu. Wysoka indukcja nasycenia jest kluczowym parametrem w projektowaniu rdzeni dla transformatorów, statorów silników elektrycznych czy przetwornic. Wysoka wartość B_s umożliwia znaczące ograniczenie wymiarów oraz poprawę sprawności urządzeń. Opracowanie nowych materiałów magnetycznie miękkich o strukturze nanokrystalicznej, o zoptymalizowanej mikrostrukturze i anizotropii kierunkowej, pozwala nie tylko na miniaturyzację komponentów, ale również na redukcję strat mocy w rdzeniu. Poszukiwanie takich materiałów wymaga interdyscyplinarnego podejścia łączącego inżynierię materiałową oraz fizykę ciała stałego. Rysunek 10 przedstawia porównanie konwencjonalnych materiałów magnetycznie miękkich obecnych na rynku. Zależność między przenikalnością magnetyczną a indukcją nasycenia pozwala wyznaczyć teoretyczną granicę właściwości osiągniętych przez dotychczasowe materiały. Obecnie dostępne materiały o wysokiej indukcji nasycenia cechują się zazwyczaj niską przenikalnością magnetyczną, natomiast te o wysokiej przenikalności posiadają niską indukcję nasycenia. Linia wyznaczająca ten limit stanowi punkt wyjścia do poszukiwań nowych rozwiązań, które umożliwią przełamanie konwencjonalnych ograniczeń materiałowych.



Rysunek 10 Zestawienie materiałów magnetycznie miękkich w odniesieniu do możliwych do uzyskania wartości indukcji nasycenia oraz przenikalności magnetycznej (na podstawie [113]).

W związku z powyższym określony został **cel pracy**, którym jest zbadanie procesu krystalizacji rodziny stopów amorficznych Fe-Co-B modyfikowanych Nb i P oraz ustalenie warunków obróbki cieplnej i cieplno-magnetycznej, która kształtuje ich właściwości magnetyczne pod kątem wysokoczęstotliwościowego przetwarzania dużych mocy.

Na podstawie analizy aktualnego stanu wiedzy, dotyczącego wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich, przeznaczonych do wysokoczęstotliwościowego przetwarzania dużych mocy sformułowano następującą **tezę** badawczą:

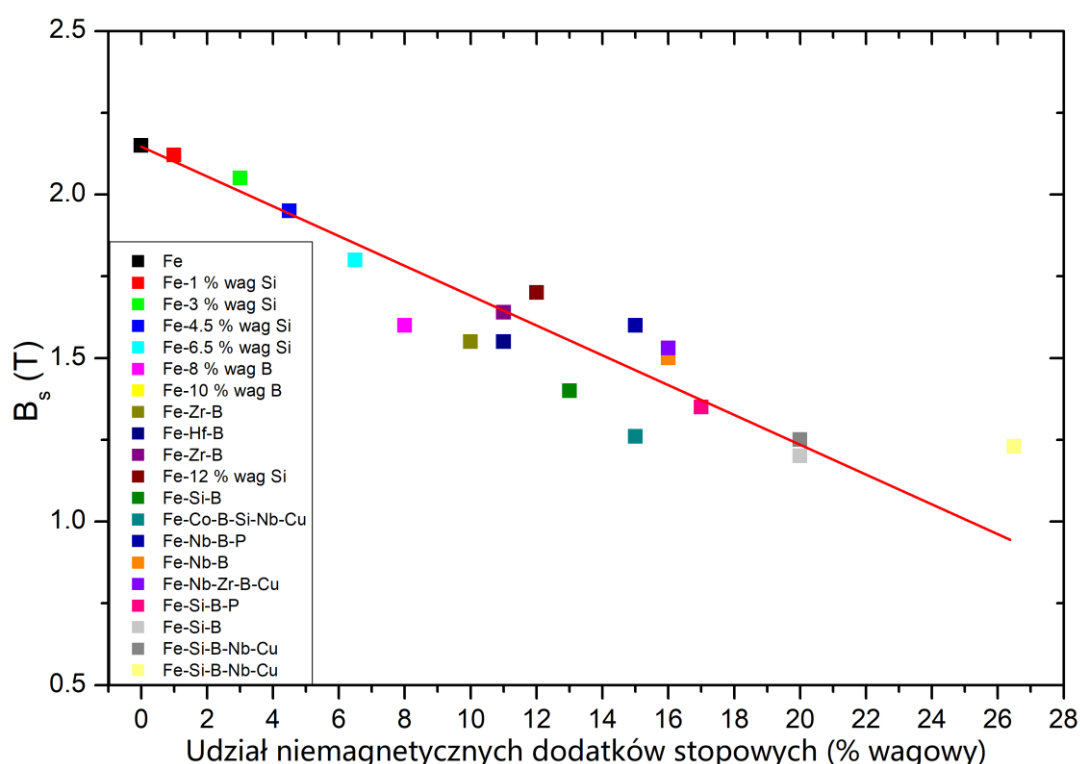
Częściowe zastąpienie żelaza kobaltem w stopach typu Fe-Co-B, przy jednoczesnym dodatku niobu i fosforu oraz zastosowaniu kontrolowanej obróbki cieplno-magnetycznej, umożliwia uzyskanie wysokiej indukcji nasycenia na poziomie 1,8 T oraz stabilnej struktury nanokrystalicznej, zapewniającej dobre właściwości magnetycznie miękkie w warunkach wymaganych przez nowoczesne układy energoelektroniczne przeznaczone do wysokoczęstotliwościowego przetwarzania dużych mocy.

4. METODYKA BADAŃ

4.1. PRZYGOTOWANIE STOPÓW WYJŚCIOWYCH

W ramach realizowanej pracy doktorskiej skupiono się na wytworzeniu i badaniu nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich przeznaczonych dla urządzeń wykorzystywanych do wysokoczęstotliwościowego przetwarzania dużych mocy.

Na rysunku 11 przedstawiono wpływ udziału pierwiastków niemagnetycznych w stopie na wartość indukcji nasycenia [8, 114, 115, 116, 117]



Rysunek 11 Liniowe dopasowanie charakterystyki odpowiadającej możliwej do uzyskania indukcji nasycenia materiału magnetycznie miękkiego w zależności od udziału dodatków niemagnetycznych [8, 82, 114, 115, 116, 117, 118].

Biorąc pod uwagę wpływ dodatków niemagnetycznych na wartość indukcji nasycenia w ramach pracy zaproponowano następujące składy chemiczne stopów: $Fe_{80-x}Co_{20}B_x$ dla $x = 13$ oraz $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at. %.

W pierwszym etapie procesu wytworzono stopy wyjściowe o zaproponowanych składach chemicznych, których udział masowy poszczególnych pierwiastków przedstawiono w tabeli 6. Do wytworzenia wlewków stopów wyjściowych o poniższych składach chemicznych: $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$, $Fe_{84,5}Nb_5B_{8,5}P_2$, $Fe_{79,5}Co_5Nb_5B_{8,5}P_2$, $Fe_{74,5}Co_{10}Nb_5B_{8,5}P_2$,

Fe_{69,5}Co₁₅Nb₅B_{8,5}P₂ oraz Fe_{64,5}Co₂₀Nb₅B_{8,5}P₂ niezbędne było zastosowanie zaprawy typu Fe₈₂B₁₈. W przypadku stopów zawierających fosfor dodatkowo wykorzystano zaprawę Fe₇₄P₂₆. Stopy wyjściowe zostały przygotowane przy użyciu indukcyjnego pieca próżniowego VIM-LAB 50-60 firmy SECO/WARWICK (rysunek 12). Do topienia użyto tygla o pojemności 2000 cm³, co umożliwiło jednorazowe uzyskanie około 5 kg stopu.

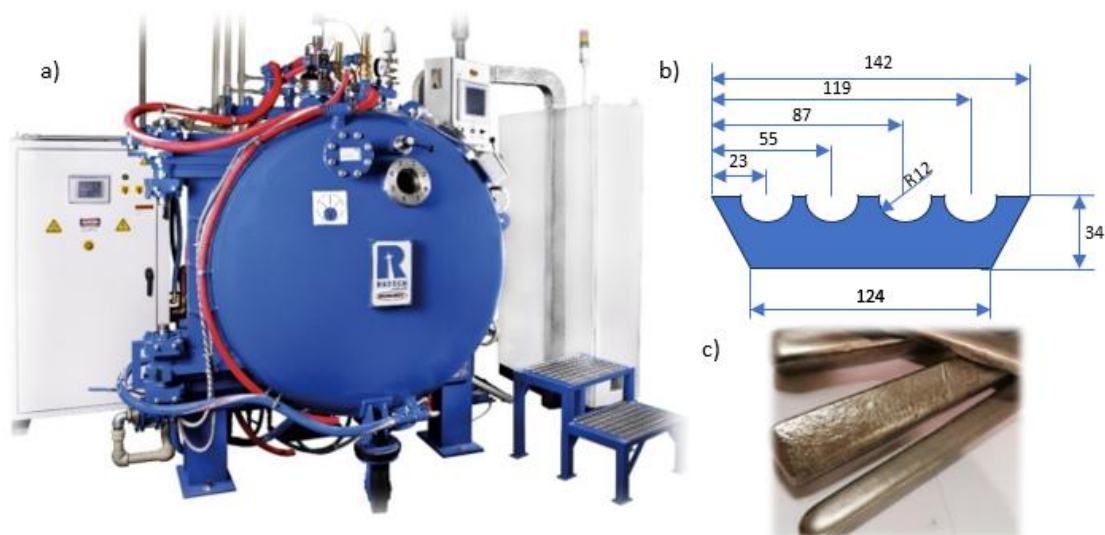
Tabela 6 Skład chemiczny badanych stopów w procentach atomowych i wagowych.

Skład atomowy	Udział masowy poszczególnych składników				
	Fe [%]	Co [%]	Nb [%]	Fe-B [%]	Fe-P [%]
Fe ₆₇ Co ₂₀ B ₁₃	61,75	23,29	-	14,96	-
Fe _{84,5} Nb ₅ B _{8,5} P ₂	77,56	-	8,70	9,28	4,46
Fe _{79,5} Co ₅ Nb ₅ B _{8,5} P ₂	72,12	5,50	8,68	9,25	4,45
Fe _{74,5} Co ₁₀ Nb ₅ B _{8,5} P ₂	66,71	10,98	8,65	9,22	4,44
Fe _{69,5} Co ₁₅ Nb ₅ B _{8,5} P ₂	61,32	16,42	8,63	9,20	4,43
Fe _{64,5} Co ₂₀ Nb ₅ B _{8,5} P ₂	55,99	21,83	8,60	9,17	4,41

Proces odlewania obejmował następujące etapy:

- odpompowanie komory pieca do ciśnienia około 1 mbar,
- wygrzewanie wsadu w czasie około 15 minut, a następnie jego indukcyjne topienie przy stopniowym zwiększaniu mocy i utrzymaniu niskiego ciśnienia w komorze,
- homogenizację ciekłego stopu w czasie 15 minut w atmosferze ochronnej argonu,
- odlew stopu do wlewnicy.

Następnie dla każdego ze stopów wyjściowych określono początkową i końcową temperaturę topnienia na podstawie krzywych solidus-likwidus wyznaczonych z wykorzystaniem kalorymetru Netzsch STA 449 F3 Jupiter.



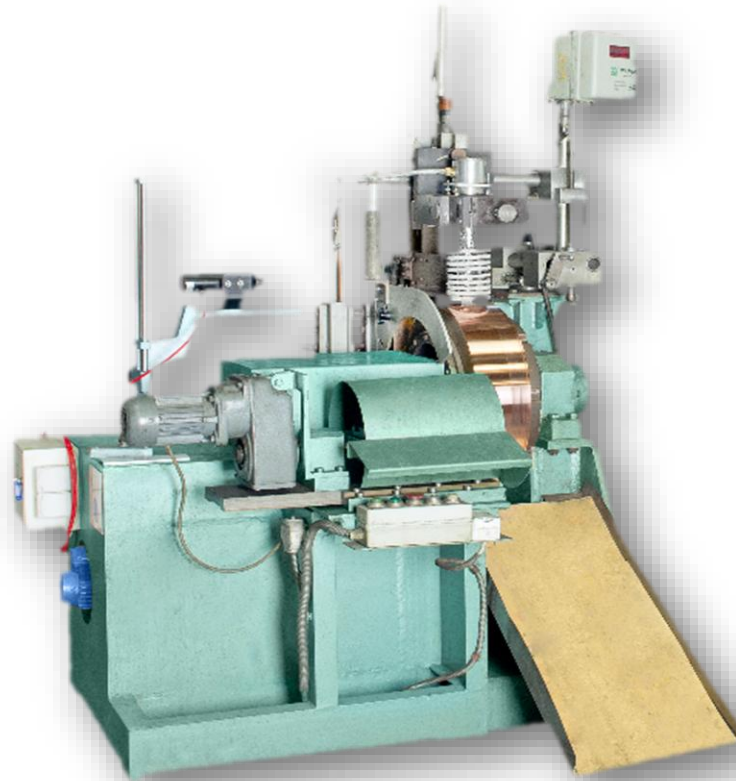
Rysunek 12 Indukcyjny piec próżniowy VIM-LAB 50-60 firmy SECO-WAWRICK (a) wraz z przekrojem wlewnicy (b) i przykładowymi wlewkami (c).

Zgodność otrzymanego składu chemicznego stopów wyjściowych ze składem zamierzonym oraz ich mikrostruktura zostały sprawdzone przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego typu JXA-8230 firmy JEOL, umożliwiającego analizę z wykorzystaniem spektrometrii falowodyspersyjnej (WDS) oraz energodyspersyjnej (EDS). Pomiary wykonane zostały przy parametrach napięciowo-prądowych wynoszących odpowiednio: 15-20 kV i 10-20·10⁻⁹A, zależnie od analizowanego pierwiastka i wymagań dotyczących przestrzennej rozdzielczości. Analiza udziału występujących w stopach pierwiastków wykonana została metodą energodyspersyjną (EDS). Kalibracja detektorów dla boru została przeprowadzona w oparciu o analizę składu chemicznego zaprawy FeB_{18,56} używanej w trakcie procesu wytwarzania stopów wstępnych. Kalibracja detektorów dla pozostałych pierwiastków została przeprowadzona dla certyfikowanych materiałów referencyjnych. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie zarówno składu chemicznego jak i rozkładu przestrzennego w postaci map rozkładu pierwiastków w badanych mikroobszarach. W każdym przypadku błąd przy określeniu udziału procentowego pierwiastków w stopie jest nie większy niż 1,5 %.

4.2. WYTWORZENIE TAŚM Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI "MELT-SPINNING"

Wytworzone stopy wyjściowe wykorzystane zostały do odlania taśmy za pomocą metody ultraszybkiego schładzania ciekłego stopu na powierzchni wirującego bębna.

Na rysunku 13 zaprezentowano jeden z dostępnych w Łukasiewicz – IMN układów do odlewania taśm metodą „melt-spinning”.

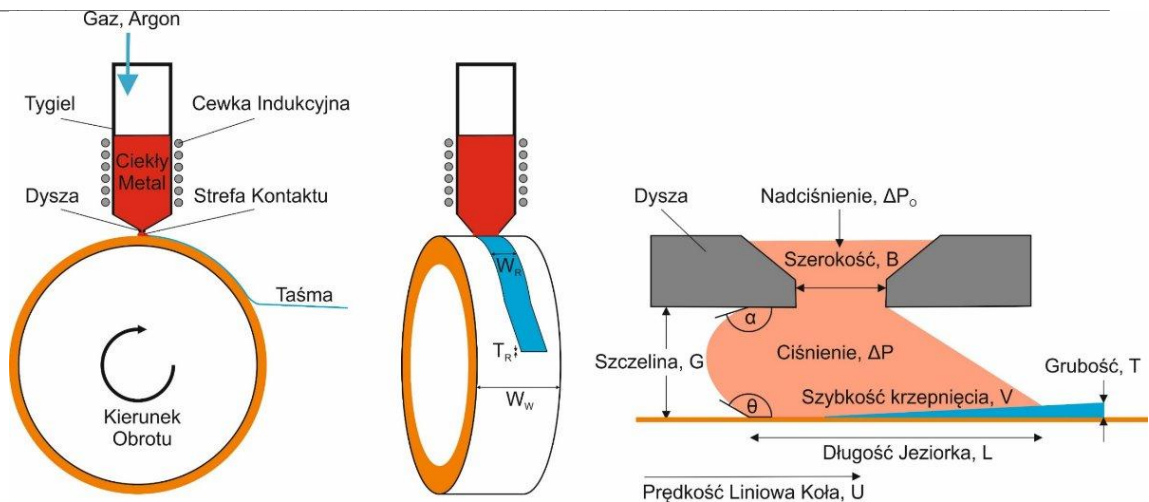


Rysunek 13 Stanowisko do odlewania taśm amorficznych o wydajności 2 kg/cykl.

Proces odlewania przebiegał według następującego schematu:

- Stop wstępny był topiony i podgrzewany do wymaganej temperatury technologicznej, ustalonej na podstawie analizy temperatury topnienia za pomocą pomiaru DTA.
- Po stopieniu utrzymywano ciekły stop w tyglu, wytwarzając w jego wnętrzu podciśnienie.
- Wypływ ciekłego stopu był inicjowany w wyniku zwiększenia ciśnienia w dyszy odlewniczej.
- W trakcie procesu odlewania taśmy ciśnienie wypychające było regulowane w taki sposób, aby zapewnić jego stałą wartość w obrębie dyszy.
- Dla stopów zawierających fosfor stosowano dodatkową dyszę, wprowadzającą strumień argonu w przestrzeń między tygłem a bębnem odlewniczym.

Przebieg procesu odlewania stopów w postaci taśmy został przedstawiony na rysunku 14.



Rysunek 14 Schemat procesu odlewania stopu i krzepnięcia taśmy w trakcie procesu odlewania metodą melt-spinning.

Zastosowano następujące parametry układu oraz procesu odlewania:

- wymiary dyszy tygla kwarcowego: 0,4 mm x 8 mm oraz 0,4 mm x 13 mm, 0,4 mm x 18 mm, 0,4 mm x 28 mm,
- odległość między tygłem a bębniem: 0,3 mm,
- średnica bębna: 500 mm,
- masa bębna: 90 kg,
- prędkość liniowa bębna (Cu-Zr): 34 m/s,
- częstotliwość generatora: 5 kHz,
- moc generatora: 18 kW,
- całkowite ciśnienie wypychające ciekły stop: 18 kPa.

Z przygotowanych stopów wyjściowych odlano taśmy o grubości 23 μm i szerokości 10 mm (oraz wykonano próby odlewu taśm o szerokościach do 30 mm), których strukturę amorficzną zweryfikowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej.

4.3. OBRÓBKA CIEPLNA I CIEPLNO-MAGNETYCZNA

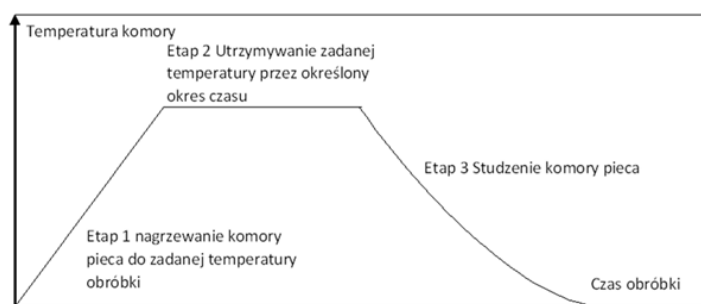
Dla każdego ze stopów odlanych w postaci taśm ($\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, $\text{Fe}_{79,5}\text{Co}_5\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, $\text{Fe}_{74,5}\text{Co}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, $\text{Fe}_{69,5}\text{Co}_{15}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ oraz $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$) nawinięto rdzenie toroidalne o wymiarach $d_z = 20$ mm, $d_w = 12$ mm, $h = 10$ mm i masie

$m = 10-12$ g, a następnie poddano je obróbce cieplnej w obecności poprzecznego pola magnetycznego. Obróbka termomagnetyczna miała na celu wytworzenia w materiale indukowanej anizotropii magnetycznej. Układ wykorzystany w tym celu został przedstawiony na rysunku 15.



Rysunek 15 Piec do obróbki termomagnetycznej: (1) - zespół zasilacza cewki, (2) - wskaźniki temperatury, (3) - pokrywa zamykająca zintegrowana z podajnikiem rdzeni, (4) - konstrukcja podtrzymująca cewkę, (5) - cewka, (6) - moduł grzewczy, (7) - konstrukcja podtrzymująca moduł grzewczy, (8) - pulpit sterowniczy.

Na rysunku 16 przedstawiono schemat przebiegu procesu nagrzewania komory pieca w funkcji czasu trwania obróbki. W etapie pierwszym piec nagrzewany jest do zadanej temperatury ze średnią szybkością grzania $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po osiągnięciu wymaganej temperatury rozpoczyna się etap drugi, którego długość odpowiada zaplanowanemu czasowi obróbki cieplnej materiału. Etap trzeci następuje po zakończeniu wygrzewania i trwa do czasu, gdy temperatura w komorze pieca obniży się do wartości temperatury pokojowej.



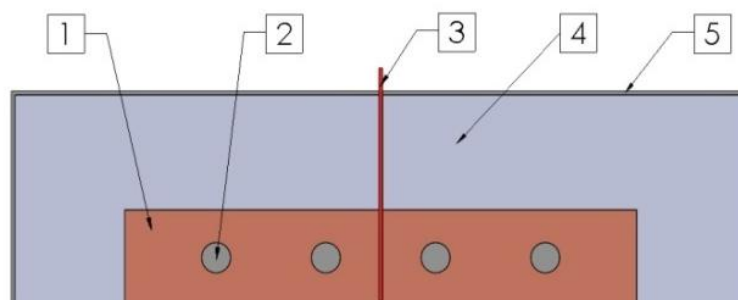
Rysunek 16 Schemat przebiegu procesu obróbki cieplnej rdzeni.

Próbki umieszczano na specjalnym podajniku zintegrowanym z pokrywą pieca. Temperaturę kontrolowano za pomocą termopar rozmieszczonych zarówno przy ściankach komory, jak i wzdłuż jej osi, co pozwalało na dokładny pomiar w bezpośrednim sąsiedztwie próbek. Proces obróbki termomagnetycznej prowadzono w atmosferze ochronnej argonu, w wcześniej ustalonych temperaturach optymalnych dla danego stopu, przy zastosowaniu pola magnetycznego o natężeniu od 94,5 do 140,3 kA/m. Po godzinie wygrzewania próbki były chłodzone z szybkością 20 °C/min. Kiedy temperatura osiągnęła temperaturę 200 °C, pole magnetyczne było wyłączane.

Stop o składzie chemicznym $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, w związku z brakiem pierwiastków, które mogą wpłynąć na szybkość przebiegu procesu krystalizacji, był wygrzewany z zastosowaniem układów do ultraszybkiej obróbki cieplnej [119] (rys. 18, 19). Urządzenie składa się z trzech głównych modułów:

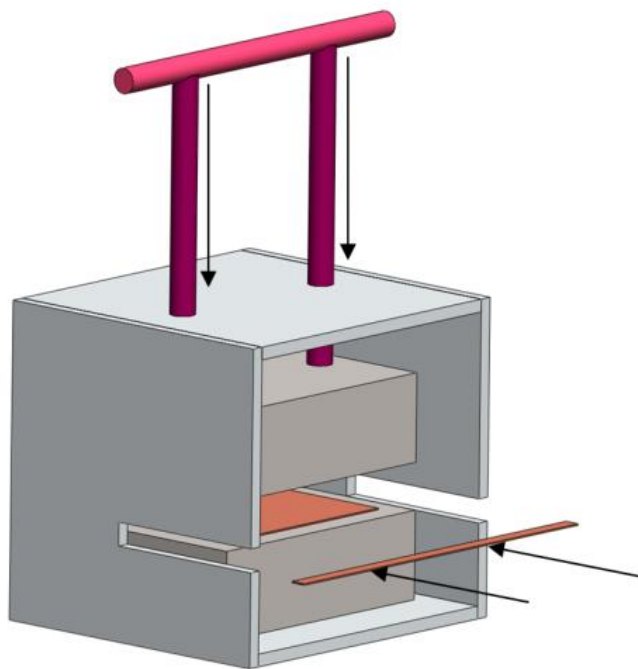
- bloków grzewczych,
- ramy z mechanizmem wprowadzania próbki,
- układu sterowania temperaturą bloków.

Próbki taśm poddawane są ultraszybkemu wygrzewaniu pomiędzy dwoma elektrycznie podgrzewanymi miedzianymi blokami. Bloki grzewcze (rys. 17) zostały wykonane z masywnych miedzianych elementów (1), w których umieszczono grzałki oporowe (2), termoparę (3) oraz otoczono z zewnątrz izolacją cieplną (4). Całość utrzymywały elementy konstrukcyjne (5). Całkowita moc grzewcza pojedynczego bloku wynosiła 800 W. Powierzchnia bloków pokryta została warstwą ochronną przewodzącą ciepło i odporną na utlenianie. Bloki są izolowano cegłą ogniotrwałą na bazie korundu, a całość obudowano blachą ze stali nierdzewnej.



Rysunek 17 Przekrój bloku grzewczego: 1) blok miedziany, 2) grzałka oporowa, 3) termopara, 4) izolacja cieplna, 5) obudowa stalowa

Mechanizm wprowadzania próbki (rys. 18) został zaprojektowany w taki sposób, aby ruch próbki był mechanicznie zsynchronizowany z ruchem górnego bloku za pomocą złożonego systemu łączącego, zintegrowanego z ramą urządzenia (system nie jest widoczny na rysunku). Rozwiązanie to umożliwia jednoczesny kontakt próbki z obydwoma – górnym i dolnym – blokami grzewczymi, co zapewnia efektywne przekazywanie ciepła do wygrzewanej taśmy.



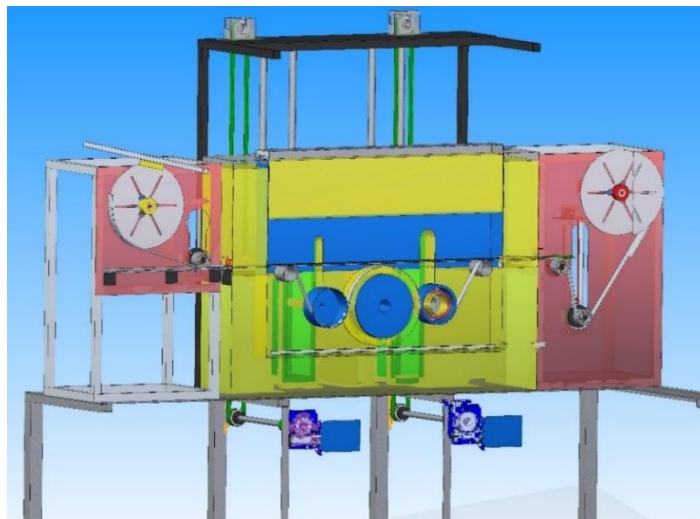
Rysunek 18 Schemat mechanizmu wprowadzania taśmy

Temperatura pracy każdego z bloków była kontrolowana niezależnie przez dwa regulatory PID. Dane temperaturowe były zbierane z termopar umieszczonych w centralnym punkcie, 1 mm od powierzchni bloku. Proces wygrzewania stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ prowadzony był w temperaturze od 400 do 515°C w czasie 1 do 30 sekund.

Jako alternatywny sposób ultraszybkiego wygrzewania wykorzystano prototypowe urządzenie do ciągłej obróbki cieplnej materiałów w postaci taśmy z dużą szybkością nagrzewania w atmosferze ochronnej, które zostało zaprojektowane i zbudowane w ramach projektu EMAGMAT nr TECHMATSTRATEG 2/410941/4/NCBR/2019. Na rysunku 19 i 20 zaprezentowano zdjęcie układu do ultraszybkiej obróbki cieplnej oraz przekrój jego komory.



Rysunek 19 Prototypowe urządzenie do ultraszybkiej obróbki cieplnej taśm amorficznych w układzie pracy ciągłej



Rysunek 20 Przekrój komory urządzenia do ultraszybkiej obróbki cieplnej taśm

Konstrukcja prototypowego urządzenia oparta została na zastosowaniu pojedynczego bębna grzewczego, którego zadaniem było możliwie szybkie przekazanie energii cieplnej do przesuwającej się po jego powierzchni taśmy. Następnie taśma poddawana była intensywnemu chłodzeniu za pomocą drugiego, chłodzącego bębna. Oba elementy robocze umieszczone były w komorze z izolacją termiczną, w atmosferze ochronnej argonu. Głównym założeniem konstrukcyjnym było umożliwienie bardzo szybkiego nagrzania taśmy przez kontakt z bębniem grzewczym, a następnie jej szybkiego schłodzenia przy użyciu bębna chłodzącego. Urządzenie umożliwiało pełną regulację temperatury bębna grzewczego w zakresie od 200 do 700 °C oraz kontrolę prędkości przesuwu taśmy, co pozwalało na precyzyjne określenie czasu kontaktu z bębniem.

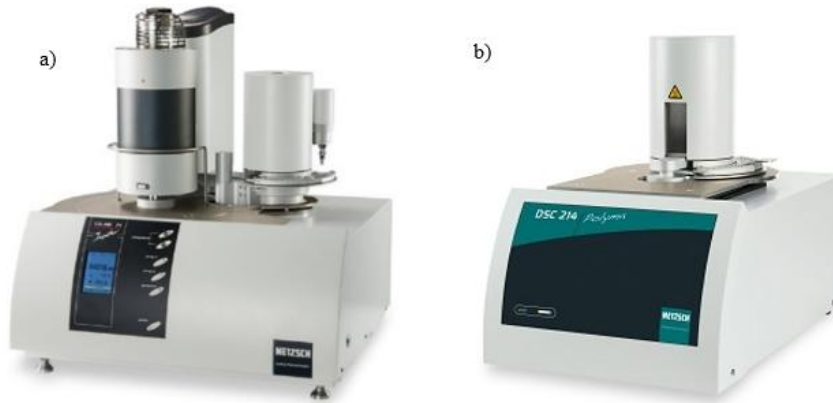
Urządzenie umożliwiało dodatkowo kontrolę naprężenia taśmy, co zapewniało jej ścisłe przyleganie zarówno do powierzchni grzewczej, jak i chłodzącej. Proces wygrzewania stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ prowadzony był w temperaturze od 460°C do 520°C w czasie 0,15, 1 i 2 s.

W celu charakterystyki stopów amorficznych i nanokrystalicznych opracowanych w ramach realizowanej pracy, zastosowano szereg technik eksperymentalnych. Ich dobór był podyktowany specyfiką badanych materiałów, których właściwości są w dużym stopniu determinowane przez strukturę wewnętrzną i parametry magnetyczne. Ze względu na złożoną, dwu- lub wielofazową mikrostrukturę typową dla materiałów nanokrystalicznych, kluczowe okazało się połączenie metod pozwalających na precyzyjne określenie składu fazowego, stopnia skrzystalizowania oraz zmian zachodzących w trakcie obróbki cieplnej. Uzupełniające badania gęstości materiałów były niezbędne do prawidłowego prowadzenia pomiarów właściwości magnetycznych a określenie temperatury Curie oraz częstotliwości granicznej pozwoliło na określenie granic możliwości zastosowania opracowywanych wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich.

4.4. ANALIZA TERMICZNA

Analiza termiczna badanych stopów została wykonana z wykorzystaniem kalorymetrów Netzsch STA F3 Jupiter (rys. 21a) oraz Netzsch DSC 214 Polyma (rys. 21b). Kalorymetr STA umożliwiał rejestrację krzywych różnicowej analizy termicznej (DTA) lub różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Badania stopów wstępnych przeprowadzono w celu określenia temperatury solidus i likwidus. Urządzenie pozwalało na prowadzenie badań w zakresie temperatur do 1650°C z regulowaną szybkością grzania od $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wszystkie pomiary były realizowane w atmosferze ochronnej argonu. Proces przygotowania komory do pomiaru obejmował dwukrotne odpompowanie komory i napełnienie jej gazem ochronnym. W trakcie pomiarów utrzymywano przepływ gazu ochronnego przez komorę kalorymetru wynoszący $20\text{ ml}/\text{min}$. Na podstawie określonej temperatury topnienia każdego ze stopów, wyznaczono temperaturę odlewania taśmy na kolejnym etapie wytwarzania jako

$T_L + 50^{\circ}\text{C}$.



Rysunek 21 Kalorymetr Netzsch STA F3 Jupiter (a), kalorymetr Netzsch DSC 214 Polyma (b).

Pomiary w trybie DSC realizowano z wykorzystaniem urządzenia DSC 214 Polyma (rys. 21b), które pozwalało na rejestrację efektów cieplnych badanych taśm przy szybkościach nagrzewania do 200 °C/min, co z kolei umożliwiło określenie wstępnych parametrów prowadzenia obróbki cieplnej oraz na wyznaczenie kinetyki krystalizacji taśm.

Jednym ze sposobów analizy kinetyki krystalizacji jest wyznaczenie energii aktywacji procesu krystalizacji np. metodą Kissingera [120]. Metoda ta pozwoliła na wyznaczenie E_a krystalizacji na podstawie danych uzyskanych z pomiarów kalorymetrycznych (DSC), przy różnych szybkościach nagrzewania. Równanie Kissingera jest opisane wzorem:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_1^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_1} + \text{const} \quad (4.1)$$

gdzie:

- β – szybkość nagrzewania w (K/min),
- E_a – energia aktywacji,
- T_1 – temperatura maksimum efektu cieplnego pierwszego etapu krystalizacji.

Energię aktywacji wyznaczono na podstawie wykonanych pomiarów przy różnych szybkościach nagrzewania przez wykreślenie zależności $\ln\left(\frac{\beta}{T_1^2}\right)$ względem $\frac{1}{T_1}$ – w takim układzie otrzymano na wykresie linie prostą, na podstawie, której zgodnie z zależnością 4.2 można wyznaczyć energię aktywacji:

$$E_a = -R \cdot \text{nachylenie} \quad (4.2)$$

Kolejną metodą analizy kinetyki krystalizacji było wykorzystanie modelu Avramiego [6, 17, 42, 49, 121, 122] opisującego przebieg przemiany fazowej (krystalizacji) w funkcji czasu i temperatury. Model ten uwzględniał analizę sposobu zarodkowania oraz wzrostu krystalitów. W wersji nieizotermicznej zastosowano przekształconą postać równania Johnsona-Mehla-Avramiego-Kolmogorowa (JMAK).

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4.3)$$

gdzie:

$X(t)$ – ułamek objętościowy materiału, który uległ krystalizacji w czasie t ,

k – stała szybkości przemiany, zależna od temperatury,

n – wykładnik Avramiego, określający mechanizm przemiany,

t – czas.

Stosując przekształcenia logarytmiczne:

$$\ln[-\ln(1 - X)] = \ln k + n \ln t \quad (4.4)$$

wyznaczono parametry k i n za pomocą regresji liniowej. Wyznaczenie parametrów Avramiego polegało na znormalizowaniu krzywych DSC i określeniu udziału fazy krystalicznej $X(T)$ na podstawie powierzchni pod pikami DSC:

$$X(T) = \frac{\int_{T_x}^T \Delta H(T) dT}{\int_{T_x}^{T_f} \Delta H(T) dT} \quad (4.5)$$

gdzie:

- $\Delta H(T)$ – zmiana entalpii w funkcji temperatury.

Przypisanie czasu do każdego punktu temperaturowego z wykorzystaniem liniowej zależności:

$$t = \frac{T - T_0}{\beta} \quad (4.6)$$

gdzie:

-
- t – przypisany czas,
 - T – temperatura,
 - T_0 – temperatura początku przemiany,
 - β – szybkość przemiany,

a obliczenie wartości $\ln[-\ln(1 - X)]$ i wyznaczenie $\ln t$ pozwala wykreślić charakterystyki α od czasu procesu krystalizacji i wyznaczyć:

- wykładnik Avramiego n [6, 49, 17, 42, 121, 122],
- wyraz wolny – $\ln k$ – pozwalający oszacować szybkość przemiany [6, 49, 17, 42, 121, 122].

Dla uzyskanego współczynnika Avramiego n można przyjąć [6, 49, 17, 42, 121, 122]:

- $n = 1-2$ – przemiana zachodzi głównie przez zarodkowanie na istniejących powierzchniach lub na już istniejących zarodkach (np. krystalizacja z zarodków obecnych w cieczy lub ciałach stałych). Może oznaczać powierzchniowy lub jednowymiarowy wzrost.
- $n = 3-4$ – przemiana zachodzi z ciągłym, objętościowym zarodkowaniem i trójwymiarowym wzrostem krystalitów, co jest typowe dla krystalizacji materiałów w osnowie amorficznej, jak np. FINEMET lub HITPERM.
- $n > 4$ lub $n < 1$ – nietypowy mechanizm przemiany, często wynikający z nakładania się kilku procesów jednocześnie (np. równoczesna nukleacja i wzrost różnych faz, efekt zmiennego tempa przemiany).

Dla wybranych stopów wykonano również analizę kinetyki krystalizacji zgodnie z modelem Flynna-Walla-Ozawy (FWO) [123, 124, 125, 14], który umożliwił śledzenie zmian energii aktywacji w trakcie procesu krystalizacji. Model FWO pozwolił na określenie energii aktywacji w funkcji stopnia krystalizacji materiału α . Bazując na danych z różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), zarejestrowanych przy różnych szybkościach nagrzewania (β) dla tej samej wartości stopnia przemiany (konwersji α).

Zgodnie z metodyką wykorzystującą uproszczone równanie Arrheniusa i przybliżenie Ozawy, uzyskano zależność:

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{A_A E_a}{R \cdot G(\alpha)}\right) - 0,4567 \cdot \frac{E_a}{RT} \quad (4.7)$$

gdzie:

- $G(\alpha)$ – funkcja konwersji (niewymagana w FWO),
- A_A – czynnik częstości Arrheniusa.

Na podstawie pomiarów DSC wyznaczono energię aktywacji dla różnego stopnia krystalizacji α ($\alpha = 0,1; 0,2; \dots; 0,9$).

4.5. POMIARY GĘSTOŚCI WŁAŚCIWEJ

Do wyznaczenia gęstości właściwej badanych próbek użyto piknometru helowego AccuPyc II 1340 (firma Micromeritics). Urządzenie umożliwiło precyzyjne wyznaczenie objętości próbki na podstawie pomiaru zmian ciśnienia gazu (helu) w znanej objętości, co pozwoliło na obliczenie gęstości zgodnie z zasadą wyporu gazowego. Pomiar polegał na wprowadzeniu próbki do komory pomiarowej o znanej objętości, a następnie napełnieniu jej helem, który dzięki małej wielkości cząsteczek wypełniał przestrzenie pomiędzy kolejnymi warstwami nawiniętej taśmy. Urządzenie rejestrowało zmiany ciśnienia wynikające z przemieszczenia gazu między komorą pomiarową a referencyjną (również o znanej objętości), co pozwoliło wyznaczyć objętość wypartego gazu, a tym samym objętość rzeczywistą próbki z bardzo dużą dokładnością (do 0,01%).

Objętość próbki wyznaczona została na podstawie wzoru (4.8):

$$V_{SAMP} = V_{CELL} - \frac{V_{EXP}}{\frac{P_1 - P_2}{P_2 - P_a} - 1} \quad (4.8)$$

gdzie:

V_{SAMP} – objętość badanej próbki,

V_{CELL} – objętość komory, w której znajdowała się próbka,

V_{EXP} – objętość pustej komory,

P_a – ciśnienie atmosferyczne,

P_1 – ciśnienie w pierwszej komorze po wypełnieniu helem,

P_2 – ciśnienie w drugiej komorze po wypełnieniu helem.

Znając objętość badanej próbki z równania (4.9) wyznaczona została gęstość właściwa:

$$\rho = \frac{m}{V_{SAMP}} \quad (4.9)$$

gdzie:

- ρ – gęstość właściwa,
- m – masa badanej próbki,
- V_{SAMP} – objętość wyznaczona przez piknometr [cm³].

Temperatura w laboratorium w trakcie pomiaru wynosiła 22°C.

4.6. BADANIA RENTGENOWSKIE

Do badań z użyciem dyfrakcji promieni rentgenowskich wykorzystano dyfraktometr rentgenowski Rigaku MiniFlex 600 wyposażony w lampę CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, maksymalna moc 600 W, maksymalne napięcie 40 kV, maksymalnym prąd 15 mA) oraz detektor typu D/teX Ultra. Dyfraktometr pracował na zasadzie metody Bragga-Brentana, w której promieniowanie rentgenowskie było ogniskowane w funkcji kąta 2θ . Badania rentgenowskie miały na celu oszacowanie średniej wielkości krystalitów oraz objętości frakcji nanokrystalicznej wytworzonej w procesie wygrzewania. Z uwagi na to, że materiały amorficzne badane metodą dyfrakcji rentgenowskiej charakteryzowały się występowaniem charakterystycznego „halo” amorficznego metoda ta w pierwszej kolejności pozwoliła na ocenę jakości otrzymywanej taśmy. Pomiar rentgenowskie przeprowadzone zostały po stronie błyszczącej taśmy (strona, która nie miała bezpośredniego kontaktu z bębniem miedzianym). Jakościową analizę fazową przeprowadzono w oparciu o bazę danych PDF (Powder Diffraction File).

Do oceny jednorodności chemicznej oraz weryfikacji zgodności składu badanych stopów z założeniami projektowymi zastosowano mikroanalizator rentgenowski zintegrowany z mikroskopem skaningowym JEOL. Analizy prowadzono w trybie powierzchniowym, wykonując mapy rozkładu pierwiastków na reprezentatywnych fragmentach taśm. Wykorzystana aparatura umożliwiła jednoczesną rejestrację widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego i oszacowanie udziału poszczególnych pierwiastków w ujęciu atomowym i wagowym.

4.7. TRANSMISYJNA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

Dla wybranych próbek prowadzono badania z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) Tecnai G2 F20, pracującego przy napięciu przyspieszającym do 200 kV, który umożliwiał obserwację struktury materiałów w rozdzielczości na poziomie atomowym. Obserwacje były prowadzone zarówno w polu jasnym jak i w polu ciemnym (BF oraz DF), a także z wykorzystaniem dyfrakcji elektronowej (SADP). Do badań *in-situ* wykorzystano stolik grzewczy Gatan 628 o szybkości nagrzewania od 20 °C/min do 200 °C/min do maksymalnej temperatury 600 °C. Materiały do badań przygotowano w postaci cienkich folii poprzez odpowiednie ścienianie taśm przy użyciu elektro-polerki dwustrumieniowej TenuPol-5 z wykorzystaniem elektrolitu z kwasu nadchlorowego (80%) oraz metanolu (20%) w temperaturze 20 °C.

Badania z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej wykonane zostały w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk we współpracy z prof. PAN dr hab. inż. Wojciechem Maziarzem oraz dr Anną Wójcik.

4.8. SPEKTROSKOPIA MÖSSBAUEROWSKA

Spektroskopia mössbauerowska z zastosowaniem izotopu ^{57}Fe umożliwiła badanie lokalnego otoczenia atomów żelaza oraz analizę stanu elektronowego, magnetycznego i strukturalnego Fe w próbkach nanokrystalicznych. Badania wykonano w geometrii transmisyjnej, z użyciem źródła promieniowania γ (14,4 keV) ^{57}Co w matrycy rodowej ($^{57}\text{Co-in-Rh}$). Wybrane do badań próbki zostały przygotowane w postaci proszku otrzymanego ze stopu nanokrystalicznego (mielenie taśmy, wcześniej poddanej obróbce cieplnej w temperaturze 525 °C w czasie 20 minut w obecności zewnętrznego pola magnetycznego o natężeniu 125 kA/m). Obróbka termo-magnetyczna została zastosowana w celu wyindukowania poprzecznej anizotropii magnetycznej. Kontrolowana krystalizacja w osnowie amorficznej prowadziła do powstania faz nanokrystalicznych, typu α -Fe lub zbliżonych struktur bogatych w żelazo.

W zarejestrowanym widmie Mössbauera intensywność przejść rezonansowych w funkcji przesunięcia dopplerowskiego źródła względem próbki, pozwoliła na rozdzielenie składników widmowych, odpowiadających różnym stanom chemicznym

i magnetycznym Fe. W analizowanych próbkach obserwowano dwa główne komponenty spektralne [126, 127, 128]:

- szeroka linia paramagnetyczna (singlet lub dublet) – odpowiadająca amorficznej osnowie, w której atomy Fe nie posiadają dobrze zdefiniowanego uporządkowania krystalicznego, a ich otoczenie chemiczne i spinowe jest rozmyte,
- sextet magnetyczny – odpowiadający krystalitom α -Fe lub innym fazom bogatym w żelazo, wykazującym porządek magnetyczny, manifestujący się jako sześć linii Zeemana w widmie.

Analiza spektralna przeprowadzana jest za pomocą dopasowania danych z wykorzystaniem dedykowanego oprogramowania, gdzie wyodrębnia się takie parametry jak:

- przesunięcie izomeryczne (IS) – informujące o gęstości elektronowej w miejscu Fe,
- rozszczepienie kwadrupolowe (QS) – świadczące o asymetrii lokalnego pola elektrycznego,
- pole nadsubtelne (B_{hf}) – wartościowo opisujące magnetyczne uporządkowanie,
- intensywności i względny udział objętościowy poszczególnych składników.

Wyniki umożliwiły ilościowe określenie udziału faz krystalicznych względem amorficznej osnowy, ocenę stopnia krystalizacji oraz rodzaju i rozkładu chemicznego krystalitów.

Badania z wykorzystaniem spektroskopii Mössbauera zostały wykonane w Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki we współpracy z dr hab. Agnieszką Grabias.

4.9. POMIARY TEMPERATURY CURIE

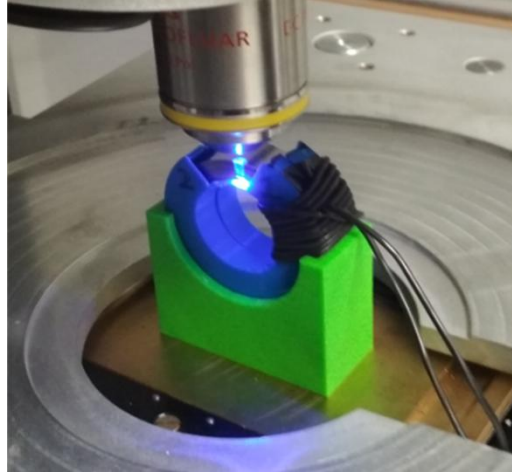
Pomiar temperatury Curie wytworzonych stopów przeprowadzono przy użyciu systemu Physical Property Measuring System (PPMS) z układem VSM firmy Quantum Design. Badania T_C analizowanych materiałów prowadzono w zakresie temperatur od 27 °C do 727 °C (300-1000 K) z szybkością 20 °C/min. Dla oznaczenia temperatury Curie zastosowano moduł VSM (Vibrating Sample Magnetometer), który pozwalał na

ciągłe monitorowanie magnetyzacji próbki w funkcji temperatury. Pomiar polegał na umieszczeniu próbki w uchwycie zamontowanym na drgającym nośniku, który poruszał się z ustaloną częstotliwością wzdłuż osi pionowej. W obecności zewnętrznego pola magnetycznego zmieniający się strumień magnetyczny indukował sygnał w cewkach detekcyjnych, proporcjonalny do magnetyzacji próbki. Do pomiarów wykorzystano pole magnetyczne stałe o natężeniu rzędu 20 Oe ($\sim 1,59$ kA/m), co pozwalało na detekcję zmian w magnetyzacji w reżimie temperatur bliskich temperaturze Curie. Pomiarów wykonywano podczas grzania oraz chłodzenia.

Temperatura Curie (T_C) została określona na podstawie minimum pochodnej dM/dT magnetyzacji w funkcji temperatury – charakterystycznego punktu załamania krzywej $M(T)$, odpowiadającego przejściu z fazy ferromagnetycznej do paramagnetycznej. Dokładność wyznaczenia temperatury T_C została zwiększona przez obliczenie pierwszej pochodnej funkcji $M(T)$, a wartość temperatury Curie określano jako położenie minimum w pochodnej dM/dT .

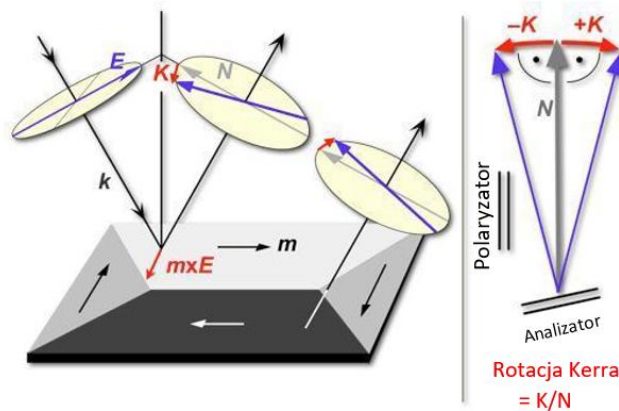
4.10. MAGNETOOPTYCZNA MIKROSKOPIA KERRA

Dla wybranych próbek prowadzono obserwację struktury domenowej w rdzeniach toroidalnych przy pomocy mikroskopu optycznego z szerokokątną polaryzacją (optical wide-field polarization microscope) i z wykorzystaniem podłużnego magnetooptycznego efektu Kerr. W magnetooptycznym mikroskopie Kerr, próbka (rys. 22) jest podświetlana światłem spolaryzowanym płaszczyznowo, pochodzącym z diody półprzewodnikowej i przetwarzanym przez polaryzator. Magnetooptyczny efekt Kerr powoduje obrót płaszczyzny polaryzacji światła odbitego, który jest uzależniony od kierunku magnetyzacji domeny.

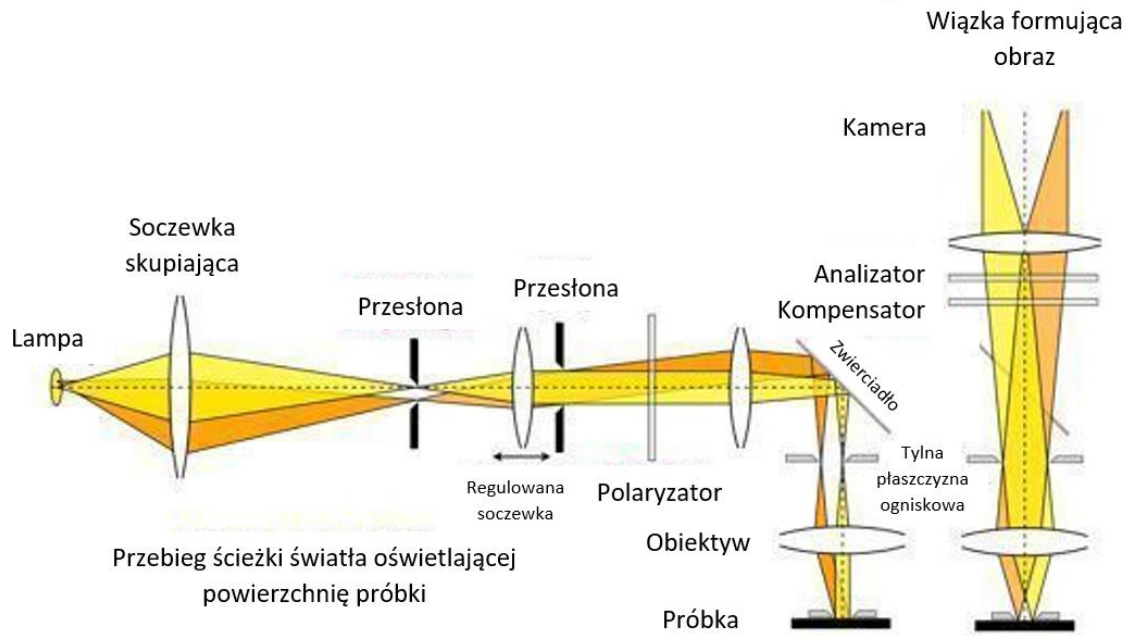


Rysunek 22 Zdjęcie przedstawiające próbkę w trakcie pomiaru na mikroskopie Kerra.

Kompensator poprawia kontrast domeny poprzez kompensację składowych eliptycznych światła odbitego. Kąt padania światła dobiera się odpowiednio ustawiając otwór przesłony. Pozwala to dokonać wyboru pomiędzy czułością biegunową i płaszczyznową efektu Kerra. Na poniższych rysunkach przedstawiono szczegółowo istotę efektu Kerra (rys. 23) oraz przebieg wiązki światła w mikroskopie (rys. 24).

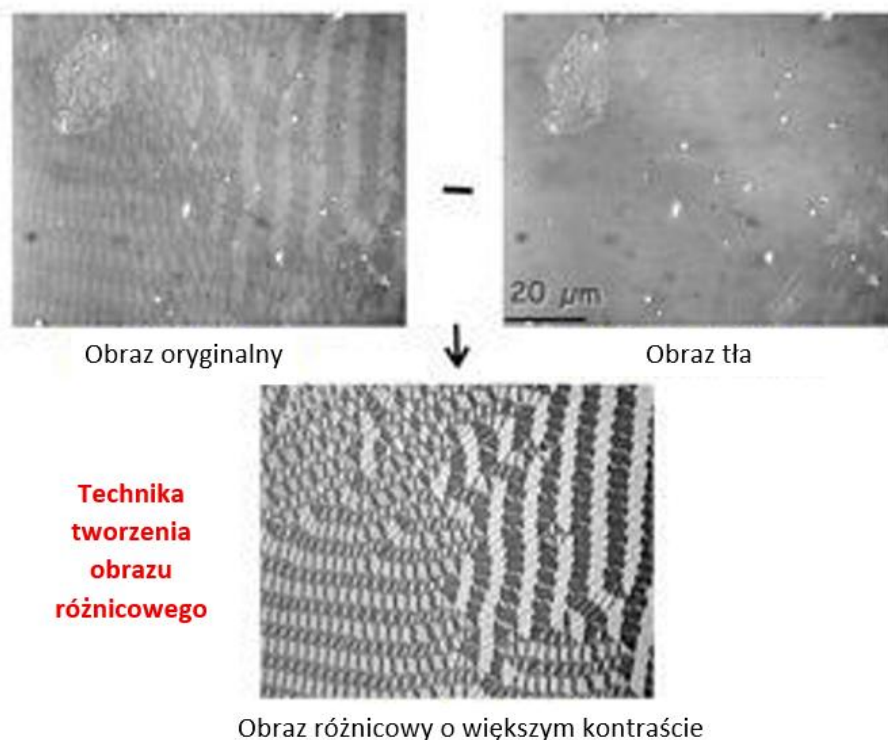


Rysunek 23 Graficzna ilustracja zasady działania efektu Kerra. Światło po odbiciu od powierzchni próbki zmienia płaszczyznę polaryzacji, którą analizator zamienia na zmianę kontrastu rejestrowanego obrazu [129].



Rysunek 24 Przebieg wiązki światła w mikroskopie podczas obserwacji efektu Kerra [129].

Z uwagi na to, że kontrast Kerra jest z natury raczej słaby konieczna jest obróbka obrazu mająca na celu poprawę kontrastu. Standardowa procedura, przedstawiona na rysunku 25 dla taśm amorficznych, jest oparta na odejmowaniu obrazu tła przy braku domen (otrzymanego w stałym lub zmiennym polu magnetycznym) od obrazu ze strukturą domenową otrzymywanego w czasie rzeczywistym („na żywo”). Obraz różnicowy zawiera wtedy jedynie kontrast domenowy, który zwiększany jest elektronicznie bez kontrastu topograficznego. Procesy magnetyzacji mogą wtedy być badane na żywo w warunkach dużego kontrastu z taką prędkością, na którą pozwala wzrok. Szum pomiarowy jest przy tym tłumiony przy pomocy odpowiednich procedur uśredniających.



Rysunek 25 Mechanizm powstawania obrazu różnicowego struktury domenowej. Od obrazu oryginalnego są w poszczególnych punktach (pikselach) odejmowane natężenia oświetlenia obrazu tła (powierzchni zaobserwowanej w nasyceniu). Powstały obraz różnicowy jest wynikiem matematycznego różnicowania stopni szarości w poszczególnych punktach. Proces ten służy poprawie kontrastu obrazu z widoczną strukturą domenową [129].

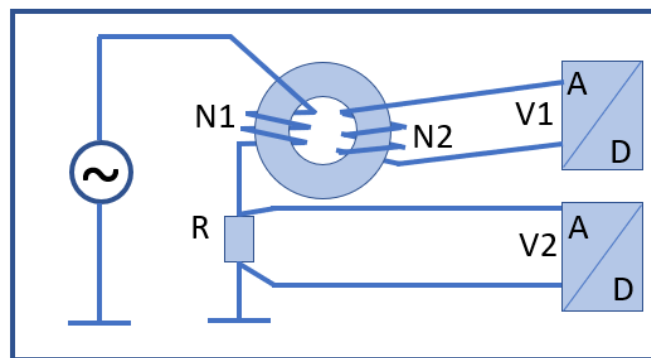
Badania wytworzonych stopów metodą mikroskopii Kerra zostały wykonane na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku we współpracy z prof. dr hab. Markiem Kisielewskim.

4.11. BADANIA DYNAMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNYCH

4.11.1. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNYCH W ZAKRESIE CZĘSTOTLIWOŚCI DO 400 KHz

Pomiary właściwości magnetycznych analizowanych materiałów wykonano w pierwszej kolejności za pomocą urządzeń Remacomp C-1200 oraz Remacomp C-100. Są to urządzenia przeznaczone do pomiarów właściwości magnetycznych materiałów miękkich, w szczególności krzywych histerezy w zakresie małych i średnich częstotliwości (Remacomp C-1200 do 20 kHz, Remacomp C-100 do 400 kHz). Urządzenia te realizują pomiary w oparciu o metodę cyfrową” zgodnie

z międzynarodową normą IEC 60404-6 [130]. Urządzenie Remacomp C-100 znajduje się w obszarze objętym nadzorem ze względu na akredytację w ramach certyfikatu AB456. Pomiary wykonane metodą cyfrową bazują na pomiarze próbki o obwodzie zamkniętym, wyższa częstotliwość jest ograniczona działaniem urządzeń mierzących napięcie i przebiegiem częstotliwości bezindukcyjnego precyzyjnego rezystora w szeregu z uzwojeniem magnesującym do określania prądu magnesowania. Uzwojenia próbki do badań przedstawiono na rysunku 26.



Rysunek 26 Obwód pomiarowy z zastosowaniem metody cyfrowej [131].

Źródło prądu przemiennego posiada na wyjściu regulowane napięcie i częstotliwość z dokładnością nie przekraczającą $\pm 0,2\%$ wartości nastawianej podczas pomiaru. Źródło jest połączone w szereg z uzwojeniem magnesującym N_1 i bezindukcyjnym precyzyjnym rezystorem, który jest połączony w obwodzie kalibrowanego napięciowego przetwornika analogowo-cyfrowego (A/D) V_1 . Obwód wtórny zawiera uzwojenie wtórne N_2 połączone z napięciowym przetwornikiem analogowo-cyfrowym V_2 . W celu uzyskania porównywalnych pomiarów wymuszenie kształtu przebiegu napięcia wtórnego albo kształtu przebiegu prądu magnesowania powinno być zachowane jako sinusoidalne ze współczynnikiem kształtu $1,111 \pm 1\%$. Aby uzyskać właściwy kształt przebiegu napięcia wtórnego lub prądu magnetyzacji konieczna była optymalizacja liczby zwojów uzwojenia magnesującego [131].

Przy częstotliwościach wyższych niż częstotliwości sieciowe, mogą wystąpić dodatkowe straty związane z uzwojeniem badanej próbki. Wynikają one z [132, 133, 134]:

- pojemności międzyzwojowej, pomiędzy uzwojeniem magnesującym i uzwojeniem wtórnym badanej próbki,
- pojemności przewodów do uzwojenia wtórnego do przyrządów pomiarowych,

- c) pojemności i oporności obwodów wejściowych przyrządów pomiarowych,
- d) strat pojemnościowych materiału izolacyjnego uzwojenia wtórnego.

Natężenia pola magnetycznego, przy którym ma być wykonywany pomiar jest wyznaczane z zależności (4.12) [131]:

$$H(t) = \frac{N_1}{R_R l_m} U_1(t) \quad (4.12)$$

gdzie:

- $H(t)$ – natężenie pola magnetycznego w czasie t [A/m],
- N_1 – liczba zwojów uzwojenia magnesującego,
- $U_1(t)$ – napięcie w czasie t na zaciskach bezindukcyjnego precyzyjnego rezystora do określania prądu magnesowania [V],
- l_m – średnia droga strumienia magnetycznego (m),
- R_R – rezystancja bezindukcyjnego precyzyjnego rezystora w szeregu z uzwojeniem magnesującym do określania prądu magnesowania (Ω),

Natężenie pola magnetycznego jest obliczane na podstawie wartości dyskretnych napięcia U_1 , natężenie pola magnetycznego jest obliczane z zależności (4.13) [131]:

$$H_i = \frac{N_1}{R_R l_m} U_{1i} \quad (4.13)$$

gdzie:

- H_i – dyskretna wartość natężenia pola magnetycznego [A/m];
- U_1 – dyskretna wartość napięcia na bezindukcyjnym precyzyjnym rezystorze służącym do określania prądu magnesowania [V];

Napięcie wtórne jest mierzone z zastosowaniem kalibrowanego przetwornika napięcia analogowo-cyfrowego, a indukcja magnetyczna została wyliczona z równania (4.14):

$$B(t) = \frac{1}{N_2 S} \int_0^t u_2(t) dt + K \quad (4.14)$$

gdzie:

- $B(t)$ – indukcja magnetyczna w czasie t [T],
- $u_2(t)$ – napięcie wtórne w czasie t [V],
- K – wielkość, dla której średnia czasowa $B(t)$ jest równa zero.

Dla odpowiadających sobie wartości natężenia pola magnetycznego i indukcji magnetycznej względną przenikalność magnetyczną przy prądzie przemiennym można wyznaczyć z zależności (4.15) [131]:

$$\mu_a = \frac{\hat{B}}{\mu_0 \hat{H}} \quad (4.15)$$

gdzie:

- μ_a – względna przenikalność magnetyczna przy prądzie przemiennym;
- $\hat{B}$ – wartość szczytowa indukcji magnetycznej [T];
- $\hat{H}$ – wartość szczytowa natężenia pola magnetycznego [A/m];

Badane próbki były dokładnie rozmagnesowane. Stopniowo zwiększając prąd magnesowania, uzyskano odpowiadające mu wartości maksymalne natężenia pola magnetycznego i indukcji magnetycznej, na podstawie których wykreślono krzywą magnesowania dla prądu przemiennego.

Stratność całkowita P_s jest równa polu pętli histerezy wykreślonej przez odpowiadające sobie wartości B i H . Zatem stratność całkowita P_s próbki jest opisana równaniem (4.16) [131]:

$$P_s = \frac{f}{mR_R} \cdot \frac{N_1}{N_2} \int_{t=0}^T U_1(t) \cdot U_2(t) dt \quad (4.16)$$

gdzie:

- R_R – rezystancja bezindukcyjnego precyzyjnego rezystora włączonego szeregowo z uzwojeniem magnesującym służącego do pomiaru prądu magnesowania [Ω];
- T – okres, gdzie $T=1/f$ [s];
- $u_1(t)$ – napięcie w czasie t , na bezindukcyjnym precyzyjnym rezystorze służącym do pomiaru określania prądu magnesowania [V];
- $u_2(t)$ – napięcie wtórne w czasie t , [V];

Metoda transformatorowa pomiaru próbki polega na pomiarze dwóch parametrów: natężenia pola magnetycznego (H do tego celu wykorzystuje się pomiar prądu płynącego przez uzwojenie pierwotne) oraz indukcji magnetycznej (B pomiar napięcia na uzwojeniu wtórnym). Jest zaliczana do tzw. metod pośrednich, ponieważ korzysta się w niej z pomiaru prądu, proporcjonalnego do H (4.17) oraz napięcia proporcjonalnego do całki B (4.18) [131]:

$$H = \frac{iN_1}{2\pi r} \quad (4.17)$$

gdzie:

- i – prąd w uzwojeniu pierwotnym,
- N_1 – liczba zwojów,

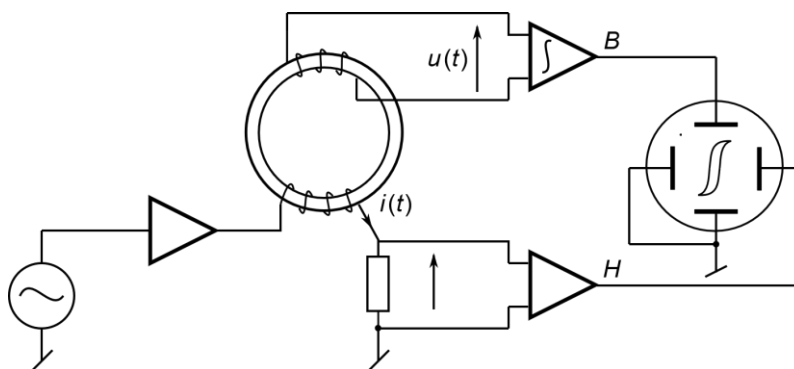
natomiast:

$$B(t) \sim \int u(t)dt \quad (4.18)$$

gdzie:

- $u(t)$ – napięcie mierzone na uzwojeniu wtórnym.

Schemat metody transformatorowej został przedstawiony na rysunku 27. Układ złożony jest z dwóch części. Pierwsza z nich umożliwia wymuszenie odpowiedniego prądu, a zarazem i natężenia pola magnetycznego w rdzeniu. Dodatkowo stosowane są układy do pomiaru wartości chwilowych prądu w celu wyznaczenia natężenia pola magnetycznego (rys. 27). Wtórne uzwojenie próbki podłączone jest do układu mierzącego napięcie wyjściowe. W przypadku starszych układów stosowano integrator pomiędzy cewką pomiarową a płytkami odchyłania Y oscyloskopu. Takie rozwiązanie umożliwiało jedynie wizualizację krzywej magnesowania oraz szacunkowe określenie jej powierzchni i pozostałych parametrów. Zastosowanie przetwarzania cyfrowego umożliwia precyzyjne określenie parametrów pętli histerezy (wraz z określeniem pola powierzchni i pozostałych parametrów charakterystycznych) oraz krzywej magnesowania.



Rysunek 27 Schemat układu do wyznaczania krzywej magnesowania metodą transformatorową [131].

Określenie parametrów tj. B_r , B_s , H_c , H_{max} (rys. 27) następuje poprzez wcześniejsze

wpisanie punktów pomiarowych wartości chwilowych (B i H) w układ współrzędnych. Obliczenie wartości indukcji realizowane jest za pomocą numerycznego całkowania napięcia wyjściowego. Wykorzystanie metody transformatorowej umożliwia określenie pierwotnej (komutacyjnej) krzywej magnesowania. Jest to możliwe poprzez wykonanie szeregu pomiarów przy zmiennej amplitudzie prądu wejściowego. Pierwotną krzywą magnesowania uzyskuje się poprzez połączenie maksymalnych wartości H_m i B_m .

Z pętli histerezy dla próbek wygrzewanych w polu magnetycznym wyznaczone zostały rozkłady poprzecznego pola anizotropii jako druga pochodna eksperymentalnej krzywej magnetyzacji (4.19) [50]:

$$P(H_k) = -H(d^2 m_B / dH^2) \quad (4.19)$$

gdzie:

- $P(H_k)$ – rozkład pola anizotropii,
- H (A/m) – pole magnetyczne,
- $m_B = \frac{B}{B_s}$.

Otrzymane rozkłady dopasowane zostały funkcją Gaussa.

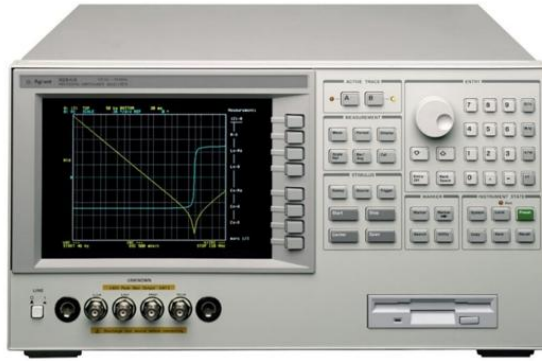
Indukowana anizotropia magnetyczna wyznaczona została na podstawie wzoru (4.20):

$$H_k = \frac{2K_u}{M_s} \quad (4.20)$$

W obliczeniach indukowanej anizotropii magnetycznej zaniedbano drugi człon równania $B = M + \mu_0 H$ i przyjęto, że $B = M$.

4.11.2. POMIAR PRZENIKALNOŚCI MAGNETYCZNEJ W ZAKRESIE CZĘSTOTLIWOŚCI DO 110 MHz

Pomiar składowych rzeczywistej (μ') i urojonej (μ'') przenikalności magnetycznej rdzeni został przeprowadzony z wykorzystaniem analizatora impedancji Agilent 4294A (rys. 28), pracującego w zakresie częstotliwości od 40 Hz do 110 MHz.



Rysunek 28 Analizator impedancji Agilent 4294A.

Rdzeń wykonany z badanego materiału (o kształcie toroidalnym) z nawiniętą drutem miedzianym cewką został podłączony do wejścia analizatora, a jego odpowiedź elektromagnetyczna analizowana była przez urządzenie. Na podstawie zmierzonej impedancji $Z(f)$ (wykonując pomiary $R(f)$ i $L(f)$) oraz znanych parametrów geometrycznych próbki, wyznaczane były wartości składowych zespolonej przenikalności magnetycznej μ' i μ'' (jako składowe równania (2.4)) na podstawie wzorów (4.21, 4.22):

$$\mu'(f) = \frac{L(f) \cdot l_{eff}}{\mu_0 \cdot N^2 \cdot A_{eff}} \quad (4.21)$$

$$\mu''(f) = \frac{R(f)}{2\pi f} \cdot \frac{l_{eff}}{\mu_0 \cdot N^2 \cdot A_{eff}} \quad (4.22)$$

Pomiar badanych próbek był prowadzony przy użyciu odpowiedniej przystawki dostosowanej do pomiaru rdzeni. Użyto kalibracji typu "open-short-load" w celu zminimalizowania błędów wynikających z pojemności własnych uchwytu pomiarowego i przewodów.

Próbki analizowano w zakresie częstotliwości od 10 kHz do 110 MHz z odpowiednią rozdzielczością kroków pomiarowych. Zmienność przenikalności w funkcji częstotliwości umożliwiła określenie częstotliwości rezonansowej materiału (gdzie μ'' osiąga maksimum).

Urządzenie to umożliwia dokładne wyznaczenie charakterystyk materiałów magnetycznych w szerokim zakresie częstotliwości, co ma kluczowe znaczenie dla zastosowań wysokoczęstotliwościowych, energetycznych czy transformatorach impulsowych.

5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

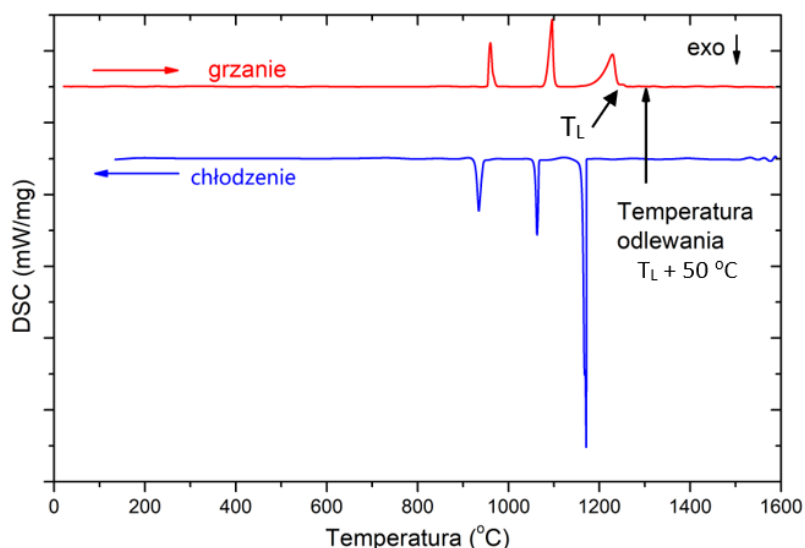
W niniejszym rozdziale przedstawiona została analiza wyników badania stopu Fe-Co-B oraz stopów Fe-Co-B z dodatkiem Nb i P w stanie po odlaniu oraz po obróbce cieplnej lub cieplno-magnetycznej, począwszy od opisu procesu krystalizacji aż do weryfikacji ich możliwości zastosowania w urządzeniach elektronicznych.

W większości przypadków dyskusja wyników porusza zagadnienia, które są rozpatrywane w oparciu o wyniki kilku metod badawczych.

5.1. EWOLUCJA STRUKTURY BADANYCH STOPÓW PODDANYCH OBRÓBCE CIEPLNEJ

5.1.1. CHARAKTERYSTYKA TAŚM W STANIE PO ODLANIU

Do wytwarzania szybkościadanych taśm wykorzystano stopy wyjściowe o składach wyrażonych w procentach atomowych: $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, $\text{Fe}_{79,5}\text{Co}_5\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, $\text{Fe}_{74,5}\text{Co}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, $\text{Fe}_{69,5}\text{Co}_{15}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ oraz $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, dla których temperatura odlewania mieściła się w zakresie od 1150 do 1280 °C. Na rysunku 29 zamieszczono przykładowe krzywe solidus-likwidus dla stopu wstępnego $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ na podstawie, których ustalono temperaturę odlewania.

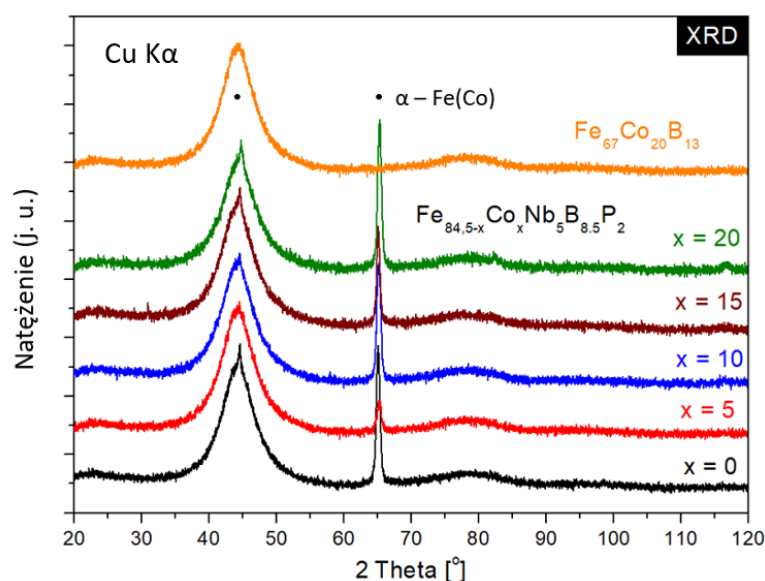


Rysunek 29 Krzywe DSC stopu wstępnego $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ zarejestrowane w czasie grzania oraz chłodzenia w zakresie od 50 do 1600 °C z szybkością 20 °C/min.

W trakcie procesu odlewania kluczowe było utrzymanie stałych parametrów technologicznych, takich jak ciśnienie wypychania ciekłego metalu (22–28 kPa), prędkość obrotowa bębna (1260–1300 obr./min) oraz odpowiednia geometria szczeliny wylotowej tygla kwarcowego (10–30 mm). Wszystkie taśmy zostały ocenione pod kątem plastyczności, obecności defektów oraz stabilności wypływu ciekłego stopu na powierzchnię bębna. Na podstawie analizy przeprowadzonych prób zaobserwowano wyraźny wpływ temperatury odlewu na jakość uzyskanej taśmy. Przegrzanie wsadu prowadziło do kruchości materiału (np. dla $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ przy 1280 °C), natomiast zbyt niska temperatura skutkowała niepełnym przetopieniem stopu i niestabilnym wypływem stopu z tygla. Najlepsze rezultaty uzyskiwano dla temperatury w zakresie od 1220 do 1240 °C i ciśnieniu wypychającym od 24 do 27 kPa. Odstępstwo od tych warunków prowadziło do pogorszenia jakości taśmy lub występowania defektów, jak miało to miejsce w przypadku $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, gdzie zbyt długi czas grzania skutkował częściową dekompozycją struktury. Dodatek Nb i P w składzie chemicznym stopów sprzyjał formowaniu się amorficznej taśmy, a w późniejszym etapie ograniczeniu wzrostu ziaren w czasie obróbki cieplnej, co przekładało się na lepszą kontrolę procesu krystalizacji. Z kolei większy udział Co (np. w stopie $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$) wymagał precyzyjnej kontroli temperatury procesu ze względu na większe ryzyko przegrzania. Stopy bogate w bor i fosfor ($\text{B} + \text{P} > 10 \text{ at.}\%$) łatwiej uzyskiwały strukturę amorficzną, ale były bardziej podatne na samoczynny wypływ, zwłaszcza przy niestabilnym ciśnieniu. Natomiast materiały zawierające wyłącznie Fe i Co, pozbawione dodatków Nb i P, cechowały się mniejszą stabilnością procesu, co skutkowało odlewaniem taśm o gorszej jakości lub z defektami.

Struktura taśm wszystkich badanych stopów po odlaniu została sprawdzona metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Uzyskany dyfraktogram dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, przedstawiony na rysunku 30 (linia pomarańczowa), jednoznacznie wskazuje na amorficzną strukturę badanego materiału. Dyfraktogram cechuje się występowaniem szerokiego halo rozproszeniowego z maksimum intensywności w zakresie $2\theta \approx 44\text{--}46^\circ$, co jest typowe dla materiałów amorficznych charakteryzujących się brakiem uporządkowania atomów w skali dalekiego zasięgu. Brak refleksów dyfrakcyjnych o dużej intensywności potwierdza brak fazy krystalicznej o strukturze regularnej. Dodatkowe, mniej intensywne halo, obserwowane dla kąta $2\theta \approx 80^\circ$, jest związane z detekcją drugiego stanu amorficznego, wynikającego z bardziej lokalnego

uporządkowania atomowego. Zjawisko to jest obserwowane w materiałach o dużym udziale metaloidów, takich jak bor, który ułatwia amorfizację stopu. Brak ostrych refleksów dyfrakcyjnych związanych z występowaniem fazy α -Fe lub borków żelaza (np. Fe_2B) sugeruje, że zastosowane warunki chłodzenia (duża szybkość obrotowa bębna, odpowiednie ciśnienie wypychające, temperatura odlewu) były wystarczające do całkowitego „zamrożenia” atomów ciekłego stopu. Udział boru (13 at.%) odgrywa tu kluczową rolę, umożliwiając efektywne „zamrożenie” struktury poprzez zwiększenie lepkości cieczy oraz podniesienie szybkości zarodkowania faz amorficznych kosztem krystalizacji.



Rysunek 30 Dyfraktogramy rentgenowskie dla stopów $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ oraz $\text{Fe}_{84.5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.% w postaci taśm odlanych metodą melt spinning.

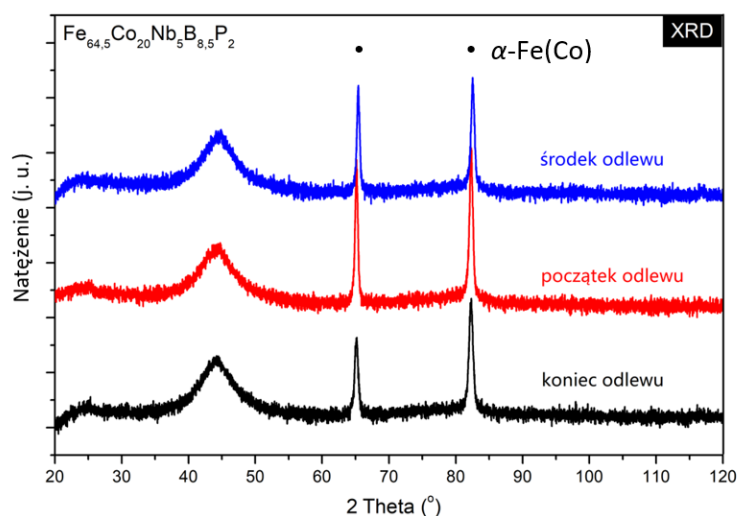
Na podstawie uzyskanych dyfraktogramów rentgenowskich dla systemu stopowego $\text{Fe}_{84.5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.% (rys. 30) można zaobserwować znaczące różnice w kształcie i intensywności linii dyfrakcyjnych w zależności od udziału kobaltu. Widma dla wszystkich pięciu stopów charakteryzują się szerokim, rozmytym halo amorficznym dla kąta $2\theta \approx 40\text{--}50^\circ$, co jest typowym wynikiem uzyskiwanym dla materiału amorficznego. Na dyfraktogramie można również zauważyć pojedynczy refleks dla kąta $2\theta \approx 65^\circ$. Obecność tego refleksu została przypisana do płaszczyzny (200) pochodzącej od fazy α -Fe(Co) o strukturze bcc, co świadczy, że wszystkie próbki były powierzchniowo skrytalizowane. Zjawisko krystalizacji powierzchniowej taśm amorficznych jest dobrze udokumentowane i od wielu lat stanowi

przedmiot intensywnych badań, w ramach których zidentyfikowano szereg możliwych przyczyn tego efektu [135, 136]. W przypadku stopów zawierających fosfor obserwuje się obniżenie udziału metaloidów w warstwie powierzchniowej, co jest wynikiem selektywnego odparowania fosforu podczas chłodzenia – zjawiska związanego z wysokim ciśnieniem pary tego pierwiastka. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym krystalizacji powierzchniowej po stronie styku z kołem chłodzącym („strona od bębna miedzianego”) była specjalna metoda chłodzenia dyszy tygla odlewniczego gazem ochronnym, zapobiegającym gwałtownej oksydacji stopu zawierającego fosfor.

Wraz ze zwiększeniem udziału kobaltu obserwuje się stopniowe zwiększenie intensywności głównego halo amorficznego, co może świadczyć o początku procesu krystalizacji i zmniejszeniu udziału fazy amorficznej. Najbardziej wyraźne zmiany zachodzą dla próbek zawierających 15 i 20 at.% Co. Na dyfraktogramach tych stopów można zaobserwować niewielkie przesunięcie położenia maksimów oraz wyraźniejsze ukształtowanie pierwszego pików, co sugeruje tworzenie się krystalitów pochodzących od fazy α -Fe(Co). Przesunięcie pozycji refleksów dyfrakcyjnych wskazuje na wpływ kobaltu na parametry sieci krystalicznej, najprawdopodobniej związany ze zmianą średnich odległości międzyatomowych. Zauważalna jest również różnica w położeniu pierwszego pików. Dla materiału bez dodatku Co pik ten pojawia się przy niższych kątach 2θ w porównaniu do próbki zawierającej 20 at.% Co. Może to świadczyć o zwiększeniu stałej sieci krystalicznej w obecności atomów kobaltu, które cechują się większym promieniem atomowym niż żelazo. Dodatkowym potwierdzeniem zmian strukturalnych jest analiza szerokości połówkowej pików (FWHM – *full width at half maximum*), będącej miarą wielkości krystalitów oraz stopnia nieuporządkowania struktury. W próbkach 0 i 5 at.% Co piki są najszersze, co wskazuje na niski stopień krystalizacji i dominację fazy amorficznej. W przypadku stopu, zawierającego 20 at.% Co obserwuje się zauważalne zwężenie pików, co sugeruje intensywniejszą nukleację fazy krystalicznej i wyraźniejszą tendencję do porządkowania struktury w przypadku większego udziału kobaltu.

Dla wybranej taśmy o składzie chemicznym $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dodatkowo wykonano ocenę jednorodności strukturalnej w trzech różnych strefach: początkowej (2 cm odcinek), środkowej (2 cm odcinek wycięty ze środka odlewu taśmy) i końcowej (2 cm odcinek) odlewu o łącznej długości taśmy około 1,5 km (rys. 31). Uzyskane dyfraktogramy porównano pod kątem obecności faz krystalicznych oraz stopnia

amorficzności, ze szczególnym uwzględnieniem intensywności, położenia oraz liczby obecnych refleksów krystalicznych. Dyfraktogram uzyskany dla początku i środka odlewu wykazuje typowe cechy struktury częściowo amorficznej, charakteryzującej się obecnością szerokiego halo rozproszeniowego w zakresie $2\theta = 40\text{--}50^\circ$, co wskazuje na dominację fazy amorficznej. Podobnie jak na rysunku 30 zauważalny jest pojedynczy, refleks dla kąta $2\theta \approx 65^\circ$. Wskazuje to na początkowy etap krystalizacji tej fazy, który został zainicjowany przez lokalne przegrzanie materiału lub niższą szybkość chłodzenia w trakcie procesu odlewania. Dodatkowy, wyraźny refleks dla kąta $2\theta \approx 82^\circ$ również wskazuje na obecność fazy $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, która powstawała w wyniku lokalnych fluktuacji składu lub różnic w szybkości chłodzenia. Większa intensywność linii dyfrakcyjnych świadczy o większym stopniu krystalizacji w środkowej części taśmy. Może to wynikać z mniej efektywnego chłodzenia lub opóźnionego kontaktu strugi ciekłego metalu z chłodzonym bębniem. Obniżona szybkość odprowadzania ciepła może skutkować wzrostem krystalitów i lokalną utratą jednorodności, co bezpośrednio wpływa na późniejsze właściwości magnetyczne materiału.

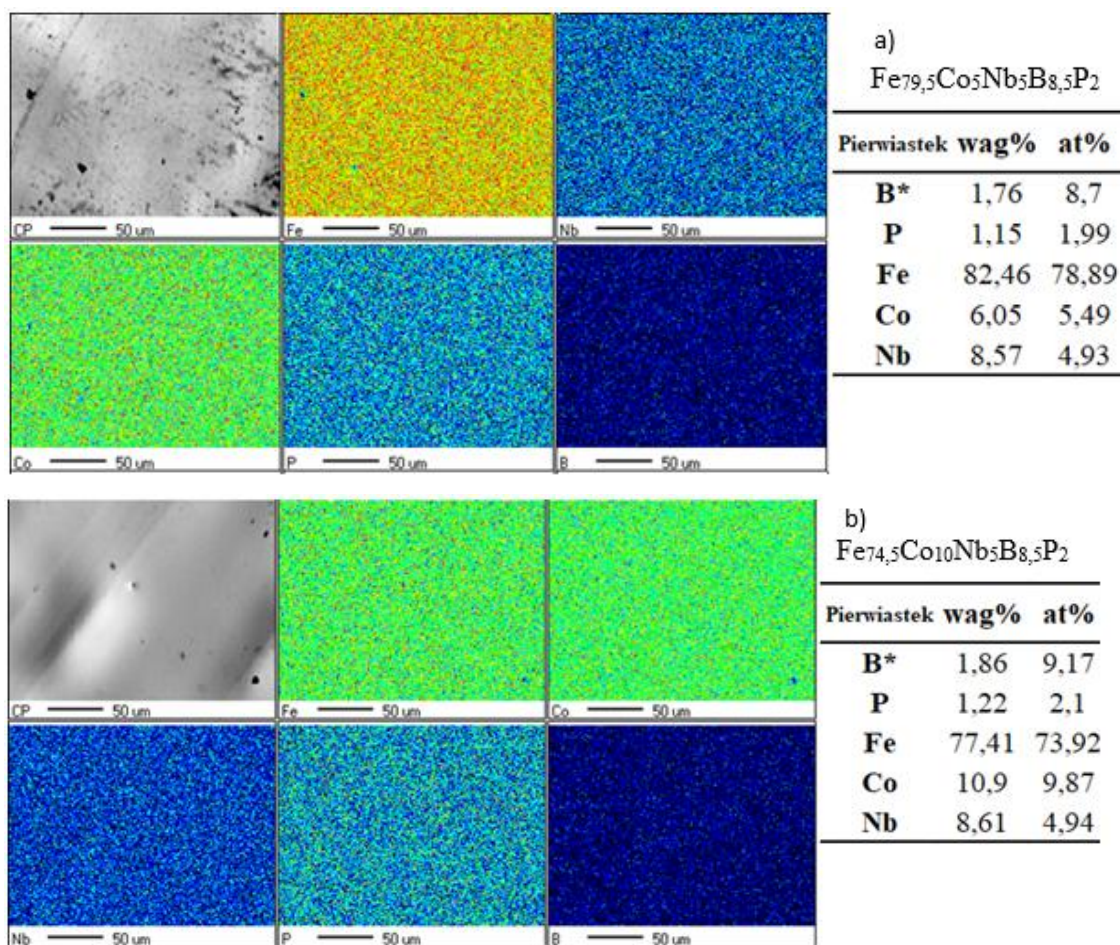


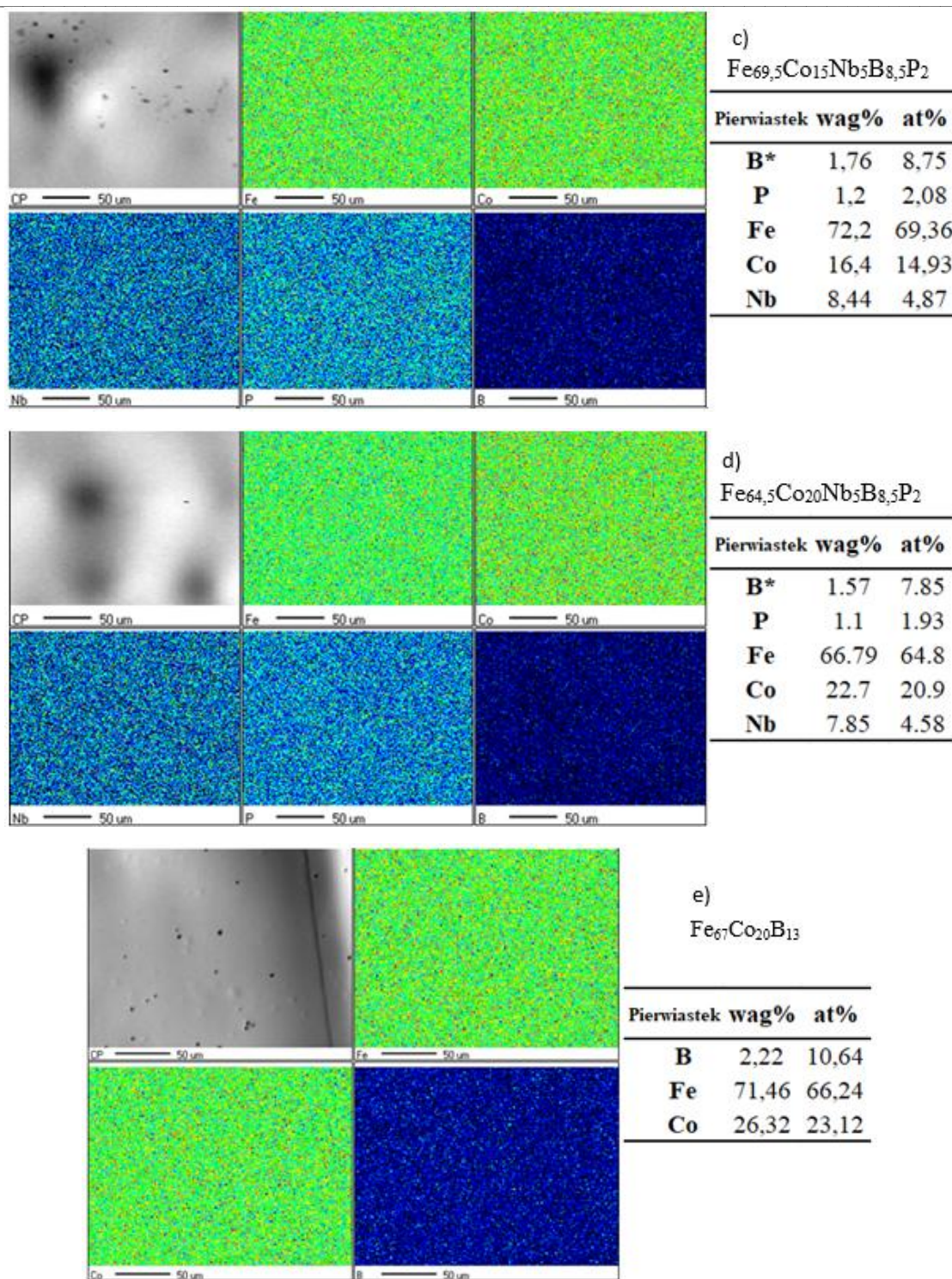
Rysunek 31 Zestawienie dyfraktogramów dla początkowego, środkowego i końcowego odcinka taśmy $\text{Fe}_{64.5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ odlanej metodą melt spinning.

W końcowej części taśmy zaobserwowano najmniej krystaliczną strukturę w stosunku do początku i środka odlewu. Intensywność refleksu dla kąta $2\theta \approx 65^\circ$ utrzymuje się na porównywalnym poziomie dla początku i środka odlewu, natomiast refleks obecny dla kąta $2\theta \approx 82^\circ$ jest wyraźnie słabszy niż w części środkowej w porównaniu do części początkowej. Oznacza to, że w końcowej fazie procesu odlewania taśmy chłodzenie było bardziej efektywne niż w obszarze środkowym. Pozwoliło to częściowo ograniczyć

rozwój wtórnych faz krystalicznych, choć nie na tyle, aby całkowicie wyeliminować krystalizację fazy α -Fe(Co).

W celu potwierdzenia zgodności uzyskanego składu chemicznego taśm z zamierzonym, przeprowadzono mikroanalizę rentgenowską metodą EDS. Badaniom poddano serie stopów o składach: Fe₆₇Co₂₀B₁₃, Fe_{84,5}Nb₅B_{8,5}P₂, Fe_{79,5}Co₅Nb₅B_{8,5}P₂, Fe_{74,5}Co₁₀Nb₅B_{8,5}P₂, Fe_{69,5}Co₁₅Nb₅B_{8,5}P₂ oraz Fe_{64,5}Co₂₀Nb₅B_{8,5}P₂. Wszystkie analizowane taśmy wykazują bardzo dobrą zgodność uzyskanego składu chemicznego z planowanym. Udział boru (od 7,8 do 9,17 dla próbek z Nb oraz P i 10,6 at.% dla próbki Fe-Co-B) oraz fosforu (około 2 at.%) są zbliżone do nominalnych i wykazują stabilny poziom we wszystkich próbkach, co potwierdza skuteczność procesu odlewania taśm w zachowaniu lotnych składników stopu, pod warunkiem odpowiednio krótkiego czasu procesu oraz zastosowania atmosfery ochronnej. Na rysunku 32 przedstawione zostały mapy rozkładu poszczególnych pierwiastków w badanych próbkach.





Rysunek 32 Mapy rozkładu poszczególnych pierwiastków w badanych taśmach wraz ze składem atomowym i masowym uzyskanym z obserwacji mikrostruktury: a) $\text{Fe}_{79,5}\text{Co}_5\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, b) $\text{Fe}_{74,5}\text{Co}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, c) $\text{Fe}_{69,5}\text{Co}_{15}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, d) $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, e) $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$.

Stopniowe zwiększenie udziału kobaltu w serii stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.% przebiega zgodnie z założeniami projektowymi – od 0 at.% poprzez 5,49 at.%, 9,87 at.%, 14,93 at.%, aż do 20,86 at.% w próbce oznaczonej jako

$\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$. Uzyskane wartości dobrze odpowiadają planowanym udziałom (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.% Co) i wiążą się z proporcjonalnym zmniejszeniem udziału atomowego żelaza, wynikającym z jego częściowego zastąpienia kobaltiem. Udział niobu w analizowanych próbkach mieści się w wąskim zakresie 4,58–5,08 at.%, co świadczy o precyzyjnej kontroli jego ilości podczas procesu topienia. Dla porównania, w próbce o nominalnym składzie $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ – niezawierającej Nb ani P – stwierdzono udział 23,1 at.% Co oraz 10,6 at.% B, a pozostałą część składu stanowiło 66,2 at.% Fe. Pomimo nieco wyższego niż zakładano udziału kobaltu, wynik ten mieści się w granicach niepewności metody EDS i potwierdza dobrą zgodność składu rzeczywistego z nominalnym. Brak Nb i P w tej próbce mógł wpłynąć na inne zachowanie pierwiastków podczas odlewania, co należy uwzględnić w interpretacji danych. Analizy składu chemicznego wykonano metodą EDS, stosując analizę powierzchniową na reprezentatywnych obszarach taśm. Wyniki zostały skorygowane przy użyciu współczynników ZAF (Z – liczba atomowa, A – absorpcja, F – fluorescencja), co zwiększa ich wiarygodność, zwłaszcza przy oznaczaniu pierwiastków lekkich, takich jak bor. W celu oceny jednorodności składu oraz przestrzennego rozkładu pierwiastków, przedstawiono mapy elementarne (element maps – rys. 32) dla Fe, Co, Nb, B i P, które wykazały bardzo dobrą jednorodność rozkładu na całej powierzchni analizowanych obszarów. Nie stwierdzono obecności lokalnych aglomeracji ani istotnych fluktuacji stężeń, co wskazuje na skuteczne wymieszanie stopu w stanie ciekłym przed szybkim chłodzeniem. Szczególnie istotna jest obserwacja równomiernego rozmieszczenia Nb – pierwiastka podatnego na segregację z uwagi na duży promień atomowy. Brak lokalnych wzbogaceń w Nb świadczy o dobrej homogenizacji podczas topienia i eliminuje ryzyko powstawania niepożądanych faz krystalicznych, takich jak borki żelaza (np. Fe_2B). Jednorodny rozkład kobaltu, niezależnie od jego udziału, dodatkowo potwierdza efektywność technologii *melt-spinning* w otrzymywaniu materiałów o wysokiej jednorodności chemicznej. Jest to kluczowe w kontekście późniejszego kształtowania anizotropii magnetycznej poprzez kontrolowaną krystalizację – proces ten wymaga jednorodnego składu.

Po odlaniu, przed rozpoczęciem procesu obróbki cieplnej, wyznaczona została gęstość właściwa ρ dla wszystkich badanych stopów przy pomocy piknometru helowego oraz zmierzona została grubość taśm t_i przy pomocy śruby mikrometrycznej (wynik został uśredniony z 5 pomiarów w różnych miejscach taśmy). Wyznaczona została

również tzw. grubość uśredniona t_{sr} w oparciu o znajomość pozostałych dwóch wymiarów taśmy (szerokości w i długości l), masy m (stosowano próbki o długości 1 m) oraz gęstości właściwej ρ zgodnie ze wzorem:

$$t_{sr} = \frac{m}{w \cdot l \cdot \rho} \quad (5.1)$$

Wyniki pomiarów grubości taśmy oraz gęstości zostały zebrane w tabeli 7.

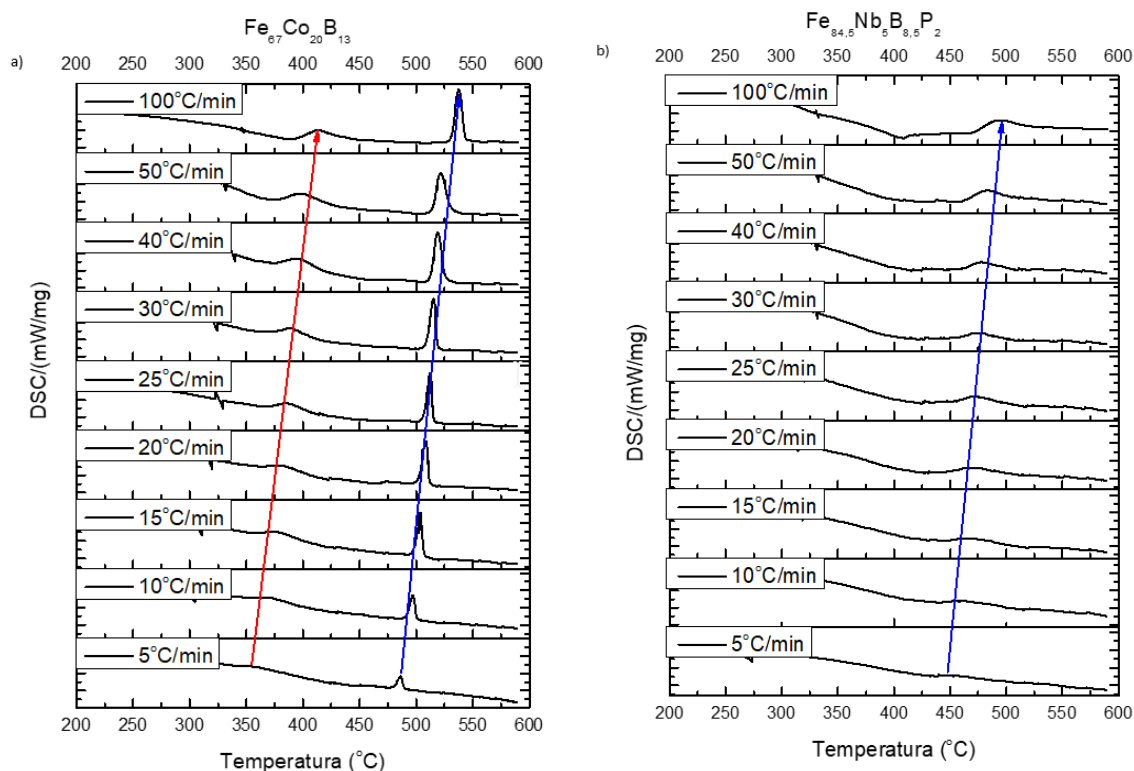
Tabela 7 Wyniki pomiarów grubości oraz gęstości taśm w stanie po odlaniu.

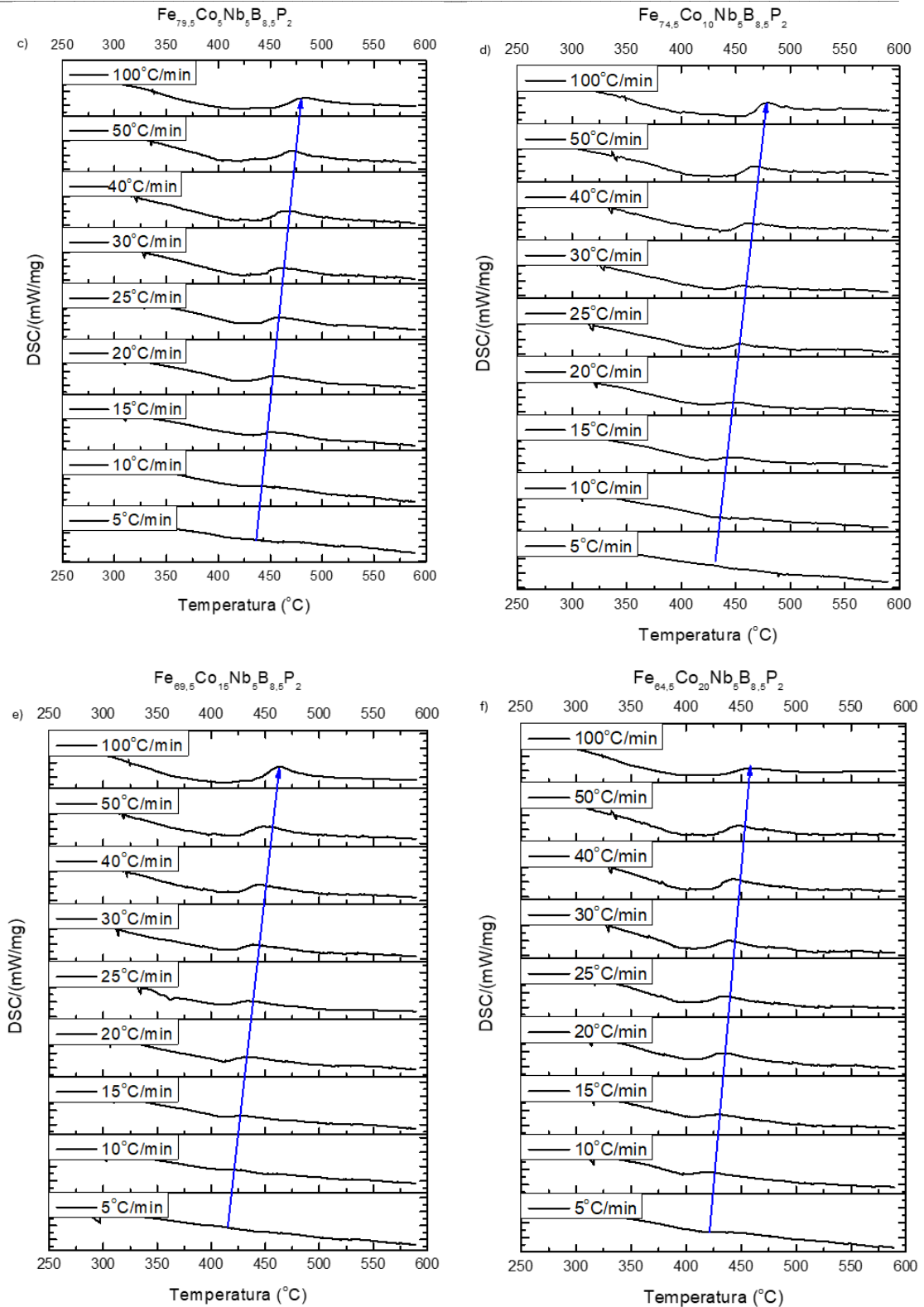
Stop/ Skład chemiczny [at.%]	ρ [g/cm ³]	t_t [μm]	t_{sr} [μm]
Fe_{84,5}Co₀Nb₅B_{8,5}P₂	7,5085±0,0036	27,8	19,93
Fe_{79,5}Co₅Nb₅B_{8,5}P₂	7,5093±0,0024	29,4	19,18
Fe_{74,5}Co₁₀Nb₅B_{8,5}P₂	7,5374±0,0063	26,8	20,54
Fe_{69,5}Co₁₅Nb₅B_{8,5}P₂	7,6279±0,0097	28,2	19,65
Fe_{64,5}Co₂₀Nb₅B_{8,5}P₂	7,6025±0,0041	32,2	27,93
Fe₆₇Co₂₀B₁₃	7,4943±0,0029	29,2	19,87

Pomiędzy grubością taśmy wyznaczoną przy pomocy śruby mikrometrycznej, a grubością uśrednioną wyliczoną ze wzoru (5.1) widoczna jest różnica około 10 μm ($t_{sr} + 10 \mu m \approx t$). Ma to ścisły związek z nierównościami powierzchni odlanych taśm, które przy pomiarze grubości za pomocą śruby mikrometrycznej wprowadzają pewien błąd. Przeprowadzona analiza pozwoliła na ocenę wpływu składu chemicznego, parametrów odlewania metodą *melt-spinning* oraz warunków obróbki cieplnej na mikrostrukturę

i właściwości magnetyczne stopów z układu Fe–Co–Nb–B–P. Jak wykazano, kluczowe znaczenie ma utrzymanie stałej temperatury i ciśnienia wypychania ciekłego metalu, co gwarantuje tworzenie jednorodnej taśmy. Przegrzanie wsadu skutkowało kruchością taśmy, natomiast zbyt niska temperatura prowadziła do niepełnego przetopienia i niestabilnego wypływu. Optymalny zakres między 1220 a 1240 °C zapewniał możliwość uzyskania ciągłej taśmy, a analiza dyfraktogramów rentgenowskich wykazała częściową krystalizację powierzchniową [137]. Wyniki te są zgodne z literaturą, gdzie

podkreśla się znaczenie dużych szybkości chłodzenia dla efektywnej możliwości uzyskania struktury amorficznej stopów Fe-B i Fe-Co-B [138]. W badaniach dyfrakcji rentgenowskiej serii stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.% wykazano, że zwiększenie udziału Co skutkuje częściowym pojawieniem się refleksów pochodzących od fazy $\alpha\text{-(Fe,Co)}$. Jest to efekt zwiększonej skłonności do krystalizacji w obecności kobaltu oraz zmian parametrów sieciowych wynikających z większego promienia atomowego Co. Wyniki pozwalają na wysunięcie wniosku, że kobalt pełni rolę promotora krystalizacji, co jest spójne z wcześniejszymi obserwacjami dla stopów Fe-Co-B i Fe-Co-Si-B [139]. Następnie odcinki taśm w stanie „po odlaniu” (AQ) zostały poddane badaniom kalorymetrycznym w celu scharakteryzowania procesu krystalizacji. Na rysunku 33 przedstawiono krzywe kalorymetryczne otrzymane podczas ciągłego grzania od temperatury pokojowej do 600°C z różnymi szybkościami nagrzewania 5°C/min , 10°C/min , 15°C/min , 20°C/min , 25°C/min , 30°C/min , 40°C/min , 50°C/min , 100°C/min .



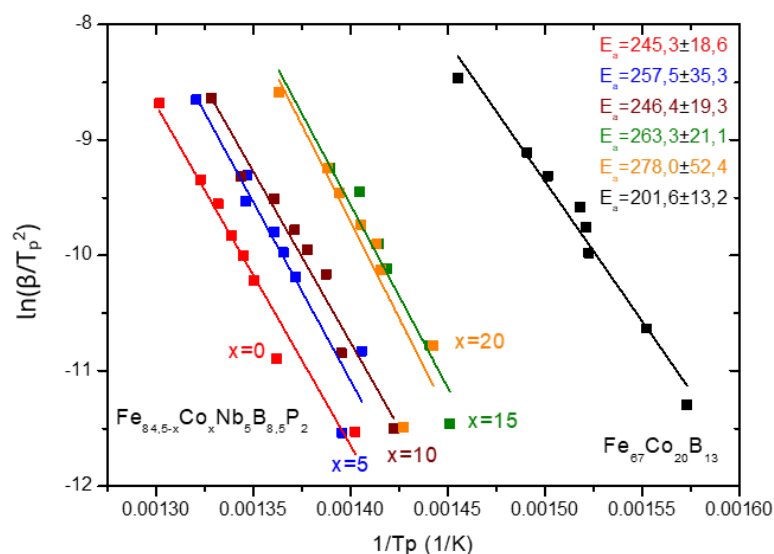


Rysunek 33 Krzywe DSC dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ (a) $\text{Fe}_{84.5}\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ (b), $\text{Fe}_{79.5}\text{Co}_5\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ (c), $\text{Fe}_{74.5}\text{Co}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ (d), $\text{Fe}_{69.5}\text{Co}_{15}\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ (e), $\text{Fe}_{64.5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ (f) w postaci taśm odlanych metodą melt-spinning.

Dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, w zakresie temperatury od 250 do 600 °C, możliwa była obserwacja dwóch wyraźnych efektów cieplnych: pierwszego – związanego

z krystalizacją fazy α -Fe(Co), oraz drugiego – odpowiadającego powstawaniu fazy Fe₂B. Z punktu widzenia optymalizacji właściwości magnetycznie miękkich istotne jest przeprowadzanie obróbki cieplnej w temperaturze sprzyjającej tworzeniu nanokrystalicznej struktury α -Fe(Co) przy jednoczesnym unikaniu warunków sprzyjających powstawaniu twardych faz magnetycznych, takich jak Fe₂B. Dlatego proces krystalizacji powinien być prowadzony w sposób kontrolowany, w temperaturze uniemożliwiającej rozpoczęcie drugiego etapu krystalizacji.

Zaobserwowano również przesunięcie początku krystalizacji z około 350 do 420 °C wraz ze zwiększeniem szybkości nagrzewania z 5 °C/min do 100 °C/min. Dla pozostałych badanych stopów rejestrowano pojedynczy pik krystalizacji, przypisany fazom α -Fe lub α -Fe(Co), którego pozycja również przesuwiała się w kierunku wyższych temperatur przy zwiększaniu szybkości nagrzewania. Zjawisko to wynika z ograniczonego czasu dostępnego na reorganizację struktury atomowej, co opóźnia moment rozpoczęcia przemiany krystalicznej. W efekcie krystalizacja zachodzi w wyższej temperaturze niż przy wolniejszym nagrzewaniu. Badania dla taśm w stanie po odlaniu przeprowadzono przy różnych szybkościach nagrzewania (od 5 do 100 °C/min) w celu wyznaczenia energii aktywacji procesu krystalizacji. Do wyznaczenia średniej energii aktywacji zastosowano model Kissingera [120, 140]. Rysunek 34 przedstawia średnie wartości energii aktywacji (E_a) wyznaczone na podstawie modelu Kissingera.

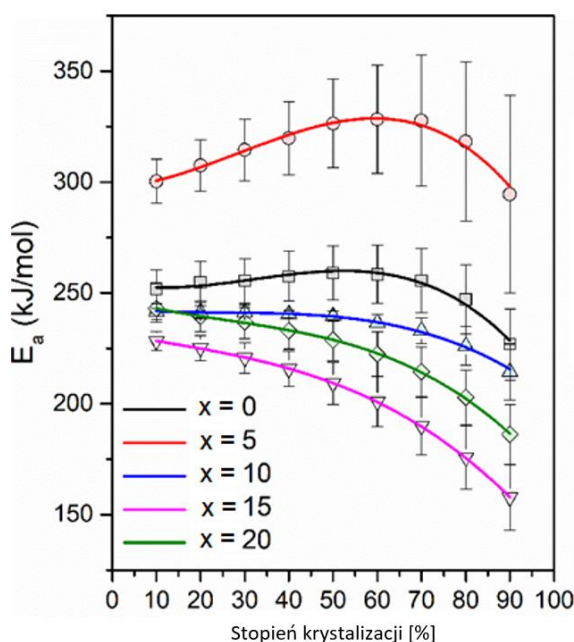


Rysunek 34 Wyniki obliczeń energii aktywacji dla taśm $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$, $Fe_{84,5}Nb_5B_{8,5}P_2$, $Fe_{79,5}Co_5Nb_5B_{8,5}P_2$, $Fe_{74,5}Co_{10}Nb_5B_{8,5}P_2$, $Fe_{69,5}Co_{15}Nb_5B_{8,5}P_2$ oraz $Fe_{64,5}Co_{20}Nb_5B_{8,5}P_2$, odlanych metodą melt- spinning.

Wartości energii aktywacji znacząco różnią się między badanymi taśmami, co wskazuje na zróżnicowane mechanizmy krystalizacji. Najniższą wartość E_a odnotowano dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ (201,6 kJ/mol), co może wiązać się z brakiem dodatków stabilizujących, takich jak Nb i P. Stop ten cechuje się ograniczoną odpornością na krystalizację, co może prowadzić do niekontrolowanego wzrostu ziaren podczas wyżarzania, pogarszając jego właściwości magnetyczne. Wprowadzenie niobu i fosforu podnosi wartość energii aktywacji, szczególnie w przypadku stopu $\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, dla którego E_a wynosi 245,3 kJ/mol. Zgodnie z literaturą [42], Nb spowalnia i ogranicza wzrost ziaren, a P stabilizuje fazę amorficzną. Obecność tych pierwiastków utrudnia nukleację krystalitów, co pozwala na precyzyjne kształtowanie mikrostruktury podczas obróbki cieplnej. W stopach zawierających kobalt (0–20 at.%), przy zachowaniu dodatków Nb i P, obserwuje się ogólną tendencję wzrostu wartości E_a wraz ze zwiększeniem udziału Co. Najwyższą wartość w tej grupie wykazuje stop $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (278,0 kJ/mol), natomiast dla stopu $\text{Fe}_{74,5}\text{Co}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ zaobserwowano zmniejszenie E_a do 246,4 kJ/mol. Może to sugerować liniowy wpływ kobaltu na mechanizm przemian fazowych — może on ułatwiać krystalizację. Wyższa energia aktywacji oznacza większą stabilność termiczną fazy amorficznej. W tym kontekście stop $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ prezentuje najkorzystniejsze właściwości, oferując szeroki zakres temperatur do kontrolowanego wygrzewania i tworzenia struktury nanokrystalicznej o drobnych ziarnach, co sprzyja uzyskaniu wysokiej przenikalności magnetycznej i niskich strat mocy. Z kolei stopy o niższej wartości E_a mogą znaleźć zastosowanie tam, gdzie wymagane są krótsze czasy wygrzewania lub szybka inicjacja procesu krystalizacji. Uzyskane wyniki na podstawie modelu Kissingera umożliwiają opracowanie dedykowanych schematów obróbki cieplnej. Dla stopów o wysokiej energii aktywacji, jak $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, niezbędne jest zastosowanie wyższych temperatur lub dłuższego czasu wygrzewania. Natomiast w przypadku takich stopów jak $\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ czy $\text{Fe}_{74,5}\text{Co}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ możliwe jest prowadzenie procesu w niższych temperaturach, co zmniejsza ryzyko przegrzania i powstawania niepożądanych faz.

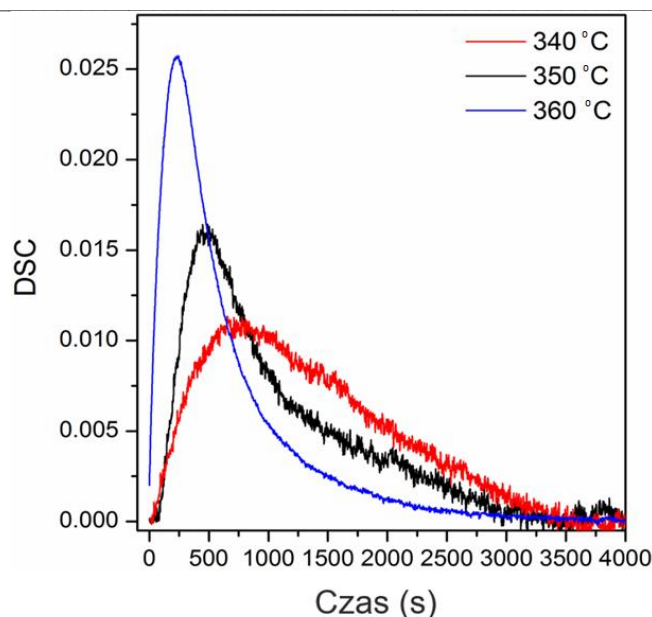
W celu dokładniejszego zbadania zmian energii aktywacji w trakcie procesu wygrzewania w zależności od składu chemicznego dla serii stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) zastosowano model Flynna-Walla-Ozawy (FWO) [14, 123, 124, 125], który umożliwia śledzenie zmian energii aktywacji w trakcie procesu krystalizacji. Model FWO pozwala na określenie energii aktywacji w funkcji stopnia

krystalizacji materiału. Wykresy przedstawiające te zależności zostały przedstawione na rysunku 35. W przypadku stopów $\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ i $\text{Fe}_{79,5}\text{Co}_5\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ przebieg zmian energii aktywacji jest podobny, wartość ta zwiększa się w trakcie krystalizacji, osiągając maksimum przy około 50% zaawansowania tego procesu. Przy większym udziale kobaltu zjawisko to przestaje być obserwowane jako wzrost energii w początkowej fazie krystalizacji zanika. Dodatkowo zmiana charakterystyki wiąże się ze zmniejszeniem średniej wartości energii aktywacji. Możliwym wyjaśnieniem tego efektu jest nie w pełni amorficzna struktura taśm otrzymanych w procesie odlewania dla stopów o dużym udziale kobaltu. Charakterystyczny wzrost energii aktywacji w trakcie postępującej krystalizacji może być związany z etapem nukleacji, który ogranicza szybkość przemiany. Po zainicjowaniu nukleacji energia aktywacji gwałtownie obniża się. Choć obecność kobaltu teoretycznie powinna sprzyjać zwiększeniu energii aktywacji procesu krystalizacji, jej zmniejszenie może wynikać z częściowej krystalizacji zachodzącej już podczas szybkiego chłodzenia taśm w trakcie odlewania.



Rysunek 35 Energia aktywacji procesu krystalizacji wyznaczona na podstawie modelu FWO w odniesieniu do postępu krystalizacji w systemie stopowym $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%.

Dodatkowo dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ wykorzystano model Avramiego [6, 50, 82] (JMAK – Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov), który opisuje proces przemiany fazowej zachodzącej w czasie, przy założeniu losowego zarodkowania i wzrostu ziaren, do wyznaczenia współczynnika Avramiego n oraz wykładnika k (tabela 8, rys. 36 i 37).



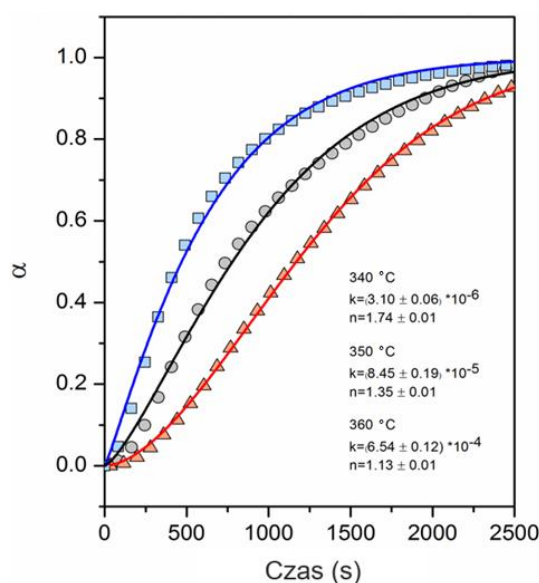
Rysunek 36 Krzywe DSC zarejestrowane dla izotermicznego wygrzewania w czasie 4000 s dla stopu Fe₆₇Co₂₀B₁₃ w temperaturach 340 °C, 350 °C, 360 °C.

Dla temperatury 340°C współczynnik Avramiego n wynosi 1,74 natomiast współczynnik $k = 3,1 \times 10^{-6}$ 1/s. Wartość współczynnika Avramiego zbliżona do 2 sugeruje, że proces krystalizacji zachodzi z udziałem ciągłego zarodkowania heterogenicznego (np. na granicach fazy amorficznej) oraz jedno wymiarowego wzrostu krystalitów. Niska wartość współczynnika k wskazuje, że przemiana przebiega wolno w tej temperaturze, co jest zgodne z typową kinetyką dla dolnego zakresu temperatur krystalizacji [141, 142].

Dla temperatury 350°C współczynnik Avramiego n osiąga wartość 1,35 natomiast współczynnik $k = 8,45 \times 10^{-5}$ 1/s. Zmniejszenie wartości n wskazuje na zmniejszenie efektywności zarodkowania, co może oznaczać, że dominuje początkowe (nieciągłe) zarodkowanie, a krystalizacja następuje głównie poprzez wzrost wcześniej powstałych ziaren. Jednocześnie wzrost k świadczy o przyspieszeniu przemiany w porównaniu do krystalizacji zachodzącej w temperaturze 340 °C [141, 142].

Dla temperatury 360°C współczynnik Avramiego n wynosi 1,13 natomiast współczynnik $k = 6,54 \times 10^{-4}$ 1/s. Wartość n bliska 1 wskazuje na dominujący wzrost przy stałej liczbie zarodków, bez dalszego zarodkowania w czasie trwania przemiany. Może to również sugerować jednowymiarowy wzrost krystalitów lub silnie ograniczone środowisko przestrzenne (np. przez resztkową amorficzną matrycę). Wartość k jest

wyższa niż w temperaturze 340 °C i 350 °C, co wskazuje, że w tej temperaturze przemiana zachodzi najszybciej [141, 142].



Rysunek 37 Przebieg procesu krystalizacji dla temperatur 340 °C, 350 °C, 360 °C w funkcji czasu prowadzenia obróbki dla stopu Fe₆₇Co₂₀B₁₃.

Tabela 8 Wyznaczone wartości parametrów n oraz wykładników k modelu Avramiego.

Temperatura wygrzewania (°C)	n	$\ln(k)$	k [1/s]
340	1,74	-10,3815	$3,1 \times 10^{-6}$
350	1,35	-7,07617	$8,45 \times 10^{-5}$
360	1,13	-5,02982	$6,54 \times 10^{-4}$

Początek krystalizacji można również analizować na podstawie właściwości termomagnetycznych stopów. Analiza krzywych DSC wykazała przesunięcie temperatury początku krystalizacji T_p w kierunku wyższych wartości wraz ze zwiększeniem szybkości nagrzewania, co jest charakterystyczne dla procesów dyfuzyjnych. Na podstawie modelu Kissingera wyznaczono energie aktywacji E_a dla badanych stopów – ich wartości zwiększały się wraz z udziałem Nb i P, potwierdzając, że te dodatki stabilizują fazę amorficzną i hamują wzrost ziaren [42]. Najwyższą E_a uzyskano dla stopu Fe_{64,5}Co₂₀Nb₅B_{8,5}P₂, co czyni go materiałem szczególnie

predysponowanym do kontrolowanej krystalizacji i wytwarzania jednorodnej struktury nanokrystalicznej. Analiza modelu FWO pozwoliła dodatkowo prześledzić zmiany E_a w funkcji stopnia krystalizacji – dla stopów o niskim udziale Co, obserwowano wzrost E_a w początkowej fazie procesu, co interpretowano jako etap ograniczony nukleacją, natomiast przy wyższych udziałach Co efekt ten zanikał. Może to sugerować częściową krystalizację już na etapie odlewania, co zostało wspomniane i potwierdzone badaniami rentgenowskimi.

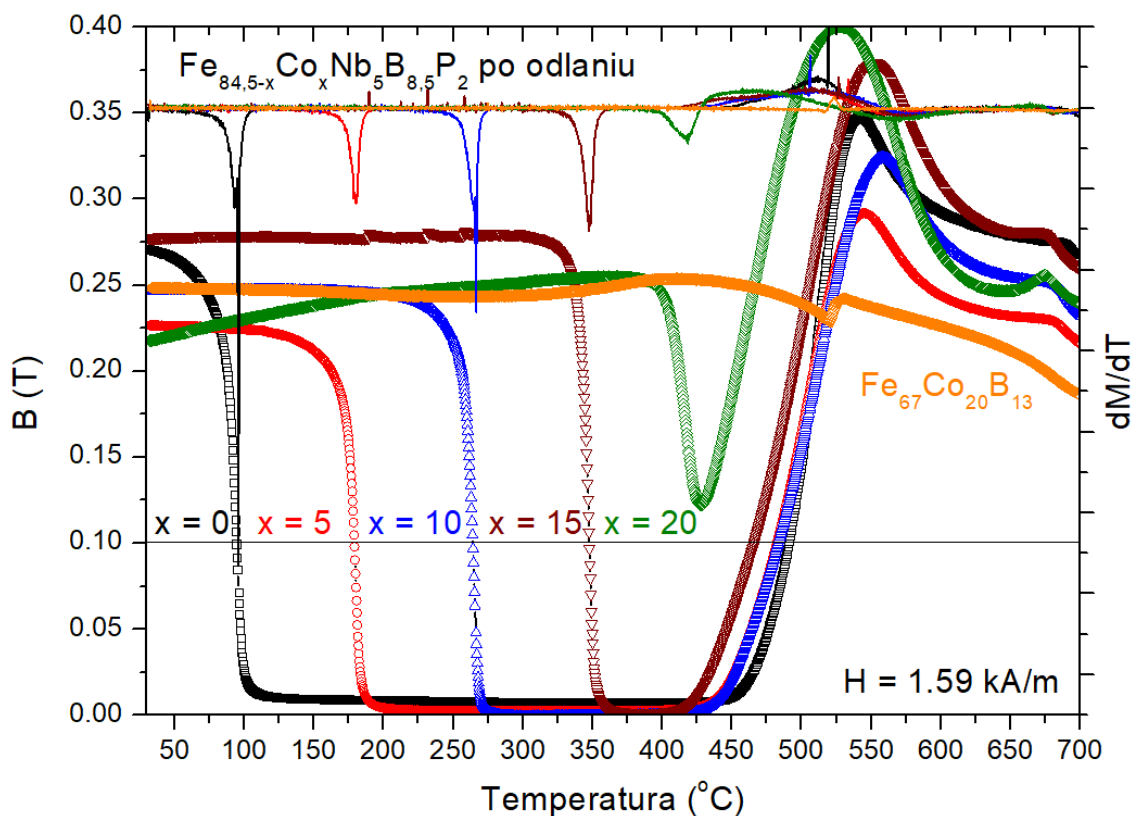
Próbki serii stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.% w stanie po odlaniu badano przy użyciu systemu PPMS w układzie VSM, rejestrując zmianę namagnesowania w polu 20 Oe w zakresie od temperatury pokojowej do 727 °C (1000 K). Przebiegi $M(T)$ dla wszystkich badanych stopów zmierzone w trybie grzania przedstawiono na rysunku 38.

Temperatura przejścia ferromagnetyczno-paramagnetycznego została wyznaczona jako minimum pochodnej dM/dT . Temperatura Curie rośnie wraz ze zwiększeniem udziału kobaltu, średnio o około 80 °C na każde 5% dodatku Co. Wartości te kształtują się następująco:

- dla $\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ – przejście zachodzi w temperaturze 96 °C,
- dla $\text{Fe}_{79,5}\text{Co}_5\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ – przejście zachodzi w temperaturze 180 °C,
- dla $\text{Fe}_{74,5}\text{Co}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ – przejście zachodzi w temperaturze 267 °C,
- dla $\text{Fe}_{69,5}\text{Co}_{15}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ – przejście zachodzi w temperaturze 347 °C,
- dla $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ – przejście zachodzi w temperaturze 418 °C,
- dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ – przejście zachodzi w temperaturze 516 °C.

Na podstawie wyników badań kinetyki krystalizacji oraz pomiarów termomagnetycznych serii stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.% opracowano optymalne warunki wygrzewania. We wszystkich analizowanych stopach zaobserwowano histerezę temperaturową – krzywe nagrzewania i chłodzenia nie pokrywają się, co może wskazywać na obecność procesów relaksacyjnych, przemian strukturalnych lub opóźnień związanych z przebiegiem przemiany fazowej. Szczególnie wyraźna histereza występuje w przypadku próbek $\text{Fe}_{69,5}\text{Co}_{15}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ oraz $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$. Warto podkreślić, że po osiągnięciu wysokiej temperatury i ponownym schłodzeniu do temperatury

pokojoyej, poziom namagnesowania pozostaje zbliżony do wartości początkowych, co świadczy o dobrej stabilności strukturalnej materiału w analizowanym zakresie temperatur. Obecność wyraźnego minimum na wykresach dM/dT może dodatkowo sugerować, że temperatura Curie niektórych stopów (w szczególności $Fe_{64,5}Co_{20}Nb_5B_{8,5}P_2$ oraz $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$) znajduje się w temperaturze powyżej początku pierwszego etapu krystalizacji. Zaobserwowana zależność wpływu udziału kobaltu w zakresie do 20 at.% na możliwość podniesienia temperatury Curie do 418 °C rozszerza zakres stabilnej pracy materiału w podwyższonej temperaturze. Jest to jeden z istotnych aspektów dla zastosowań w energoelektronice i transformatorach średniej częstotliwości. Wysoka indukcja nasycenia ($B_s \approx 1,7$ T) i niskie pole koercji ($H_c < 35$ A/m) czynią badane stopy atrakcyjnymi kandydatami do zastosowań w rdzeniach dla przekształtników mocy, filtrów oraz dławików du/dt .



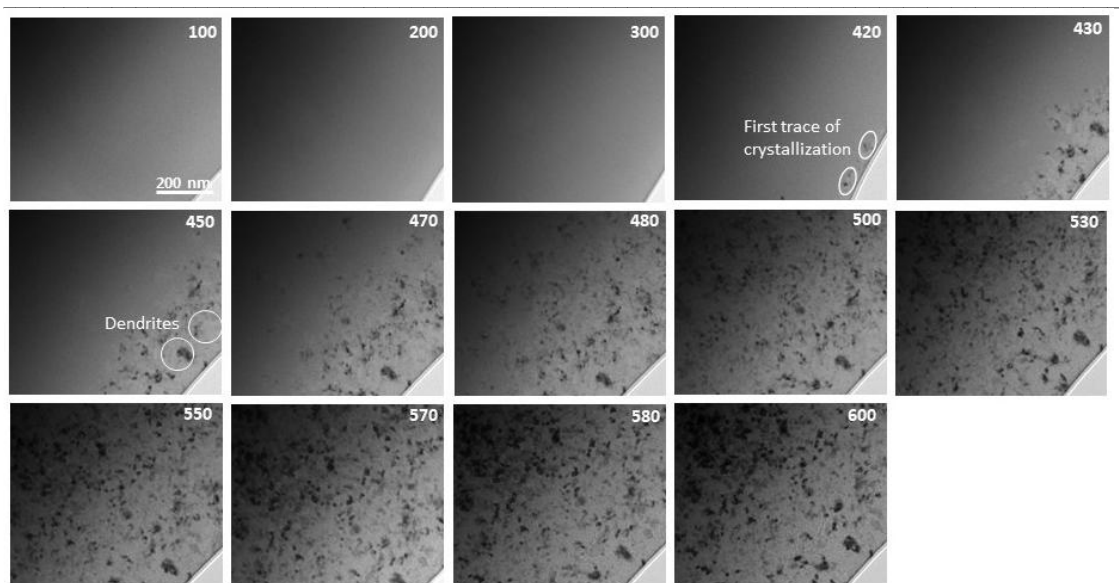
Rysunek 38 Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury dla stopów $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ o udziale Co: 0, 5, 10, 15 oraz 20 at.% oraz dla stopu $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$ w stanie po odlaniu oraz pochodna dM/dT .

5.1.2. ANALIZA PROCESU KRYSTALIZACJI W CZASIE RZECZYWISTYM Z UŻYCIEM TEM *IN-SITU*

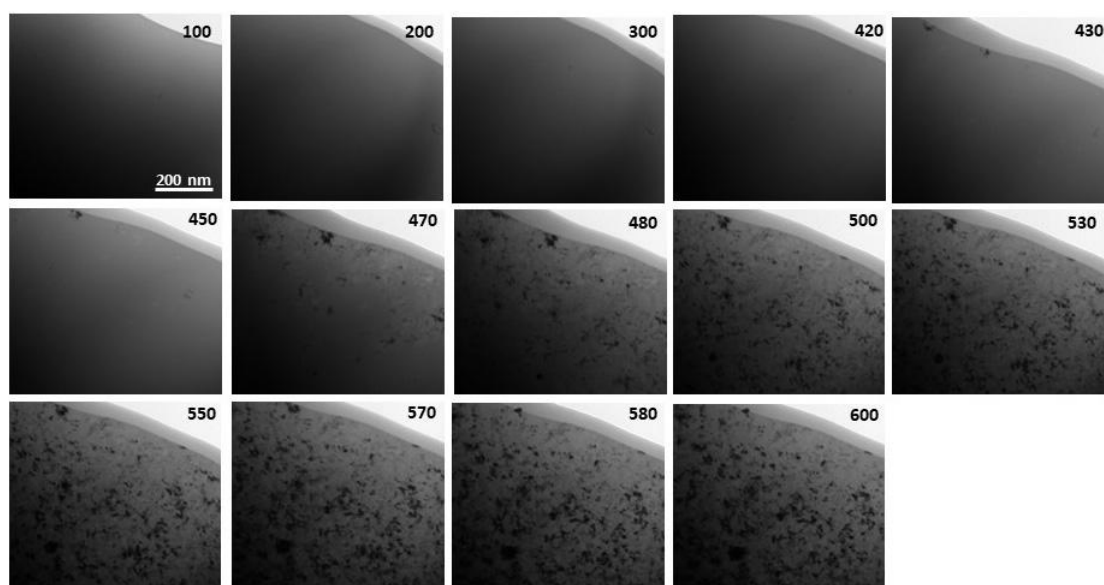
Stopy przygotowane w formie taśm poddano analizie z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej, ze względu na kluczowe znaczenie mikrostruktury w kształtowaniu właściwości magnetycznych materiałów nanokrystalicznych. Dla każdego składu objętego badaniami oceniono rozkład, wielkość oraz morfologię ziaren osadzonych w amorficznej matrycy, typowej dla miękkich materiałów magnetycznych o strukturze nanokrystalicznej. Ze względu na zróżnicowanie składu chemicznego, wynikające z obecności dodatków niobu i fosforu, wyniki przedstawiono w dwóch grupach. W pierwszej omówiono próbki zawierające Nb i P, różniące się udziałem kobaltu. W drugiej części zaprezentowano analizę próbki $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$.

Badania mikroskopowe z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) zrealizowano w trybie *in-situ* dla taśm w stanie po odlaniu o składzie $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) w celu prześledzenia zmian mikrostruktury w trakcie procesu krystalizacji. Eksperymenty przeprowadzono z zastosowaniem stolika grzewczego przy szybkości nagrzewania $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ do maksymalnej temperatury $600\text{ }^\circ\text{C}$, przy czym obszary do badań dobrano z dużą ostrożnością, eliminując wcześniej istniejące zarodki krystaliczne, co pozwoliło na śledzenie procesu krystalizacji z fazy amorficznej do nanokrystalicznej.

Rejestracja obrazów w polu jasnym (BF) umożliwiła obserwację nukleacji pierwszych krystalitów o wymiarach kilku nanometrów, a następnie ich rozrostu w kierunku pełnej krystalizacji. W początkowej fazie procesu krystalizacji pojawiają się pojedyncze zarodki krystalizacji, które z czasem przybierają dendrytyczne kształty. Temperatura początku krystalizacji była zbieżna z wynikami otrzymanymi z badań kalorymetrycznych. Zarejestrowane obrazy dla próbki $\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ zostały przedstawione na rysunku 39, natomiast obrazy próbki $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ zamieszczono na rysunku 40.



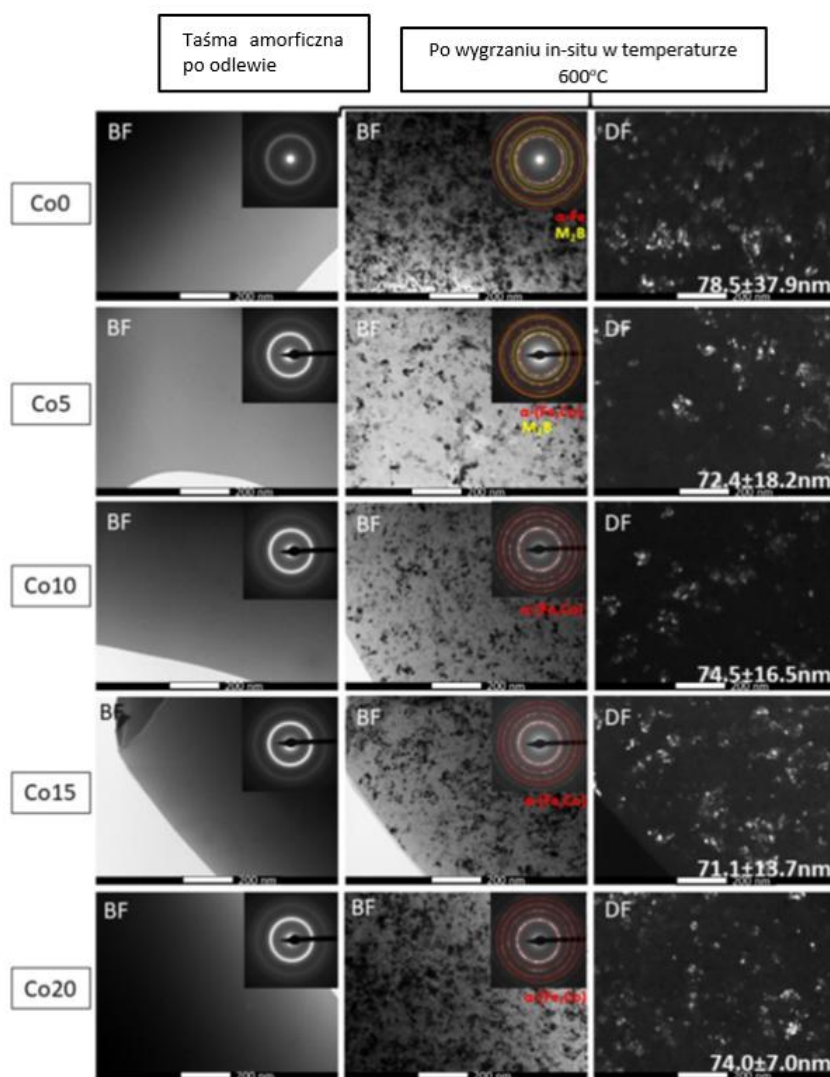
Rysunek 39 Zestawienie obrazów TEM w polu jasnym zarejestrowanych dla stopu $Fe_{84.5}Nb_5B_{8.5}P_2$ w czasie nagrzewania próbki in-situ do temperatury $600^\circ C$ [143].



Rysunek 40 Zestawienie obrazów TEM w polu jasnym zarejestrowanych dla stopu $Fe_{64.5}Co_{20}Nb_5B_{8.5}P_2$ w czasie nagrzewania próbki in-situ w zakresie temperatury od $100^\circ C$ do $600^\circ C$ [143].

Charakterystyka mikrostruktury w stanie wyjściowym wykazała obecność fazy amorficznej, co potwierdzono na podstawie obrazów TEM oraz dyfrakcji elektronowej z wybranych obszarów (SADP), w których widoczne były rozmyte prążki dyfrakcyjne – typowe dla materiałów amorficznych. Po wygrzewaniu w temperaturze $600^\circ C$ zaobserwowano całkowitą krystalizację struktury. Średnia wielkość krystalitów w zależności od udziału kobaltu „x” w stopie, wynosiły odpowiednio: $78,5 \pm 37,9$ nm

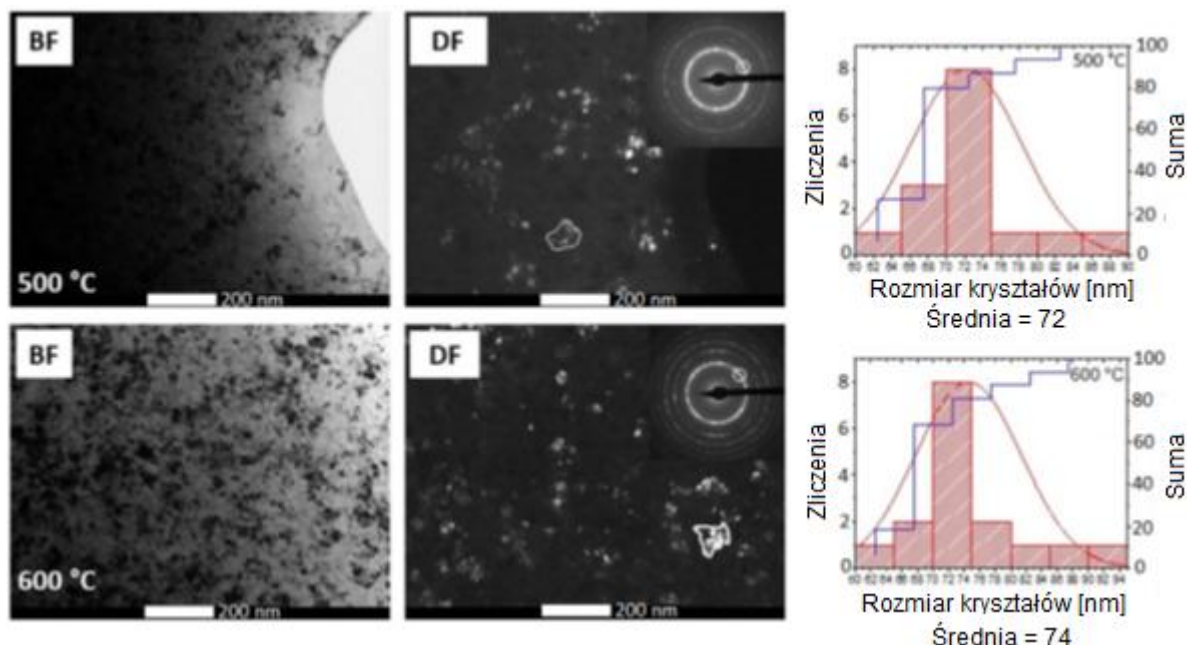
($x = 0\%$), $72,4 \pm 18,2$ nm ($x = 5\%$), $74,5 \pm 16,5$ nm ($x = 10\%$), $71,1 \pm 13,7$ nm ($x = 15\%$) oraz $74,0 \pm 7,0$ nm ($x = 20\%$). Obrazy uzyskane w polu ciemnym (DF) pozwoliły na dokładniejsze określenie wielkości krystalitów i potwierdziły ich dendrytyczną strukturę. Zebrane obrazy TEM w polu jasnym (BF), polu ciemnym (DF) wraz z uzyskanymi dla analizowanych obszarów dyfrakcjami elektronowymi i odpowiadającej im wyznaczonej wielkości krystalitów dla taśm po odlaniu oraz po obróbce cieplnej *in-situ* dla taśm $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) zostały przedstawione na rysunku 41.



Rysunek 41 Obrazy TEM w polu jasnym (BF), polu ciemnym (DF) wraz z uzyskanymi dla analizowanych obszarów dyfrakcjami elektronowymi i odpowiadającej im wyznaczonej wielkości krystalitów dla materiałów po odlaniu oraz po obróbce cieplnej *in-situ* dla taśm $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) [143].

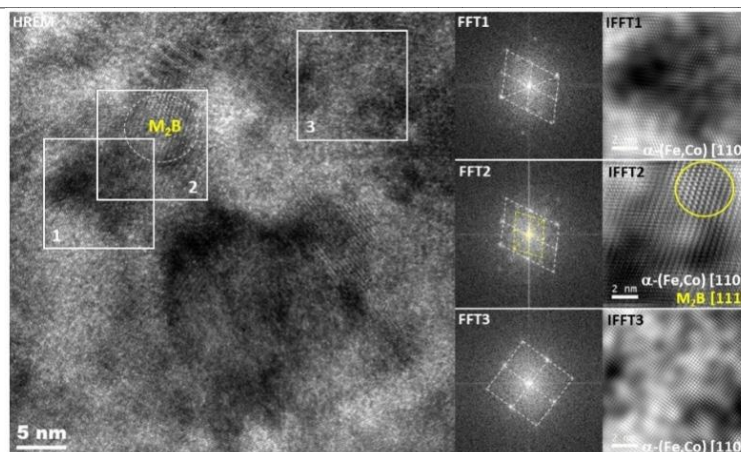
Dla wybranego stopu $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ wykonano analizę obrazów w polu ciemnym na podstawie pierścienia dyfrakcyjnego (110) pochodzącym od fazy $\alpha\text{-(Fe,Co)}$

w temperaturach 500 i 600 °C (rys. 42). Badania wykazały, że intensywny wzrost ziaren zachodzi do temperatury 500 °C, po czym wielkość krystalitów stabilizuje się. Różnice w wielkości ziaren w zakresie temperatur od 500 °C do 600 °C są niewielkie, co sugeruje, że temperatura 500 °C jest punktem granicznym dla głównego wzrostu ziaren.



Rysunek 42 Wybrane obrazy TEM w polu ciemnym (DF) i polu jasnym (BF) próbki $\text{Fe}_{64.5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ w temperaturach 500 °C i 600 °C wraz z uzyskanymi dla analizowanych obszarów dyfrakcjami elektronowymi i odpowiadającymi im rozkładami wielkości krystalitów [143].

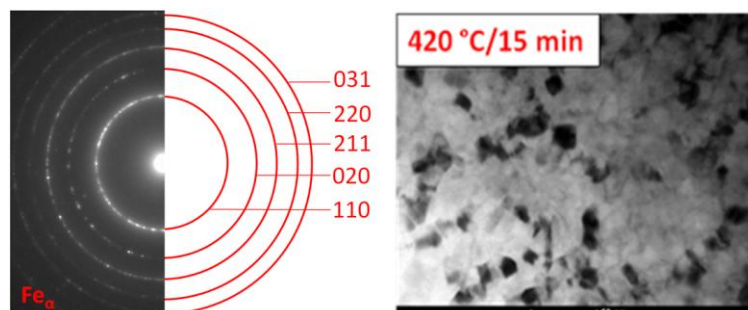
Analiza SADP wykazała obecność prążków dyfrakcyjnych odpowiadających fazie α -Fe (dla $x=0\%$) oraz α -(Fe,Co) (dla $x = 5, 10, 15, 20 \text{ at.}\%$). Dodatkowo dla stopów z 0% i 5% Co zidentyfikowano refleksy dyfrakcyjne odpowiadające fazie M_2B ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$), oznaczone na dyfrakcjach elektronowych i obrazach IFFT żółtymi okręgami (rys. 41 oraz 43). Obecność tej fazy została dodatkowo potwierdzona obrazami HREM. Faza $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ z ziarnami o wielkości od 5 do 15 nm występuje z krystalitami bcc-(Fe,Co), przy czym jej obecność związana jest z lokalnym przegrzewaniem w trakcie wygrzewania *in-situ*, wynikającym z egzotermicznego procesu krystalizacji materiału.



Rysunek 43 Obraz HRTEM wraz z obrazami otrzymanymi za pomocą szybkiej transformaty Fouriera FFT oraz odwrotnej szybkiej transformaty Fouriera IFFT wykonanej wybranych obszarach dla taśmy Fe_{79.5}Co₅Nb₅B_{8.5}P₂ [143].

Obserwacje TEM w trybie *in-situ* pozwoliły na szczegółową analizę procesu krystalizacji stopów nanokrystalicznych Fe-Co-Nb-B-P. Krystalizacja przebiegała w sposób podobny dla wszystkich próbek niezależnie od udziału Co. Dodatek Co miał niewielki wpływ na wielkość krystalitów. Główna przemiana fazowa prowadziła do utworzenia fazy bcc-(Fe,Co), natomiast śladowa obecność fazy Fe₂B obserwowana była przy najniższych udziałach Co.

Dla stopu Fe₆₇Co₂₀B₁₃ wykonano badania *in-situ* w trakcie nagrzewania próbki w temperaturach 420 °C (rys. 44) oraz 540 °C i 600 °C (rys. 45). Zarejestrowana dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru SADP jest typowa dla materiałów polikrystalicznych o bardzo drobnoziarnistej strukturze. Obserwowane refleksy pozwalają na identyfikację fazy amorficznej – rozmyty i szeroki prążek na obrazie dyfrakcyjnym wskazuje, że próbka nie uległa jeszcze pełnej krystalizacji.



Rysunek 44 Dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru wraz z indeksacją linii dyfrakcyjnych oraz obraz w polu jasnym (BF) taśmy Fe₆₇Co₂₀B₁₃ uzyskany po 15 min wygrzewania próbki w temperaturze 420 °C z szybkością nagrzewania 20 K/min.

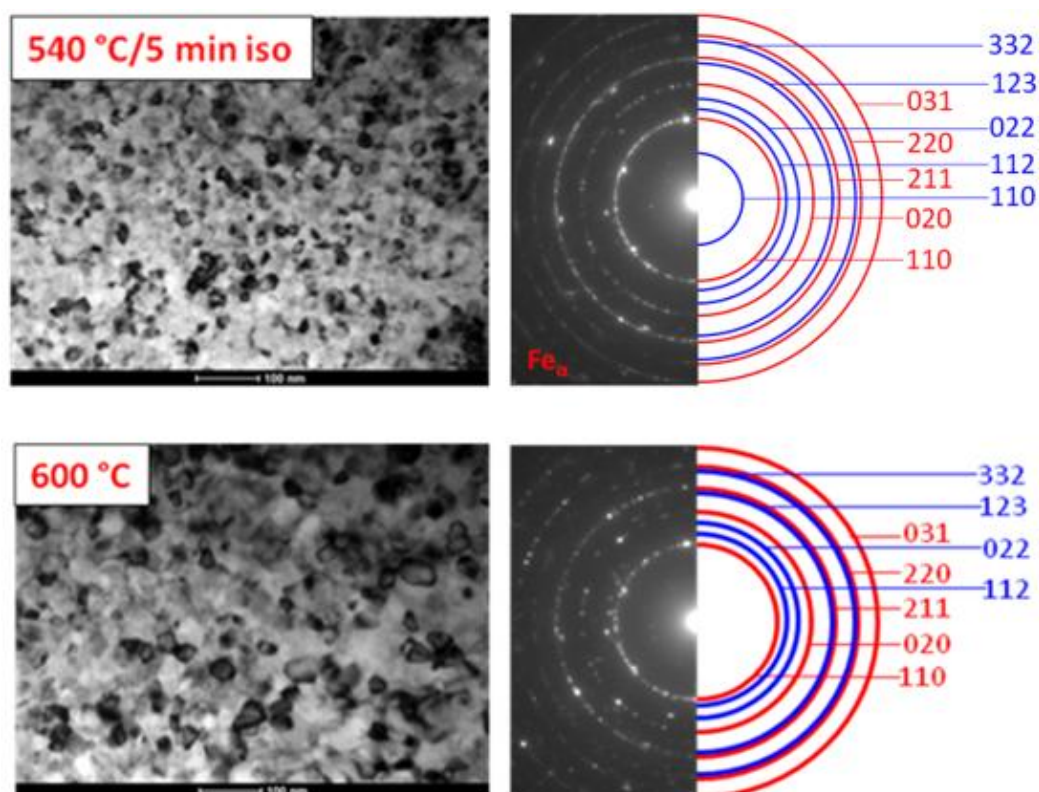
Występowanie szerokiego, częściowo rozmytego pierwszego pierścienia dyfrakcyjnego potwierdza, że w mikrostrukturze nadal występują obszary amorficzne natomiast wyraźne refleksy świadczą o małych krystalitach występujących w osnowie. Częściowe rozmycie prążka jest typowe dla uporządkowania atomowego w skali bliskiego zasięgu, charakterystycznego dla materiałów amorficznych [144, 145, 146]. Oznacza to, że proces krystalizacji dopiero się rozpoczął lub postępuje w sposób powolny i niecałkowity, co jest związane bezpośrednio z dość niską temperaturą wygrzewania. Obecność dobrze wyodrębnionych kolejnych refleksów dyfrakcyjnych (zidentyfikowanych jako odpowiadające płaszczyznom: (110), (020), (211), (220), (031)) jednoznacznie wskazuje na formowanie się nanokrystalicznych obszarów o strukturze przypominającej α -Fe (bcc) lub mieszaniny α -Fe/Fe(Co). Tabela 9 przedstawia przypisanie zidentyfikowanych pierścieni SADP do odpowiednich płaszczyzn krystalograficznych i fazy:

Tabela 9 Zebrane i zidentyfikowane płaszczyzny hkl wraz z przypisanymi fazami dla taśmy Fe₆₇Co₂₀B₁₃ po 15 min wygrzewania w temperaturze 420 °C.

Nr. refleksu	Płaszczyzna (hkl)	Faza przypisana	Charakterystyka
1	-	brak uporządkowania	Częściowe rozmycie linii dyfrakcyjnych
1	(110)	α -Fe / bcc-Fe(Co)	Najintensywniejszy refleks występuje razem z rozmyciem linii dyfrakcyjnych
2	(020)	Fe ₂ B lub α -Fe, układ bct	Rzadziej występująca faza – możliwa obecność boru
3	(221)	bcc α -Fe	Typowy dla materiałów po krystalizacji
4	(220)	bcc α -Fe	Wyraźny pierścień, drugi co do intensywności
5	(031)	Fe ₂ B	Mniej wyraźny, może pochodzić z fazy wtórnej

Proces wyżarzania w temperaturze 420 °C w czasie 15 minut doprowadził do zapoczątkowania krystalizacji, ale nie do jej pełnego zakończenia. W materiale wciąż zachowana jest frakcja amorficzna. Obecność fazy nanokrystalicznej, potwierdzona przez zidentyfikowane prążki i drobne refleksy dyfrakcji elektronowej, świadczy o wzroście krystalitów do wielkości <100 nm. Detekcja pierścienia odpowiadającego (020) oraz (031) może sugerować lokalną obecność borków żelaza (Fe₂B), której powstawanie bywa

związane z niejednorodnościami chemicznymi (np. koncentracją B w skali lokalnej) lub przegrzaniem próbki związanej z oddawaniem ciepła w trakcie pierwszego etapu krystalizacji i lokalnemu przegrzaniu próbki. Zidentyfikowany stan materiału sugeruje, że zastosowany czas i temperatura wyżarzania (420 °C, 15 min) pozwalają na obserwację początku krystalizacji, ale są niewystarczające do uzyskania w pełni skryształizowanego materiału oraz nie pozwalają na pełną kontrolę procesu krystalizacji. Badanie otwiera możliwość sterowania mikrostrukturą w wyniku zmiany czasu wygrzewania lub temperatury – pozwalając na optymalizację wielkości ziaren.



Rysunek 45 Obrazy TEM struktury oraz dyfrakcja elektronowa wraz z indeksacją linii dyfrakcyjnych oraz obraz w polu jasnym (BF) próbki $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ uzyskany po 5 min wygrzewania próbki w temperaturze 540 °C z szybkością nagrzewania 20 K/min oraz w 600°C.

Po zwiększeniu temperatury do 540°C, obraz TEM wykonany w polu jasnym mikroskopii transmisyjnej (BF) ujawnił obecność drobnoziarnistej struktury materiału z wyraźnymi granicami ziaren, typowymi dla mikrostruktur nanokrystalicznych. Na podstawie pomiarów odległości międzypłaszczyznowych (d) dokonano indeksacji dwóch faz obecnych w materiale. Zebrane wyniki przedstawiono w tabeli 10.

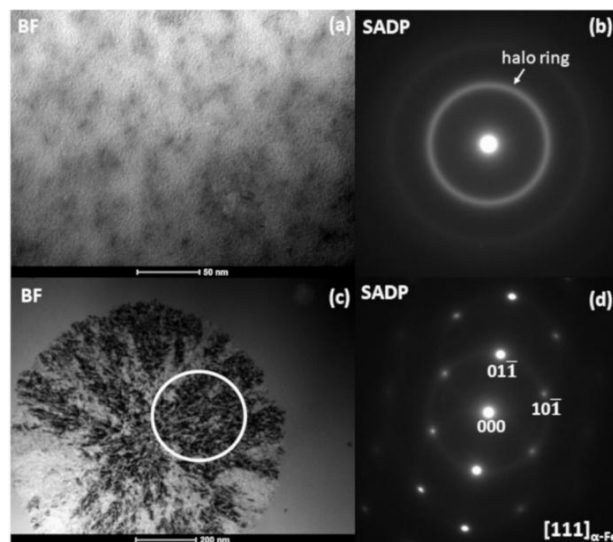
Tabela 10 Zebrane płaszczyzny hkl wraz ze zmierzonymi odległościami międzypłaszczyznowymi dla zidentyfikowanych faz, dla próbki Fe₆₇Co₂₀B₁₃ uzyskany w czasie 5 min wygrzewania w temperaturze 540 °C.

Indeksowane płaszczyzny	Eksperymentalne d (Å)	Teoretyczne d (Å)	Różnica (%)
Faza α-Fe (struktura bcc, grupa Im-3m)			
(110)	2,03	2,027	0,15
(020)	1,40	1,433	2,30
(211)	1,14	1,170	2,56
(220)	1,02	1,013	0,69
(031)	0,91	0,906	0,44
Faza Fe₂B (struktura tetragonalna, grupa I4/mcm)			
(110)	3,61	3,613	0,08
(112)	1,82	1,831	0,60
(022)	1,63	1,634	0,24
(123)	1,20	1,204	0,33
(332)	1,05	1,048	0,19

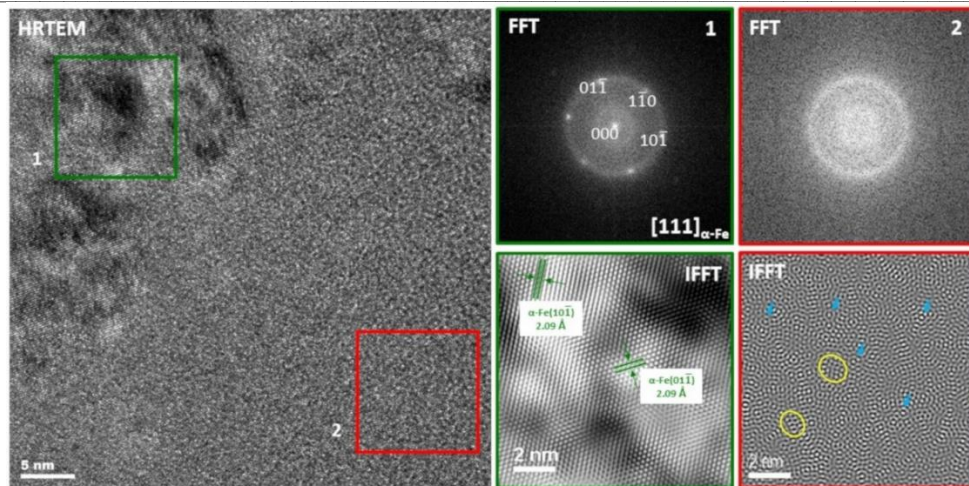
Występowanie charakterystycznych pierścieni dyfrakcyjnych, których położenie z dużą dokładnością odpowiada odległościom międzypłaszczyznowym dla fazy bcc-Fe (α -Fe), jednoznacznie potwierdza dominujący udział nanokrystalicznej fazy Fe/(Fe,Co). Niewielkie odchylenia (do około 2,5%) mieszczą się w granicach błędu pomiarowego i mogą wynikać z lokalnych naprężeń lub drobnych zmian parametrów sieci krystalicznej. Analiza pierścieni dyfrakcyjnych odpowiadających fazie Fe₂B wskazuje na obecność borków żelaza w badanym materiale. Ze względu na ich słabą widoczność na obrazie pola jasnego (BF), można przypuszczać, że są to wtórne fazy, powstałe lokalnie - w wyniku przegrzania niektórych obszarów próbki. Występowanie fazy α -Fe(Co) jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami procesu krystalizacji. Natomiast powstawanie borków żelaza Fe₂B ma istotne znaczenie z punktu widzenia właściwości magnetycznych, ponieważ faza ta jako magnetycznie twarda, przyczynia się do zwiększenia pola koercji. Jej pojawienie się może również świadczyć o lokalnych różnicach składu chemicznego lub nierównomiernym przebiegu nagrzewania próbki.

Rysunek 46 przedstawia obrazy w polu jasnym (BF) oraz odpowiadające im dyfrakcje elektronowe z wybranego obszaru, zarejestrowane dla różnych fragmentów taśmy Fe₆₇Co₂₀B₁₃ w stanie po odlaniu. Oprócz fazy amorficznej (rys. 46a, b),

charakteryzującej się obecnością rozmytego prążka dyfrakcyjnego (zaznaczonego białą strzałką), zaobserwowano również wstępne formowanie się obszarów nanokrystalicznych (rys. 46c, d). Refleksy SADP zostały zindeksowane zgodnie ze strukturą krystaliczną bcc α -(Fe,Co). Szacunkowa wielkość obszarów krystalicznych mieści się w przedziale od 100 do 200 nm. Rysunek 47 przedstawia obrazy wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) wraz z odpowiadającymi im obrazami szybkiej transformaty Fouriera (FFT) oraz odwrotnej transformaty Fouriera (IFFT), wykonanymi dla obszaru krystalicznego (1) i obszaru amorficznego (2), zaznaczonych kwadratami (odpowiednio zielonym i czerwonym). Widmo FFT uzyskane z obszaru oznaczonego jako 1 można jednoznacznie zindeksować według struktury α -(Fe,Co), co potwierdza zgodność z wynikami SADP. Dodatkowo obserwowane pasma sieciowe odpowiadają płaszczyznom (110) fazy bcc α -(Fe,Co). W obszarze oznaczonym jako 2 zaobserwowano lokalnie uporządkowane obszary atomowe o wielkości rzędu 1–2 nm, określane jako „nanokrystaliczne klastry”, które są losowo rozmieszczone w amorficznej osnowie (zaznaczonej żółtymi „owalami”). Zidentyfikowano również kontrasty o strukturze przypominającej warstwowe „łuski cebuli”, zaznaczone niebieskimi strzałkami [147].



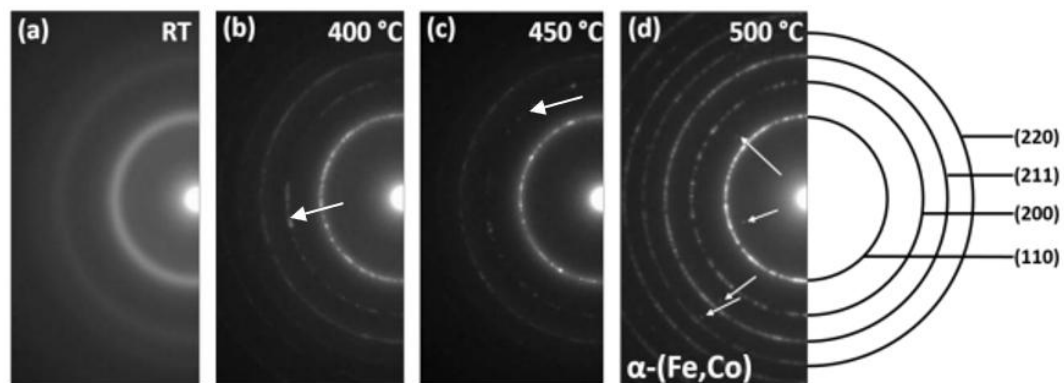
Rysunek 46 Obrazy TEM w polu jasnym (BF) (a), (c) oraz dyfrakcje elektronowe (SADP) (b), (d) dla wybranych obszarów dla odlanej taśmy $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$ [148].



Rysunek 47 Wysokorozdzielczy obraz HRTEM wraz z szybką transformatą Fouriera (FFT) oraz odwrotną transformatą Fouriera (IFFT) dla zaobserwowanego obszaru krystalicznego (1) oraz amorficznego (2) w próbce Fe₆₇Co₂₀B₁₃ [148].

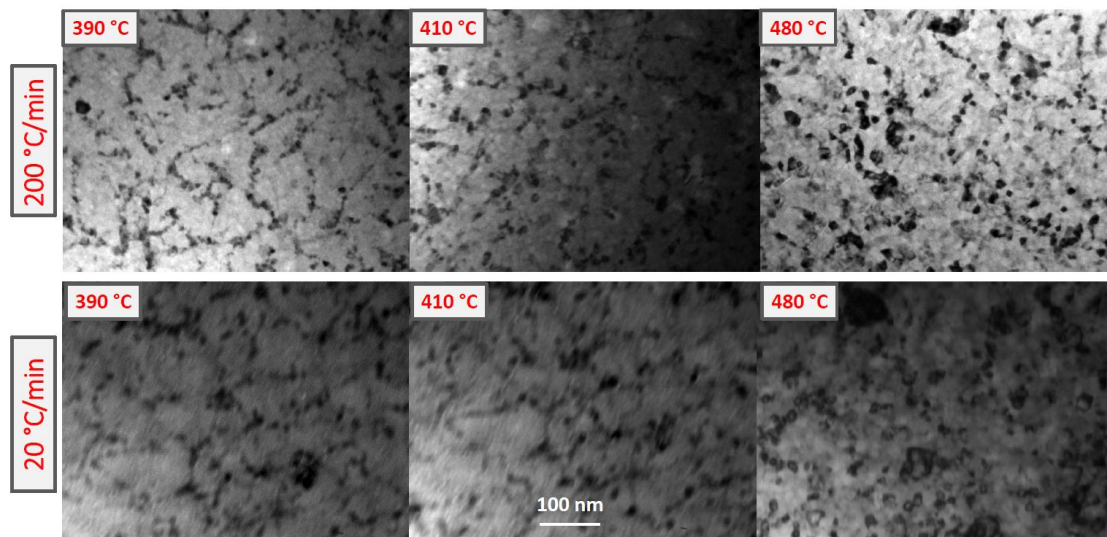
Dla próbki Fe₆₇Co₂₀B₁₃ badania *in-situ* w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) przeprowadzono dla dwóch szybkości grzania: 20 °C/min oraz 200 °C/min, w celu porównania i odtworzenia przybliżonych warunków wygrzewania. Podczas eksperymentu *in-situ* z zastosowaniem szybkości grzania 200 °C/min zaobserwowano ewolucję mikrostruktury (rys. 48a). W temperaturze 375 °C, zgodnie z wynikami analizy DSC, pojawiły się zarodki krystalizacji, którym towarzyszył rozrost dendrytów w temperaturze 430 °C. Zjawisko to zostało również opisane w pracy [149] dla stopów Fe_{85-x}Co_xB₁₅ (12 < x < 25 at.%). Identyfikacja zarodków krystalicznych w temperaturze 430 °C została powiązana z separacją fazową zachodzącą w matrycy amorficznej. W konsekwencji powstała dendrytyczna struktura α-(Fe,Co), przy czym większa część objętości próbki pozostała w stanie amorficznym. Znaczące różnice zaobserwowano także w dyfrakcjach elektronowych (SADP) wraz ze zwiększeniem temperatury (rys. 48a-d). Dyfrakcja elektronowa zarejestrowana w temperaturze pokojowej wykazywała dwa rozmyte prążki dyfrakcyjne, odpowiadające najbardziej intensywnym refleksom żelaza α, tj. (111) oraz (211). Na dyfraktogramach elektronowych zarejestrowanych po wygrzewaniu w temperaturach 400 °C i 450 °C na pierwszym prążku dyfrakcyjnym pojawiły się rozmyte refleksy dyfrakcyjne, a dodatkowy prążek dyfrakcyjny pojawił się pomiędzy pierwszym a drugim prążkiem halo amorficznego (zaznaczone strzałkami na rysunku 48b i 48c). W temperaturze 500 °C wszystkie prążki dyfrakcyjne były wyraźnie rozwinięte i odpowiadały z dużą dokładnością płaszczyznom krystalograficznym fazy α-(Fe,Co). Ponadto

zaobserwowano pojedyncze refleksy, charakterystyczne dla fazy Fe_2B , zaznaczone strzałkami na rys. 48d.



Rysunek 48 Dyfrakcje elektronowe uzyskane w różnych temperaturach dla próbki $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ wygrzewanej metodą in-situ z szybkością nagrzewania 200 °C/min [148].

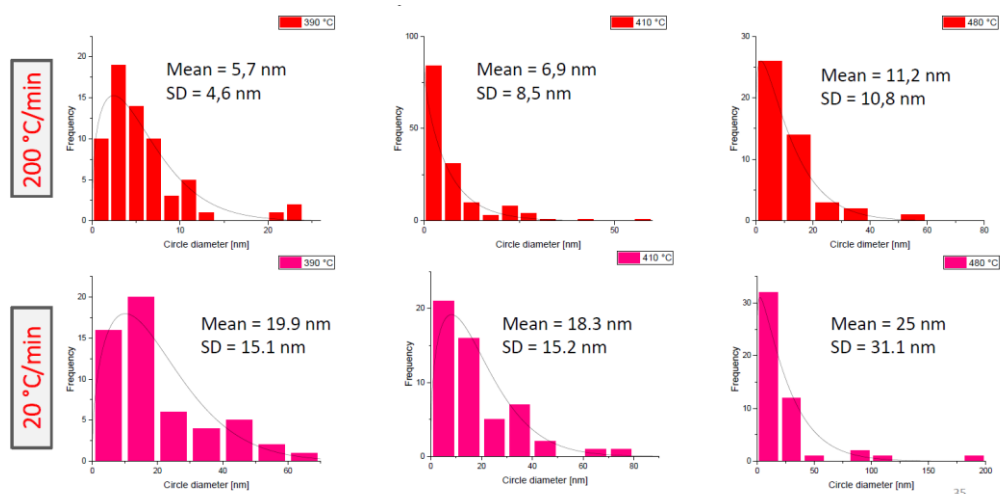
Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że w obu przypadkach (tj. z szybkościami nagrzewania: 20 °C/min oraz 200 °C/min) przebieg krystalizacji jest podobny i obejmuje nukleację oraz dendrytyczny wzrost krystalitów (rys. 49). Jednakże przy szybkości nagrzewania 20 °C/min , wielkości krystalitów są trzykrotnie większe niż w przypadku nagrzewania z szybkością 200 °C/min dla tych samych temperatur pomiarowych.



Rysunek 49 Obrazy TEM zarejestrowane dla taśmy $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ przy różnych szybkościach nagrzewania [148].

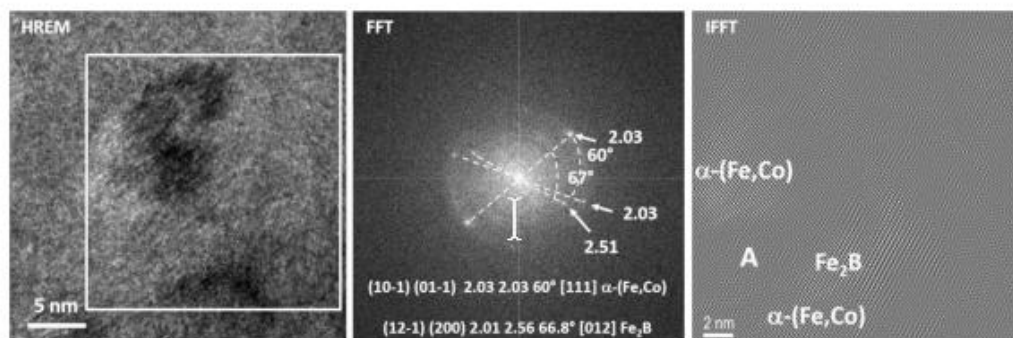
Analiza histogramów (rys. 50) wskazuje, że przy niższej szybkości grzania występuje bimodalny rozkład wielkości krystalitów w całym zakresie temperatur,

natomiast dla wyższej szybkości, w temperaturach 410 °C i 480 °C, obserwuje się jednorodny, unimodalny rozkład typu normalnego.



Rysunek 50 Histogramy rozkładu wielkości kryształitów w funkcji szybkości grzania taśmy (20 °C/min oraz 200 °C/min) w temperaturach 390 °C, 410 °C, 480 °C dla stopu $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$ [148].

Rysunek 51 przedstawia obraz HRTEM wraz zaznaczonym obszarem analizy FFT i IFFT dla próbki nagrzanej *in-situ* do temperatury 500 °C z szybkością 200 °C/min. Na obrazie FFT z obszaru zaznaczonego ramką widoczne są refleksy odpowiadające odległościom międzyplaszczynowym 2,51 Å i 2,03 Å, jak również prążki związane z fazą amorficzną. Na podstawie pomiaru kątów potwierdzono występowanie faz α -(Fe,Co) oraz $(Fe,Co)_2B$, odpowiednio w kierunkach strefowych [111] i [012]. Obraz IFFT przedstawia dwa obszary odpowiadające tym fazom, oddzielone fazą amorficzną „A” (prawa część rysunku 51).



Rysunek 51 Obrazy HREM, FFT i IFFT próbki $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$ nagrzanej do temperatury 500 °C z szybkością nagrzewania 200 °C/min [148].

Wyniki analizy dyfrakcji elektronowej SADP pozwoliły na obserwację obróbki cieplnej krok po kroku. Krystalizacja prowadząca do formowania fazy α -Fe jako fazy głównej, jest kluczowa dla osiągnięcia pożądanych w ramach pracy właściwości magnetycznych (wysoka indukcja nasycenia, niskie pole koercji). Dodatkowe występowanie borków żelaza (Fe_2B) w obydwu temperaturach, sugeruje, że parametry nagrzewania do docelowej temperatury z szybkością 20 °C/min oraz 200 °C/min są niewystarczającą metodą do otrzymywania wysokiej jakości taśmy $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$. Obserwacje *in-situ* w mikroskopie TEM pozwoliły na bezpośrednią obserwację procesu zarodkowania i wzrostu krystalitów. Wykazano, że główną fazą powstającą podczas wygrzewania jest faza bcc-(Fe,Co), a średnia wielkość krystalitów po pełnej krystalizacji mieści się w przedziale od 70 do 80 nm. Dla temperatur powyżej 500 °C wzrost krystalitów ulegał zahamowaniu, co wskazuje na istnienie naturalnej bariery termodynamicznej. Jednocześnie zidentyfikowano obecność fazy (Fe,Co)-B w stopach o niskim udziale Co, co jest niepożądane z punktu widzenia właściwości magnetycznych. Powstawanie tej fazy sugeruje lokalne przegrzewanie próbki lub nadmierną segregację boru i może być minimalizowane poprzez precyzyjną kontrolę szybkości nagrzewania oraz składu chemicznego.

5.2. BADANIE WPŁYWU WARUNKÓW OBRÓBKIE CIEPLNEJ ORAZ UDZIAŁU CO NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE

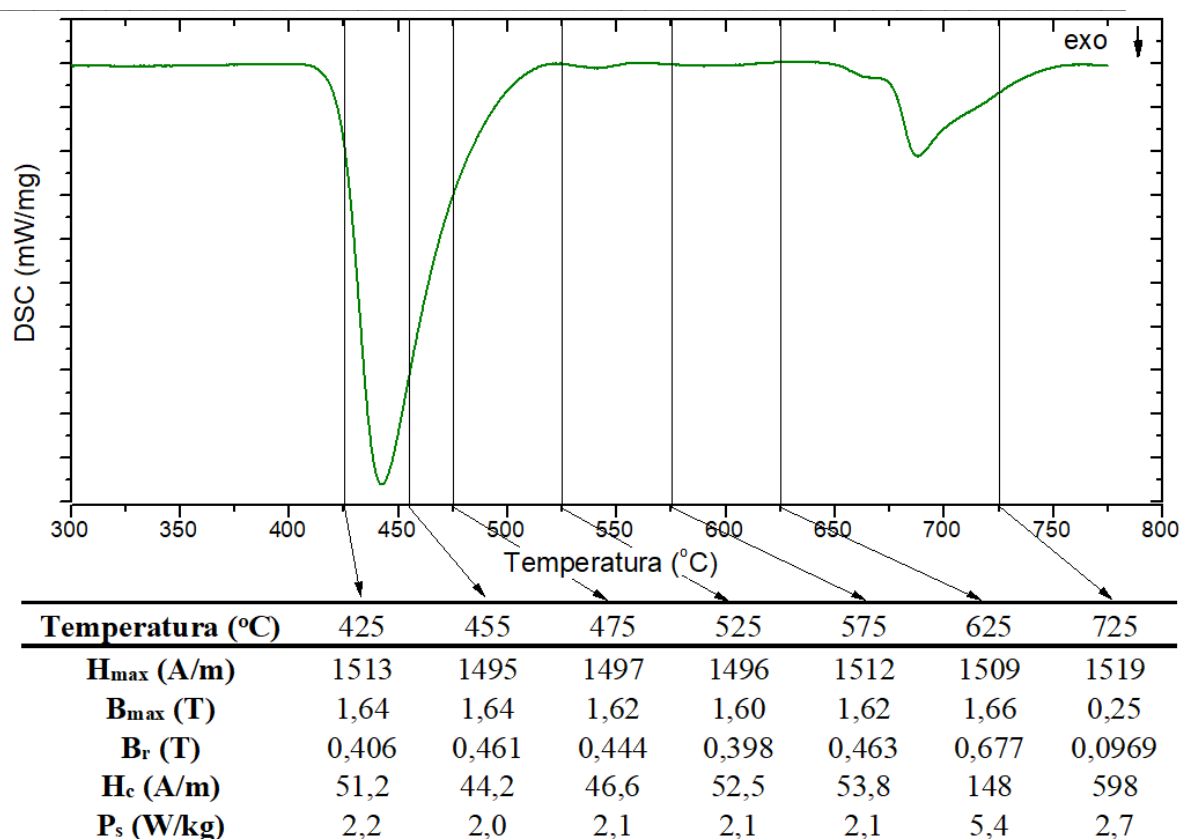
W kontekście analizy właściwości magnetycznych materiałów magnetycznie miękkich, zasadne jest osobne rozpatrywanie stopów typu $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.% oraz $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, ze względu na istotne różnice w stosowanych procesach obróbki cieplnej. Stopy $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) zawierające dodatki Nb i P, poddawane są klasycznemu wygrzewaniu z szybkością nagrzewania rzędu 10-20°C/min w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Tego typu warunki sprzyjają kontrolowanej krystalizacji i prowadzą do powstania nanokrystalicznej mikrostruktury odpowiedzialnej za korzystne właściwości magnetyczne. Natomiast stop $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, pozbawiony stabilizatorów fazy, wymaga zastosowania ultraszybkiego wyżarzania (URA – Ultra-Rapid Annealing) z szybkością nagrzewania rzędu 100 °C/s. Tak dynamiczny proces ogranicza niekontrolowany wzrost ziaren, pozwalając na zachowanie częściowo amorficznej struktury przy jednoczesnej poprawie własności magnetycznych. Odmienny charakter obróbki cieplnej w obu

przypadkach uzasadnia odrębną analizę osiąganych parametrów, takich jak przenikalność magnetyczna, straty mocy czy indukcja nasycenia.

5.2.1. WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE RDZENI $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ PO OBRÓBCE CIEPLNEJ I CIEPLNO-MAGNETYCZNEJ

Warunki prowadzenia obróbki cieplnej zostały zoptymalizowane na podstawie wyników badań kinetyki krystalizacji oraz pomiarów termomagnetycznych serii stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) w postaci rdzeni wykonanych z taśmy odlanej metodą melt-spinning. Rdzenie toroidalne wygrzewano w różnych temperaturach z zakresu 425–725 °C w czasie 20 minut w piecu próżniowym (5×10^{-4} mbar).

Na rysunku 52 przedstawiono wpływ temperatury obróbki cieplnej na właściwości magnetyczne stopu $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%), dla którego pętle histerezy zostały zmierzone przy częstotliwości 50 Hz i polu magnetycznym 1500 A/m. Na podstawie otrzymanych wyników zauważono, że w zakresie temperatur obróbki od 425 do 575 °C wszystkie właściwości magnetyczne są na podobnym poziomie. Dopiero dla temperatury obróbki cieplnej wynoszącej 625 °C, zbliżonej do początku drugiego etapu krystalizacji, obserwuje się gwałtowne zwiększenie wartości pola koercji oraz strat mocy w rdzeniu, co wskazuje, że w stopie $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ następuje intensyfikacja wydzielania borków żelaza i materiał staje się magnetycznie „twardszy”. Warto również zaznaczyć, że w stosunkowo szerokim zakresie temperatur wygrzewania (do 575 °C), niska wartość pola koercji (H_c) koreluje z wielkością ziaren (72–74 nm) obserwowaną na obrazach w polu ciemnym (DF) zarejestrowanych podczas eksperymentu TEM *in-situ*.



Rysunek 52 Krzywa DSC dla stopu Fe_{64.5}Co₂₀Nb₅B_{8.5}P₂ zarejestrowana dla szybkości grzania 20°C/min wraz z tabelą prezentującą właściwości magnetyczne wykonanych rdzeni wygrzewanych w zaznaczonych temperaturach.

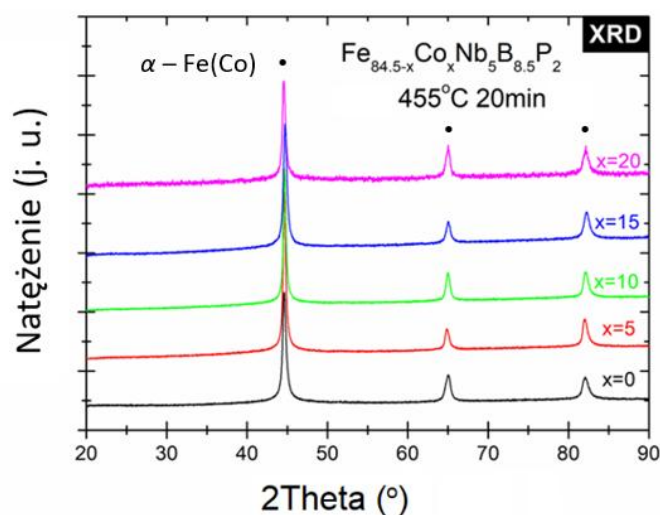
Dla wszystkich stopów zaobserwowano charakterystyczne minimum pola koercji (H_c), które występowało w okolicach 455 °C, niezależnie od udziału kobaltu (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%). Właściwości magnetyczne dla każdego ze stopów o różnym udziale Co zostały zebrane w tabeli 11. W przypadku stopów z serii Fe_{84.5-x}Co_xNb₅B_{8.5}P₂ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) stwierdzono zachowanie analogiczne do obserwowanego dla stopów Fe_{73.5-x}Co_xCu₁Nb₃Si_{13.5}B₉, w zakresie $x = 30-58,8$ at.% [150, 151], w których zasadniczą rolę w zwiększeniu pola koercji odgrywa anizotropia magnetokrystaliczna. Wynika to z faktu, że wielkość ziaren pozostaje niemal stała i wynosi 8–9 nm w przypadku stopów FINEMET modyfikowanych Co oraz około 70 nm dla stopów typu Pyroperm – natomiast wartość magnetostrykcji nasycenia stopniowo zmniejsza się wraz ze zwiększeniem udziału Co. Przy wyższym udziale kobaltu w stopach Fe_{84.5-x}Co_xNb₅B_{8.5}P₂ ($x = 40$ i 60 at.%) obserwowany zmniejszenie wartości pola koercji w stosunku do stopu z 20 at.% Co wynika również z obniżonej anizotropii magnetokrystalicznej [152].

Tabela 11 Właściwości magnetyczne dla serii stopów $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%).

	C00	C05	C010	C015	C020
H_{max} (A/m)	1497	1496	1509	1515	1495
B_{max} (T)	1,62	1,66	1,70	1,68	1,64
B_r (T)	0,444	0,556	0,622	0,646	0,461
H_c (A/m)	31,1	31,0	28,4	31,9	44,2
P_s (W/kg)	1,4	1,2	1,4	1,4	2,0

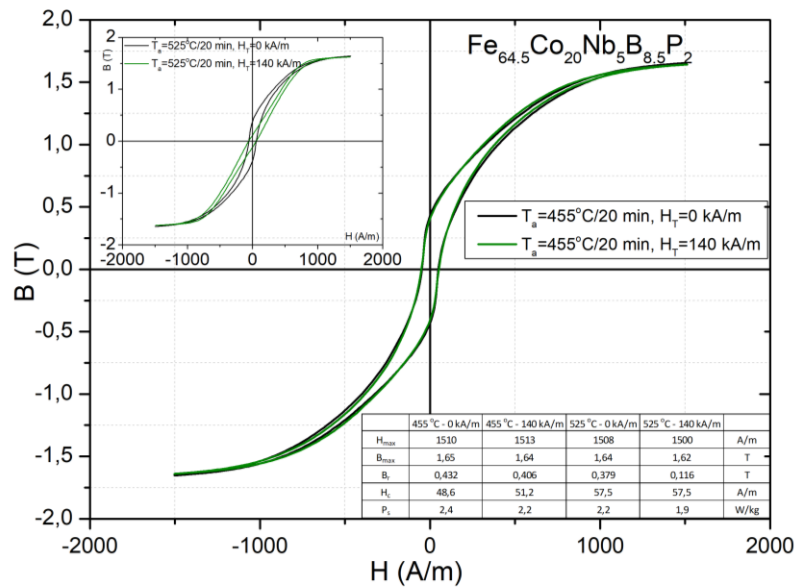
Z punktu widzenia zastosowań praktycznych, badane rdzenie nanokrystaliczne $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) muszą charakteryzować się wysoką indukcją nasycenia na poziomie 1,7 T oraz płaską pętlą histerezy, co zapewnia możliwość pracy w warunkach chwilowych przeciążeń. W takich sytuacjach maksymalna moc osiągnięta przez urządzenie przez krótki czas przekracza moc znamionową. W celu uzyskania płaskiej pętli histerezy przy zachowaniu efektywnej przenikalności poniżej 10 000, konieczne było przeprowadzenie wygrzewania w obecności poprzecznego pola magnetycznego. Rysunek 54 przedstawia wpływ obecności przyłożonego pola magnetycznego podczas obróbki cieplnej rdzeni wykonanych ze stopu $Fe_{64,5}Co_{20}Nb_5B_{8,5}P_2$ w optymalnej temperaturze, wyznaczonej w celu minimalizacji strat mocy. Obecność poprzecznego pola magnetycznego w warunkach optymalnych nie wpływa istotnie na kształt pętli histerezy. Wstawka w rysunku 54 przedstawia pętle histerezy uzyskane dla stopu $Fe_{64,5}Co_{20}Nb_5B_{8,5}P_2$ po podniesieniu temperatury wygrzewania o 70°C. Główne parametry pętli histerezy uzyskane w temperaturach 455 °C i 525 °C zestawiono w tabeli na rysunku 54. Dla rdzenia poddanego wygrzewaniu w 525 °C w polu magnetycznym, wartość remanencji (B_r) była niższa o 65–75% w porównaniu do pozostałych próbek. Podobny efekt został zaobserwowany w przypadku prowadzenia obróbek cieplnych w wysokich polach magnetycznych w stopach $Fe_{36}Co_{36}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$ [153] oraz w stopach $Fe_{81}Si_{17}B_{12}$ i $Fe_{73,5}Cu_{11}Nb_3Si_{13,5}B_9$ [154] (FINEMET). W temperaturach od 450 do 500 °C zachodzi pierwszy etap krystalizacji – wydzielanie ziaren fazy α -Fe(Si) o bardzo małych wielkościach (około od 10 do 15 nm) wciąż otoczonych przez amorficzną osnowę. W tej temperaturze (455 °C) mikrostruktura stabilizuje się tak, że ziarna są drobne i jednorodne (rys. 53), a pole magnetyczne obecne

w trakcie obróbki nie ma istotnego wpływu na przebieg wydzielania, bo dominuje kinetyka dyfuzji i zarodkowania, a materiał zachowuje niską wartość pola koercji. W temperaturze 525 °C następuje wzrost objętościowej frakcji fazy krystalicznej α -(Fe,Co), α -Fe(Si) w przytoczonych publikacjach [153, 154]) oraz dalsza redukcja osnowy amorficznej. Większy udział fazy krystalicznej sprawia, że mikrostruktura staje się bardziej „wrażliwa” na obecność zewnętrznego pola magnetycznego, co wpływa na orientację domen magnetycznych a w konsekwencji – na zmianę kształtu pętli histerezy i obserwowane obniżenie wartości B_r . Przy 455 °C materiał znajduje się na optymalnym etapie nanokrystalizacji (rys. 53), ziarna są drobne, jednorodne i losowo rozmieszczone, zewnętrzne pole nie wpływa istotnie ani na kinetykę, ani na rozkład orientacji ziaren – dlatego „brak efektu” w pomiarach.

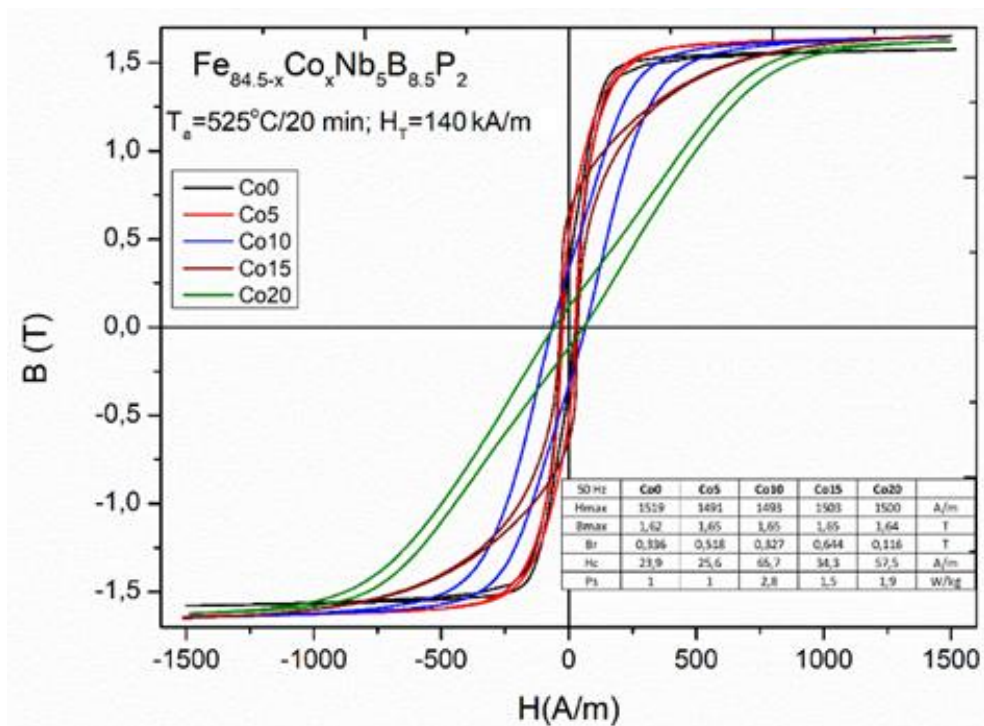


Rysunek 53 Zestawienie dyfraktogramów rentgenowskich dla taśm ze stopów $Fe_{84.5-x}Co_xNb_5B_{8.5}P_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) po obróbce cieplnej w temperaturze 455°C w czasie 20 min

Rysunek 55 przedstawia pętle histerezy dla badanych stopów, wygrzewanych w obecności poprzecznego pola magnetycznego $H_T = 140,3$ kA/m, w temperaturze $T_a = 525$ °C w czasie 20 minut.



Rysunek 54 Pętle histerezy magnetycznej dla stopu $Fe_{64,5}Co_{20}Nb_5B_{8,5}P_2$ wygrzewanie w temperaturze 455 °C w polu magnetycznym 140 kA/m i bez pola magnetycznego oraz na wstawce próbki wygrzewane w temperaturze 525°C i tych samych wartościach pola magnetycznego.



Rysunek 55 Pętle histerezy magnetycznej dla stopów $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) wygrzewanie w temperaturze 525°C w polu magnetycznym 140 kA/m

Z pomiarów pętli histerezy uzyskanych dla próbek po obróbce termomagnetycznej w zewnętrznym polu magnetycznym, wyznaczone zostały rozkłady poprzecznego pola

anizotropii jako iloczyn wartości $-H$ i drugiej pochodnej krzywej magnesowania (od wartości maksymalnej do punktu remanencji):

$$P(H_k) = -H(d^2m/dH^2) \quad (3.18)$$

gdzie:

- $P(H_k)$ – rozkłady poprzecznego pola anizotropii;
- H – natężenie pola magnetycznego;
- $m = B/B_s$.

Wartość indukowanej anizotropii magnetycznej K_u została wyliczona z wykorzystaniem równania Wolfharta-Stonera:

$$H_k = \frac{2K_u}{\mu_0 \cdot M_s} \quad (3.19)$$

W tabeli 12 zestawiono wartości indukowanej anizotropii magnetycznej wraz z wartością indukcji nasycenia oraz wartością pola obecnego w czasie obróbki oraz pola anizotropii dla stopów z grupy $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%).

Tabela 12 Zestawienie uzyskanych wartości pola anizotropii H_k oraz indukowanej anizotropii magnetycznej K_u próbek $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) [143].

Skład [at. %]	Temperatura wygrzewania T_a [°C]	Wartość pola magnetycznego w czasie obróbki	Pole anizotropii	Indukowana anizotropia magnetyczna
		H_T [kA/m]	H_k [A/m]	K_u [J/m ³]
$Fe_{64,5}Co_{20}Nb_5B_{8,5}P_2$	525	140	750	637
		125	650	552
		109,8	647	549
		94,5	638	542
$Fe_{69,5}Co_{15}Nb_5B_{8,5}P_2$	525	140,3	464	394
		125	429	364
		109,8	380	323
		94,5	367	311

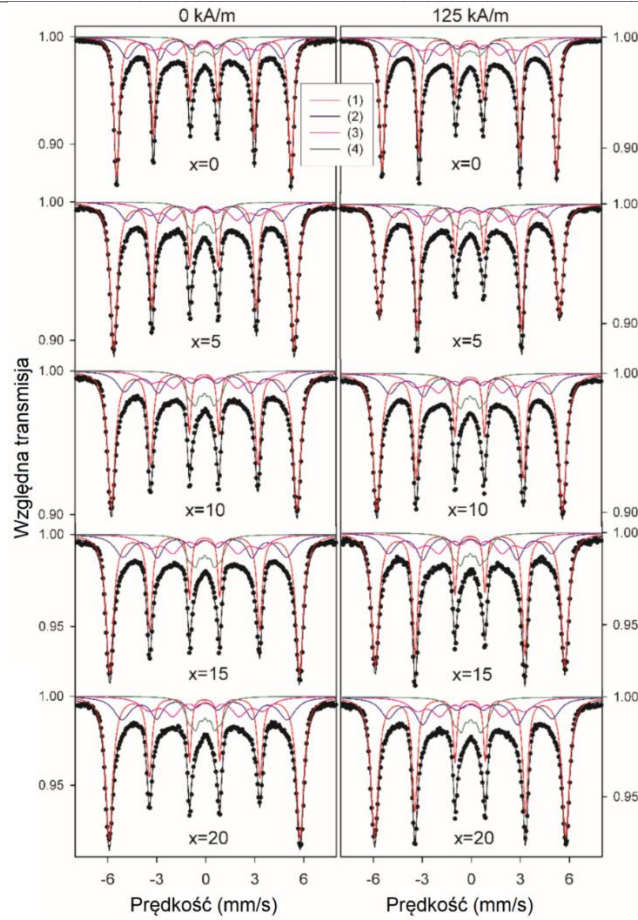
Fe _{74,5} Co ₁₀ Nb ₅ B _{8,5} P ₂ 525	140,3	238	202
	125	228	193
	109,8	226	192
	94,5	226	192
Fe _{79,5} Co ₅ Nb ₅ B _{8,5} P ₂ 525	140,3	190	169
	125	180	151
	109,8	140	117
	94,5	130	109
Fe _{84,5} Nb ₅ B _{8,5} P ₂ 525	140,3	37	30
	125	35	28
	109,8	30	24
	94,5	28	23

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 12 stwierdzono istotny zwiększenie wartości indukowanej anizotropii magnetycznej od 30 J/m³ (dla rdzenia wykonanego z taśmy Fe_{84,5}Nb₅B_{8,5}P₂) do 637 J/m³ (dla rdzenia wykonanego z taśmy Fe_{64,5}Co₂₀Nb₅B_{8,5}P₂) wraz ze zwiększeniem udziału kobaltu w stopie. Wartość ta dotyczy materiału wygrzewanego w temperaturze $T_a = 525^\circ\text{C}/20\text{ min}$ w obecności poprzecznego pola magnetycznego o natężeniu 140 kA/m. Indukowana poprzeczna anizotropia magnetyczna powstaje głównie w fazie krystalicznej i wynika ze zwiększonego uporządkowania atomów, spowodowanego tworzeniem par atomów o takiej orientacji, która zapewnia najbardziej korzystne ustawienie ich momentów magnetycznych względem kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Świadczą o tym dwa fakty. Po pierwsze, anizotropia jest indukowana podczas nagrzewania w temperaturze znacznie wyższej od temperatury Curie osnowy amorficznej (por. rys. 38). Po drugie, obserwuje się istnienie ścisłej korelacji, analogicznej do tej występującej w stopach FINEMET modyfikowanych kobaltem. Wartość stałej anizotropii magnetycznej zależy przede wszystkim od udziału fazy krystalicznej w stopie [155]. W stopach typu Pyroperm [151]

o wyższym udziale kobaltu obserwuje się wyraźne i stopniowe obniżenie wartości remanencji w stosunku do stopów bez dodatku Co. Uwzględniając jednocześnie obniżenie pola koercji, prowadzi to do zmniejszenia strat mocy w rdzeniu, sięgającego ponad 50% dla rdzenia wykonanego ze stopu o najwyższym udziale kobaltu.

5.2.2. ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO I ORIENTACJI SPINÓW ATOMÓW ŻELAZA Z WYKORZYSTANIEM SPEKTROSKOPII MÖSSBAUEROWSKIEJ

Wpływ zmiennego udziału kobaltu oraz obecności zewnętrznego pola magnetycznego, na skład fazowy i orientację spinów atomów żelaza był badany dla serii stopów nanokrystalicznych o składzie $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, gdzie $x = 0, 5, 10, 15$ oraz 20 at.%. ($T_a = 525^\circ\text{C}/20 \text{ min}$), z wykorzystaniem spektroskopii Mössbauera. Zarejestrowane widma mössbauerowska próbek wygrzewanych zarówno w obecności zewnętrznego pola magnetycznego (125 kA/m), jak i bez pola, ujawniły złożoną strukturę nadsubtelną (rys. 56). W związku z tym do wstępnej analizy zastosowano metodę histogramową rozkładu pola nadsubtelnego $P(B_{hf})$, co pozwoliło na zidentyfikowanie dominujących komponentów magnetycznych. Dominujący pik w rozkładzie $P(B_{hf})$ dla wszystkich próbek pojawiał się powyżej 30 T i był przypisany do fazy nanokrystalicznej. Wraz ze zwiększeniem udziału kobaltu obserwowano wyraźne przesunięcie tego maksimum w kierunku wyższych wartości B_{hf} oraz zwiększenie szerokości rozkładu, co świadczy o rosnącym udziale kobaltu w uporządkowanej sieci krystalicznej typu bcc-(Fe,Co). Niższe piki w zakresie 4–22 T odpowiadają z kolei fazie amorficznej, w szczególności różnym lokalnym konfiguracjom sąsiadujących atomów wokół atomów Fe w niekrystalizowanej jeszcze fazie amorficznej. W zakresie około 20 T również odnotowano przesunięcia w kierunku wyższych pól nadsubtelnych B_{hf} wraz ze zwiększeniem udziału atomów Co, jednak efekt ten był znacznie mniej wyraźny niż w przypadku fazy nanokrystalicznej. Wskazuje to na wyraźnie silniejszy wpływ zwiększenia udziału Co na fazę krystaliczną niż na resztkową fazę amorficzną.

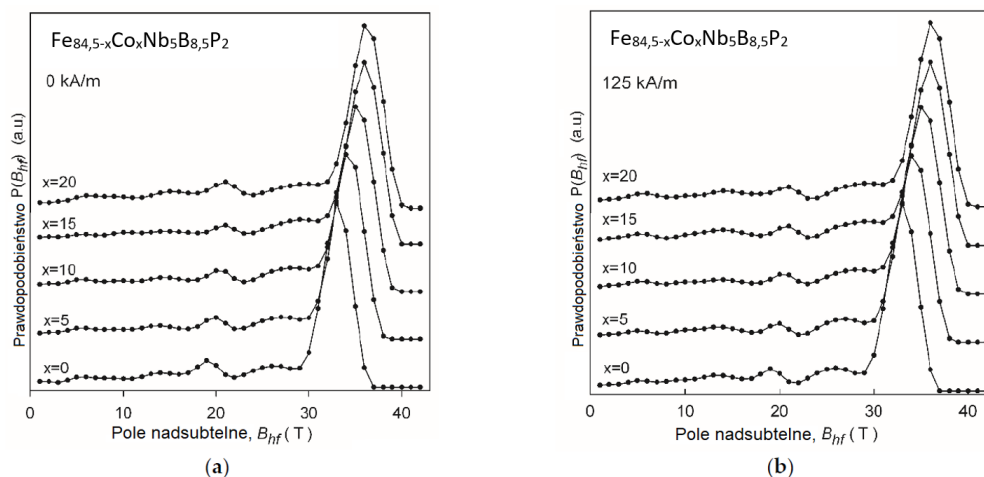


Rysunek 56 Widma mössbauerowskie dla taśm $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) po wygrzewaniu w temperaturze $525^\circ C$ w czasie 20 min bez pola (0 kA/m) oraz w polu poprzecznym (125 kA/m) [143].

Dalsza analiza widm została przeprowadzona z wykorzystaniem dekompozycji na cztery dyskretne składowe magnetyczne w postaci sekstetów, co umożliwiło ilościowe i jakościowe określenie składu fazowego. Sekstety te odpowiadały poszczególnym otoczeniom atomów żelaza:

- sextet (1): $B_{hf1} = 33,0 \text{ T} - 36,3 \text{ T}$ dla $x = 0$ do $x = 20$ – przypisany do fazy bcc Fe(Co), czyli fazy nanokrystalicznej,
- sextet (2): $B_{hf2} = 29,4 \text{ T} - 31,4 \text{ T}$ – odpowiada atomom Fe zlokalizowanym na granicach ziaren krystalicznych,
- sextet (3): $B_{hf3} = 19,5 \text{ T} - 21,7 \text{ T}$ – przypisany do fazy amorficznej z wyższym lokalnym udziałem Fe,
- sextet (4): $B_{hf4} = 5,1 \text{ T} - 6,1 \text{ T}$ – przypisany do obszarów amorficznych z niższym udziałem Fe.

Dwie pierwsze składowe (1) i (2) odpowiadają zatem jednoznacznie fazie krystalicznej. Sextet (1) reprezentuje fazę bcc Fe dla próbki bez Co oraz roztwór stały bcc Fe(Co) dla pozostałych. Komponent (2) przypisany został atomom Fe na granicach międzyfazowych, co potwierdza szerokość linii oraz mniejszy udział objętościowy.



Rysunek 57 Rozkłady pól nadsubtelnych określone na podstawie widm mössbauerowskich dla stopu wygrzewanego bez pola magnetycznego (a) oraz w polu poprzecznym o natężeniu 125 kA/m (b) [143].

Zależność wartości pola nadsubtelnego B_{hf} od udziału kobaltu (rys. 57) wskazuje na stopniowe podstawianie atomów żelaza przez atomy kobaltu w sieci bcc. Na podstawie znanych danych literaturowych [156, 157, 158, 159, 160] dotyczących stopów Fe-Co, możliwe było oszacowanie przybliżonego składu: odpowiednio 6%, 11%, 16% i 20% Co dla $x = 5, 10, 15, 20$. Całkowity udział objętościowy fazy krystalicznej obliczony jako suma składowych (1) i (2) pozostawał niemal identyczny niezależnie od składu chemicznego i obecności pola magnetycznego w czasie wygrzewania i wynosił około 74%. Wynik ten potwierdza, że proces nanokrystalizacji przebiegał jednakowo dla wszystkich badanych próbek. Intensywności linii w sextetach są ściśle powiązane z kątem pomiędzy kierunkiem spinów magnetycznych a kierunkiem rejestracji promieniowania gamma.

5.2.3. ANALIZA WPŁYWU ZEWNĘTRZNEGO POLA MAGNETYCZNEGO W CZASIE OBRÓBKIE CIEPLNEJ NA STRUKTURĘ DOMENOWĄ TAŚM

Dla pełnej analizy wpływu udziału kobaltu w stopie $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) oraz wpływu zewnętrznego pola magnetycznego obecnego w czasie wygrzewania przeprowadzono badania struktury domenowej z wykorzystaniem

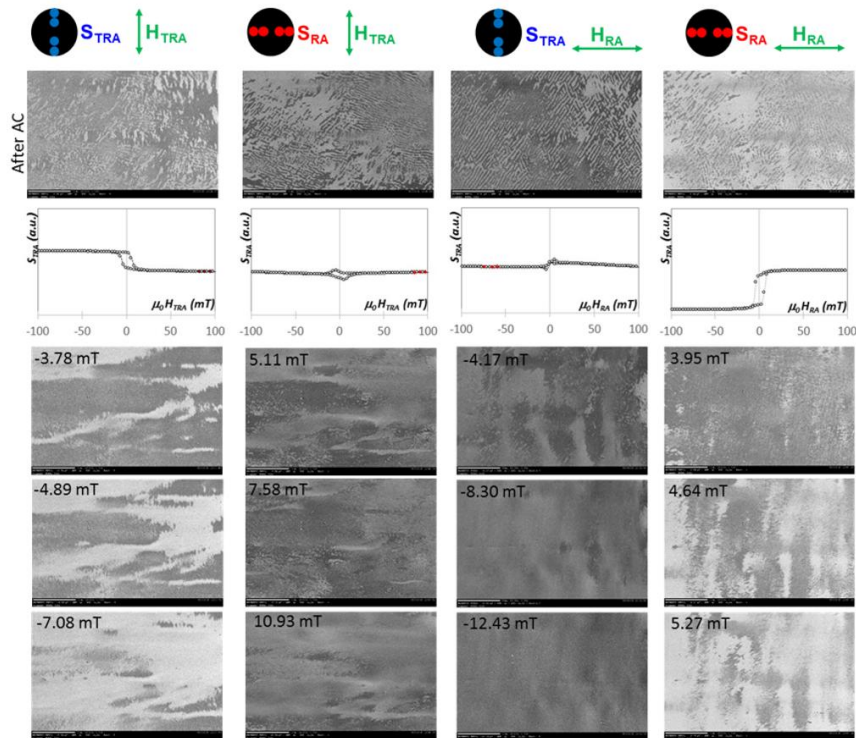
magnetoptycznego efektu Kerra. Obserwacje były prowadzone dla stopów wygrzewanych bez pola oraz w obecności zewnętrznego pola magnetycznego o natężeniu: 94,5 kA/m oraz 125 kA/m.

W trakcie analizy pętli histerezy magnetycznej, zarejestrowano charakterystyczne różnice w zależności od konfiguracji pola oraz analizowanego sygnału magnetoptycznego. W przypadku pomiarów wykonanych w konfiguracjach prostopadłych (sygnał S_{RA} w polu H_{TRA} oraz S_{TRA} w polu H_{RA}), obserwowano niemal płaskie przebiegi pętli, co sugeruje bardzo niską składową magnetyzacji w kierunku prostopadłym do zastosowanego pola. Natomiast pętle rejestrowane w konfiguracjach równoległych (S_{RA} w H_{RA} oraz S_{TRA} w H_{TRA}) charakteryzowały się znacznie większym zakresem „poziomów jasności”, co wskazuje na zwiększenie składowej magnetyzacji w kierunku równoległym do pola magnetycznego. Schemat konfiguracji oświetlenia powierzchni próbki wraz z kierunkiem pola magnetycznego w trakcie prowadzonych pomiarów został przedstawiony schematycznie na rysunku 58.



Rysunek 58 Krzyż konoskopowy i matryca LED, orientacje sygnałów S i pól magnetycznych H oraz orientacja próbki w mikroskopie w trakcie badań magnetoptycznych. Kierunek RA – wzdłuż osi taśmy, kierunek TRA – poprzecznie do osi taśmy [95].

Rejestrowane obrazy domenowe w stanie rozmagnesowanym ujawniają obecność drobnej, nieregularnej struktury z domenami o różnych kierunkach ścian, co świadczy o znacznym stopniu lokalnej niejednorodności kierunku namagnesowania (rys. 59 górny wiersz). Układ domen jest przypadkowy, bez wyraźnych oznak kierunkowego uporządkowania, co wskazuje na brak trwałej anizotropii jednoosiowej indukowanej w kierunku równoległym do osi taśmy.

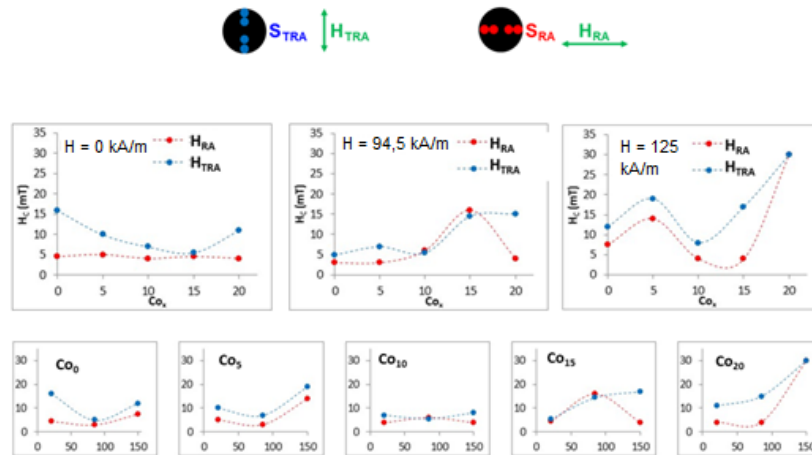


Rysunek 59 Obrazy powierzchni próbki z udziałem 10% Co wygrzewanej w temperaturze 525 °C w polu 94,5 kA/m zarejestrowane z wykorzystaniem mikroskopu Kerra [95].

Dodatkowo dla tej samej próbki zarejestrowano przebiegi pętli histerezy magnetycznej w czterech konfiguracjach: S_{RA}/H_{TRA} , S_{RA}/H_{RA} , S_{TRA}/H_{TRA} oraz S_{TRA}/H_{RA} . Analiza uzyskanych pętli wykazała, że odpowiedzi w konfiguracjach równoległych (S_{RA}/H_{RA} i S_{TRA}/H_{TRA}) cechują się większą amplitudą sygnału i szerszym zakresem jasności, co potwierdza dominujący udział składowej magnetyzacji równoległej do przyłożonego pola. Z kolei konfiguracje prostopadłe (S_{RA}/H_{TRA} i S_{TRA}/H_{RA}) wykazały znacznie mniejszą amplitudę zmian sygnału, co interpretowane jest jako ograniczony udział składowej poprzecznej magnetyzacji w tych warunkach. W celu pełniejszej charakterystyki procesu przemagnesowania, zarejestrowano także serię obrazów struktury domenowej w trzech wybranych wartościach pola magnetycznego. Obserwacje te pozwoliły uchwycić dynamikę reorganizacji domen w trakcie przemagnesowania oraz zidentyfikować kierunki ruchu ścian domenowych. Zmiany układu domen przy wzroście pola magnetycznego są stopniowe i jednoznacznie ukierunkowane, a ściany domenowe wykazują tendencję do ustawiania się prostopadle do kierunku przyłożonego pola magnetycznego, co wskazuje na występowanie łatwej płaszczyzny magnetyzacji. Całość obserwacji potwierdza, że próbka o 10% udziale kobaltu, poddana wygrzewaniu w polu o natężeniu 94,5 kA/m, wykazuje charakterystyczne cechy materiału magnetycznie

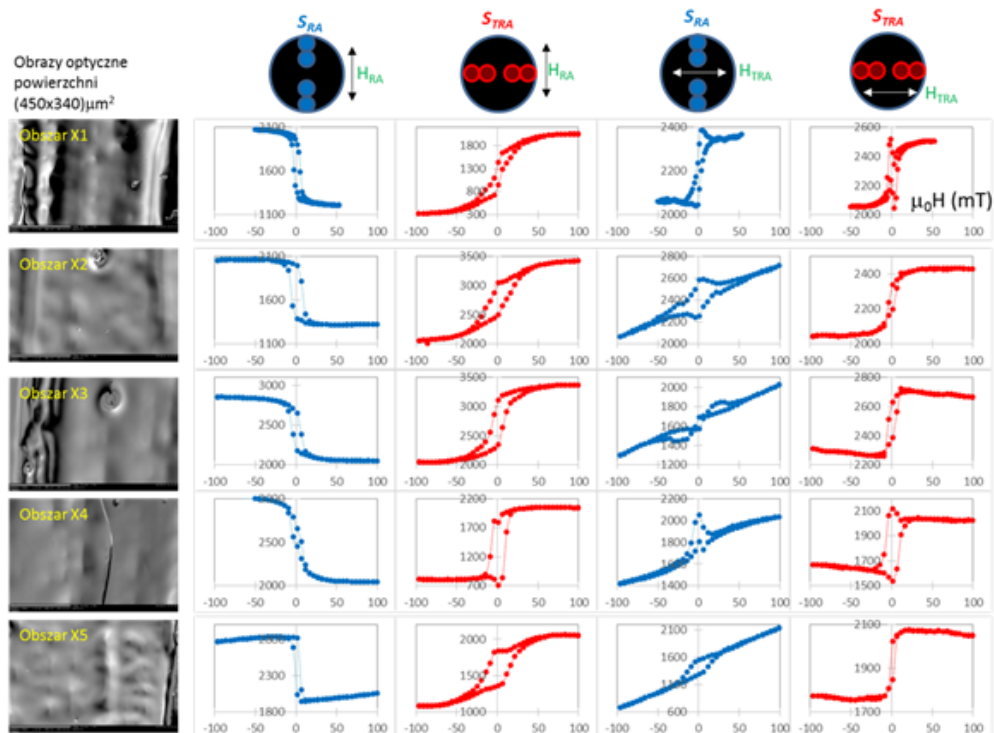
miękkiego o indukowanej jednoosiowej anizotropii w płaszczyźnie taśmy zgodnie z kierunkiem poprzecznego zewnętrznego pola magnetycznego obecnego w trakcie obróbki cieplnej. Widoczna reorganizacja domen i ich zachowanie w polu są zgodne z mechanizmem przemagnesowania domenowego.

Przeprowadzone badania jednoznacznie wskazują na obecność łatwej płaszczyzny magnetyzacji, co sugeruje dominację indukowanej anizotropii magnetycznej. Brak obserwacji jednoznacznych efektów wynikających z obecności anizotropii jednoosiowej (równoległej do płaszczyzny próbki) prowadzi do wniosku, że zastosowane warunki wygrzewania były wystarczające do skutecznego indukowania poprzecznego uporządkowania kierunkowego zgodnego z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego obecnego w trakcie obróbki cieplnej. W trakcie przemagnesowania próbek w zewnętrznym polu magnetycznym przykładanym w płaszczyźnie taśmy, zarejestrowano pojawienie się nieregularnych struktur domenowych o stosunkowo dużych wielkościach domen oraz ścianach ustawiających się prostopadłe do kierunku pola. Zjawisko to było szczególnie dobrze widoczne w dolnych kolumnach rysunku 59, gdzie przedstawiono obrazy domen zarejestrowane w trzech wybranych wartościach pola. Z kolei w górnym rzędzie wspomnianego rysunku 59 ukazano efekty rozmagnesowania próbki polem przemiennym o malejącej amplitudzie. W prawie wszystkich przypadkach zaobserwowano formowanie się drobnej struktury domenowej o różnorodnej orientacji ścian. Jest to zgodne z oczekiwanym stanem bliskim remanencji, w którym materiał dąży do minimalizacji energii magnetostatycznej poprzez tworzenie małych, wzajemnie równoważących się domen. Ostatecznie, na podstawie rejestrowanych pętli histerezy, wykonano obliczenia wartości pola koercji. Dane te pozyskano w czterech konfiguracjach: S_{RA}/H_{TRA} , S_{RA}/H_{RA} , S_{TRA}/H_{TRA} oraz S_{TRA}/H_{RA} . Wyniki zestawiono w formie wykresów przedstawionych na rysunku 60, gdzie uzyskane wartości pola koercji naniesiono jako funkcję udziału kobaltu dla różnych natężeń pola magnetycznego w trakcie wygrzewania. Analiza tych danych pozwoliła zauważyć wyraźne trendy: zwiększenie udziału kobaltu prowadzi do ogólnego zwiększenia pola koercji, co przypisuje się zwiększeniu udziału anizotropii krystalicznej i silniejszych oddziaływań wymiennych. Natomiast wpływ zewnętrznego pola magnetycznego w trakcie procesu wygrzewania okazał się bardziej subtelny, wskazując na możliwość delikatnego modyfikowania właściwości magnetycznych w zależności od warunków obróbki cieplnej.



Rysunek 60 Zestawienie wyznaczonych na podstawie analizy obrazów mikroskopowych wartości pola koercji dla stopów $Fe_{84.5-x}Co_xNb_5B_{8.5}P_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) różnego udziału kobaltu oraz różnej wartości natężenia pola magnetycznego w trakcie obróbki termomagnetycznej [95].

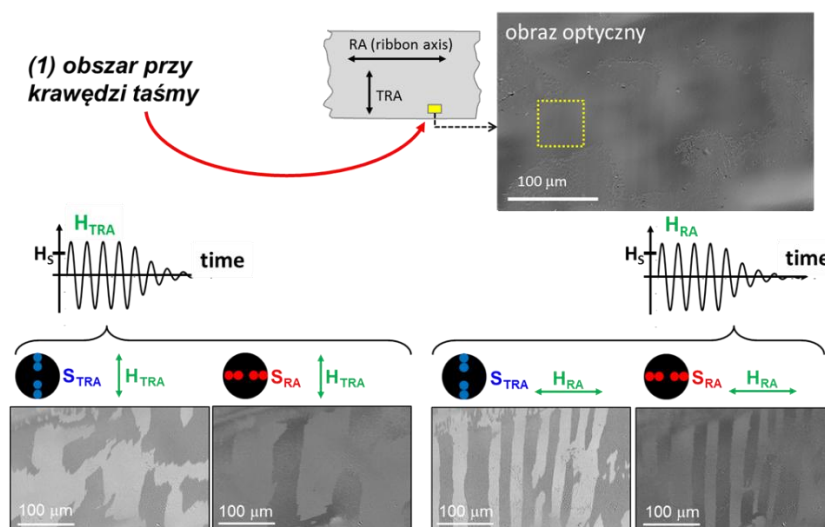
Dalsze badania zostały przeprowadzone dla stopu $Fe_{64.5}Co_{20}Nb_5B_{8.5}P_2$ wygrzewanego w temperaturze 525°C/20 min w obecności pola poprzecznego o wartości 94,5 kA/m oraz 125 kA/m.



Rysunek 61 Obrazy optyczne zarejestrowane dla próbki $Fe_{64.5}Co_{20}Nb_5B_{8.5}P_2$ (wygrzewanej w polu 94,5 kA/m) w obszarach X1, X2, X3, X4 i X5 oraz pętle histerezy wyznaczone na podstawie sygnałów S_{RA} i S_{TRA} dla różnych orientacji pól H_{RA} i H_{TRA} dla tych położen (wiersze). Oś pozioma na wykresach histerez przedstawia zewnętrzne pole magnetyczne w mT, a oś pionowa wyskalowana jest w poziomach jasności obrazu [95].

Magnetyczna struktura domenowa (rys. 61) w obszarach X1, X3, X4, X5 jest stosunkowo duża i wykazuje preferencję ustawienia ścian domenowych w kierunku poprzecznym w stosunku do osi taśmy (niezależnie od kierunku pola magnetycznego). Natomiast w obszarze X2 struktura jest inna: jest to mieszanina dużych domen bez preferencji kierunku ustawienia ścian domenowych oraz bardzo drobnych domen o różnej orientacji. Próbką jest niejednorodna pod względem właściwości magnetycznych. Ze względu na dużą niejednorodność magnetycznych właściwości badanych próbek, w kolejnym kroku skupiono się na próbie jednoznacznego określenia orientacji magnetyzacji w domenach magnetycznych z wykorzystaniem magnetoopptycznej wektorowej analizy magnetyzacji w oparciu o analizę wybranego zarejestrowanego obszaru, który charakteryzuje się dużą jednorodnością.

Następnie prowadzono szczegółowe obserwacje dla wybranego stopu $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ w postaci rdzenia wygrzewanego polu magnetycznym o wartości 125 kA/m.

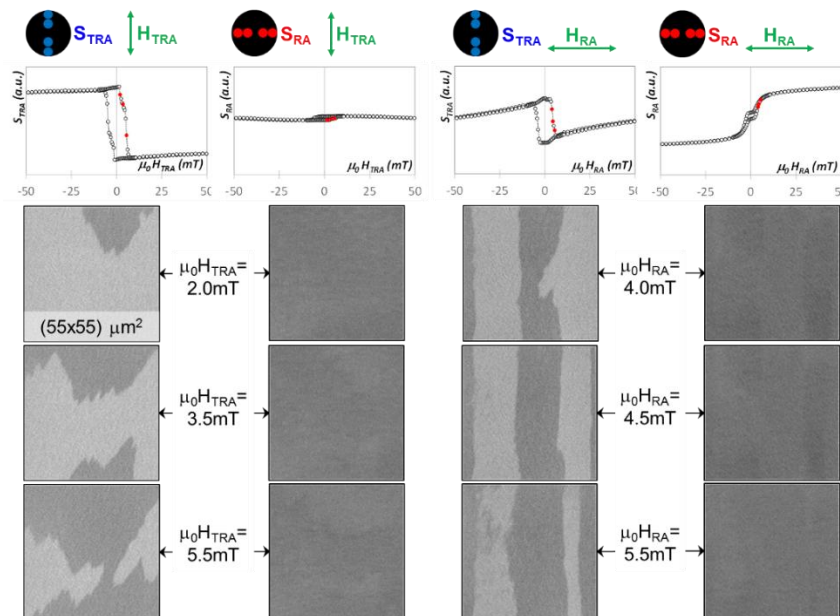


Rysunek 62 Schemat położenia badanego obszaru w pobliżu krawędzi próbki $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (obrabianej w polu 125 kA/m), obraz optyczny, schemat zależności pola magnetycznego od czasu podczas rozmagnesowania próbki i obrazy struktury domenowej zarejestrowane z wykorzystaniem sygnałów S_{TRA} i S_{RA} po rozmagnesowaniu próbki polem przemiennym o różnych orientacjach: H_{TRA} i H_{RA} . Żółty kwadrat na obrazie optycznym to obszar, który został wybrany do dalszej precyzyjnej analizy magnetoopptycznej, przedstawionej na rys. 63 [95].

Z analizy rysunku 62 wynika, że:

- rozmagnesowanie próbki w polu H_{TRA} powoduje powstanie dużych nieregularnych domen magnetycznych (dwa obrazy domen po lewej stronie),

- magnetyzacja po rozmagnesowaniu próbki w polu H_{TRA} jest zorientowana w kierunku poprzecznym (T_{RA}), gdyż kontrast obrazu uzyskanego na bazie sygnału S_{TRA} jest większy niż kontrast obrazu zbudowanego przez sygnał S_{RA} (dwa obrazy po lewej stronie),
- rozmagnesowanie próbki w polu H_{RA} powoduje powstanie regularnych domen paskowych o okresie około $50\ \mu\text{m}$ (dwa obrazy domen po prawej stronie),
- magnetyzacja po rozmagnesowaniu próbki w polu H_{RA} jest zorientowana również w kierunku poprzecznym (T_{RA}), gdyż kontrast obrazu uzyskanego na bazie sygnału S_{TRA} jest większy niż kontrast obrazu powstałego przez sygnał S_{RA} (dwa obrazy domen po prawej stronie).



Rysunek 63 Pętle histerezy dla próbki $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (obrabianej w polu $125\ \text{kA/m}$) zmierzone w polu H_{TRA} i H_{RA} z wykorzystaniem sygnałów S_{TRA} lub S_{RA} w obszarze oznaczonym na rysunku 62 na obrazie optycznym żółtą ramką oraz wybrane obrazy struktury domenowej zarejestrowane podczas procesu przemagnesowania, odpowiadające czerwonym punktom na pętli histerezy (w kolumnach poniżej). Oś pionowa wykresu jest wyskalowana w poziomach szarości (na każdym wykresie liczba poziomów szarości jest taka sama) [95].

5.2.4. WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE TAŚM I RDZENI $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ PO ULTRASZYBKIEJ OBRÓBCE CIEPLNEJ

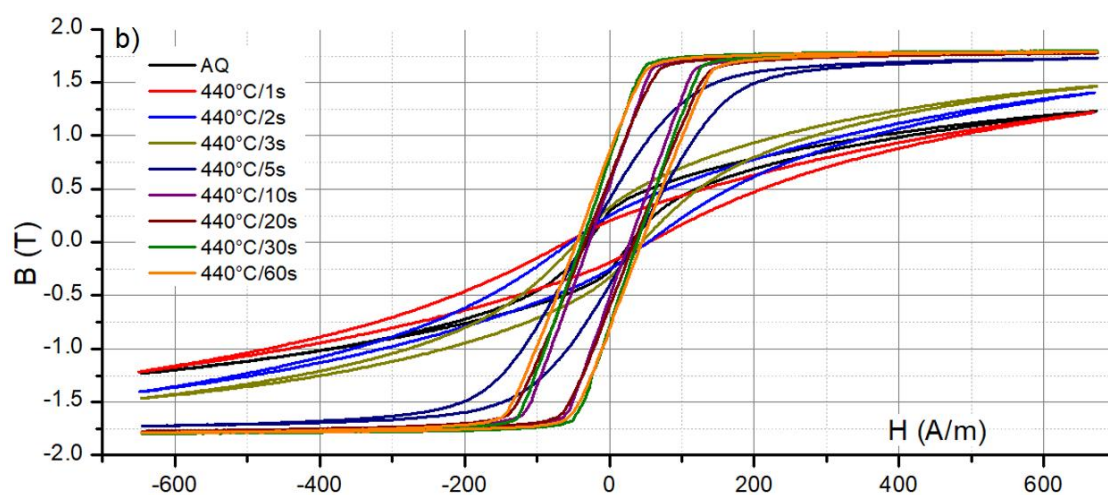
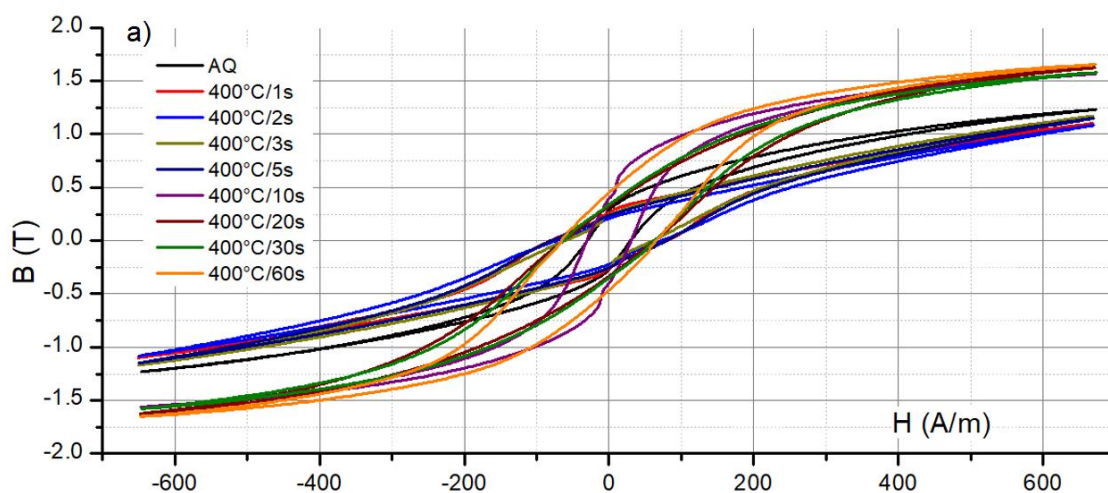
W kolejnym etapie przeprowadzono serię obróbek taśm $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ w stanie wyjściowym. Wstępne prace przeprowadzono w ramach współpracy z Politechniką Warszawską – Wydziałem Inżynierii Materiałowej we współpracy z dr inż. Maciejem

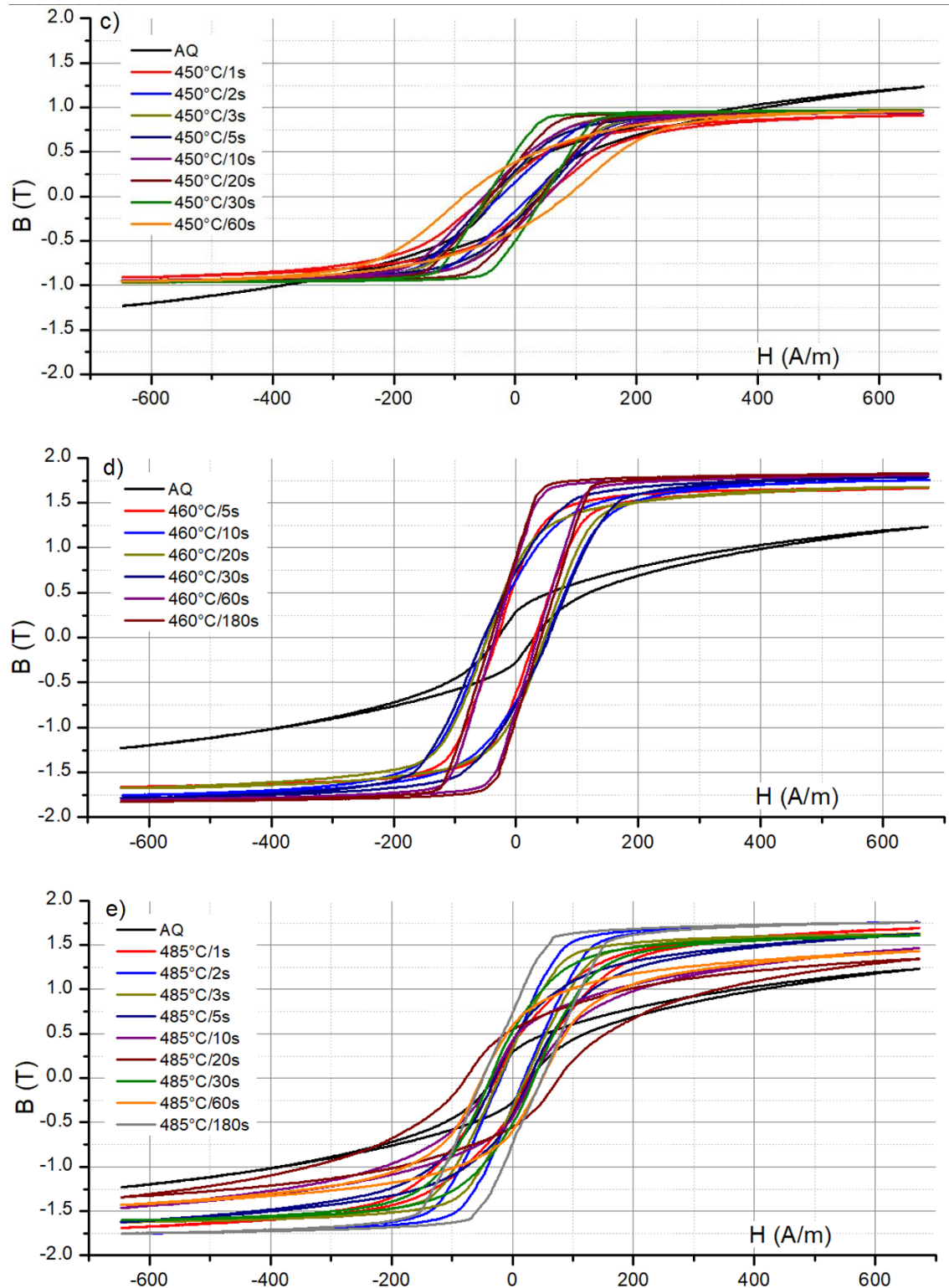
Kowalczykiem. Obróbki polegały na wygrzaniu umieszczanych pomiędzy dwoma rozgrzаныmi blokami stalowymi 10 cm fragmentów taśmy. Warunki prowadzenia obróbki zostały przedstawione w tabeli 13. Dodatkowo w tabeli przedstawiono wartości pola koercji oraz indukcji maksymalnej uzyskane dla próbek. Zebrane wyniki pomiarów pętli histerezy dla próbek uzyskanych po obróbce cieplnej w różnej temperaturze i czasie przedstawiono na rysunku 64.

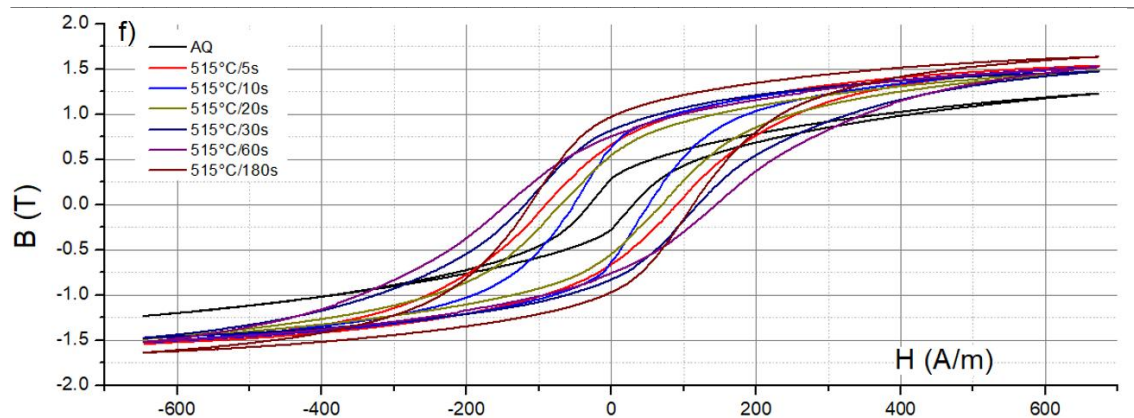
Tabela 13 Parametry obróbki cieplnej URA oraz parametry magnetyczne: H_c oraz B_s dla stopu $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$.

Temperatura obróbki [°C]	Czas obróbki [s]	H_c [A/m]	B_s [T]
400	0	30	1,23
	1	81	1,10
	2	73	1,08
	3	61	1,17
	5	80	1,15
	10	31	1,56
	20	63	1,62
	30	62	1,57
	60	65	1,65
440	1	57	1,21
	2	56	1,40
	3	45	1,46
	5	34	1,73
	10	28	1,78
	20	34	1,77
	30	38	1,79
	60	45	1,79
460	5	30	1,66
	10	48	1,75
	20	47	1,67
	30	52	1,79
	60	35	1,81
485	1	26	1,69
	2	20	1,76
	3	22	1,62
	5	30	1,62
	10	34	1,46

515	20	77	1,34
	30	36	1,60
	60	50	1,43
	5	90	1,54
	10	52	1,52
	20	70	1,48
	30	120	1,47
	60	145	1,52







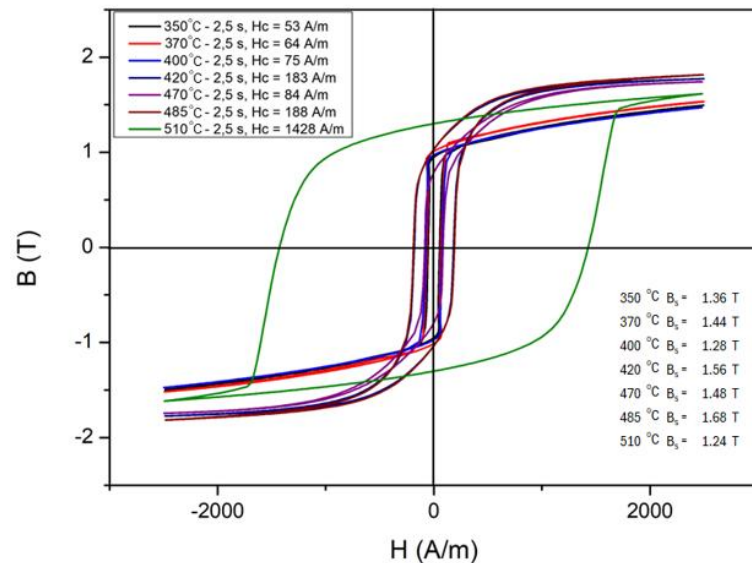
Rysunek 64 Pętle histerezy uzyskane dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ w postaci taśm wygrzewanych w temperaturach (a) 400°C , (b) 440°C , (c) 450°C , (d) 460°C , (e) 485°C , (f) 515°C , w czasie od 1s do 180s.

Na każdym z przedstawionych wykresów na rysunku 64 przedstawiono pętle histerezy próbek taśm poddanych wygrzewaniu oraz jako wartość referencyjną, kolorem czarnym, pętla histerezy taśmy po odlewie. Próbkę wygrzewaną w temperaturze 400°C w czasie od 1 do 5 sekund charakteryzują się zwiększeniem pola koercji przy jednoczesnym utrzymaniu indukcji maksymalnej na poziomie indukcji materiału w stanie amorficznym. Zwiększenie pola koercji w początkowym etapie obróbki cieplnej jest charakterystycznym zjawiskiem dla materiałów nanokrystalicznych. Próbkę obrabianą w czasie 10 s osiąga wartość pola koercji na poziomie materiału amorficznego oraz osiąga większą indukcję maksymalną w stosunku do taśm wygrzewanych w krótszym czasie. Z kolei próbki wygrzewane w czasie dłuższym wykazują charakterystyczne zwiększenie pola koercji spowodowane rozrostem ziaren. Obserwowane zwiększenie indukcji maksymalnej dla próbek wygrzewanych w czasie dłuższym niż 10 s jest również związane ze zwiększeniem wielkości ziaren. Brak uzyskania wyższych wartości indukcji maksymalnej był podyktowany zbyt niską temperaturą wygrzewania. Wyniki uzyskane dla próbek wygrzewanych w temperaturze 440°C w czasie poniżej 5 s wskazują na stopniowe zwiększenie wartości indukcji maksymalnej wraz ze stopniowym zmniejszeniem się wartości pola koercji. Znaczącą różnicę obserwuje się dla próbki wygrzewanej w czasie 5 s, gdzie następuje skokowe zwiększenie wartości indukcji maksymalnej powyżej wartości 1,7 T. Dla tej temperatury obróbki zaobserwowano stopniowe zwiększenie pola koercji oraz zwiększenie wartości indukcji maksymalnej do poziomu 1,79 T wraz z wydłużeniem czasu obróbki. Minimalną wartość pola koercji uzyskano w tym przypadku dla próbki wygrzewanej w czasie 10 s. Próbkę ta charakteryzowała się indukcją maksymalną na poziomie 1,73 T. Próbkę wygrzewaną

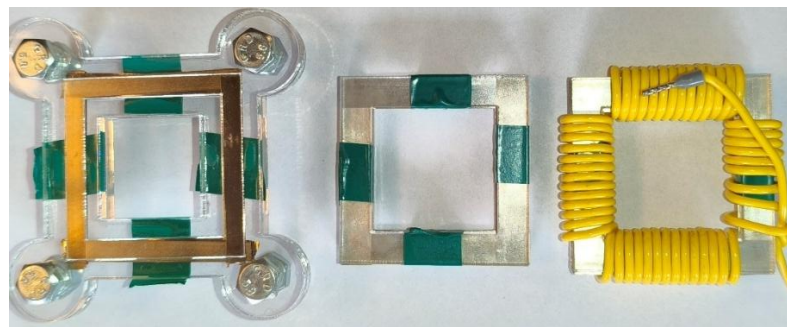
w temperaturze 450 °C dla każdego z czasów pozwoliły na uzyskanie w porównaniu do innych obróbek niskich wartości indukcji nie przekraczających 1 T. Próbkę wygrzewaną w temperaturze 460 °C uzyskiwały najwyższe wartości indukcji nasycenia – powyżej poziomu 1,80 T. Dla tych próbek najniższą wartość pola koercji odnotowano dla próbki wygrzewanej w czasie 5 s i indukcji maksymalnej 1,66 T oraz 60 s przy utrzymaniu poziomu indukcji maksymalnej 1,81 T. Zaobserwowane dalsze zwiększenie wartości indukcji maksymalnej wraz z wydłużeniem czasu wygrzewania, wiąże się również ze zwiększeniem pola koercji próbki. Próbkę wygrzewaną w temperaturze 485 °C w czasie 1-3 s charakteryzują się bardzo zbliżoną wartością pola koercji oraz dodatkowo:

- próbka obrabiana w czasie 1 s osiąga indukcję maksymalną równą 1,69 T,
- próbka obrabiana w czasie 2 s osiąga indukcję maksymalną równą 1,76 T
- próbka obrabiana w czasie 3 s osiąga indukcję maksymalną równą 1,62 T.

Temperatura obróbki wydaje się dobrana optymalnie, ze względu na to, że obróbki w czasie od 1 do 3 s posiadają niższą wartość pola koercji w stosunku do próbki w stanie amorficznym. Dalsze wydłużenie czasu wygrzewania prowadzi do nadmiernego rozrostu ziaren i gwałtownej krystalizacji, powodując znaczne zwiększenie pola koercji oraz zmniejszenie wartości indukcji maksymalnej. Dla próbek wygrzewanych w temperaturze 515 °C zaobserwowano, że stopniowe wydłużenie czasu obróbki prowadzi do zwiększenia wartości pola koercji oraz zmniejszenia wartości indukcji maksymalnej. Na podstawie uzyskanych wyników wytypowano parametry ciągłej ultraszybkiej obróbki cieplnej do przeprowadzenia obróbek w różnych temperaturach. Na rysunku 65 przedstawiono pętle histerezy uzyskane dla wstępnej serii obróbek cieplnych w temperaturach od 350 °C do 510 °C w czasie 2,5 s. Pomiar rdzeni odbywał się z wykorzystaniem ramki testowej (rys. 66). Żadna z próbek poddanych obróbce cieplnej nie wykazała indukcji nasycenia na poziomie co najmniej 1,8 T, a najniższa wartość pola koercji wyniosła 53 A/m dla próbki wygrzewanej w temperaturze 350 °C.



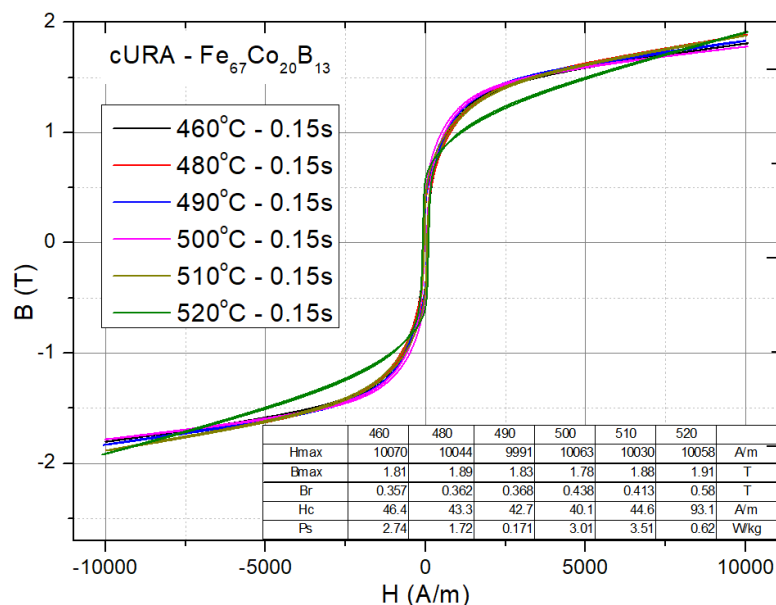
Rysunek 65 Pętle histerezy uzyskane dla próbek stopu $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$ obrabianych metodą cURA w temperaturach od 350 do 510 °C w czasie 2,5 s dla stopu $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$.



Rysunek 66 Zdjęcie ramki testowej, przygotowanej w oparciu o ramkę rdzenia oraz rdzenia z uzwojeniem dla taśmy $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$ obrabianej metodą cURA.

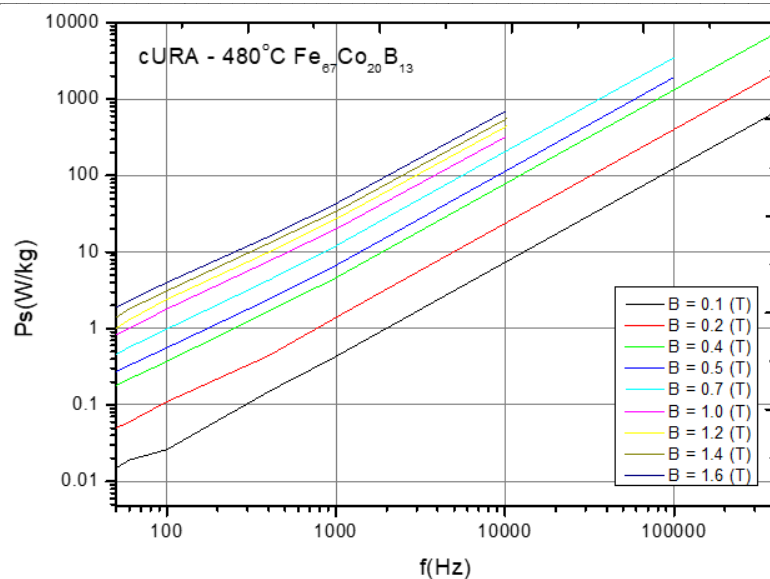
W kolejnym kroku zdecydowano o znacznym skróceniu czasu kontaktu taśmy z nagrzanym bębniem. W serii wykonano obróbki cieplne w zakresie temperatur od 460 do 520 °C, a czas kontaktu taśmy z miedzianym bębniem wynosił 0,15 s (wyliczono na podstawie prędkości obrotowej silnika krokowego przewijającego taśmę przez nagrzaną bęben miedziany). Uzyskane w wyniku obróbki taśmy uformowano w rdzeń ramkowy. Na rysunku 67 przedstawiono wyniki uzyskane dla otrzymanych rdzeni. Wszystkie rdzenie charakteryzowały się wysoką wartością indukcji nasycenia 1,8 T. Jedynie próbka z taśmy wygrzewanej w temperaturze 500 °C charakteryzuje się nieznacznie niższą wartością indukcji nasycenia na poziomie 1,78 T. Z pozostałych badanych materiałów najwyższe wartości uzyskano dla próbki obrabianej w temperaturze 520 °C B_s wynoszące 1,91 T przy poziomie pola koercji H_c równym 93,1 A/m.

Próbki uzyskane z taśm obrabianych w niższych temperaturach uzyskiwały wartość indukcji nasycenia od 1,81 T (460 °C) do 1,89 T (dla 480 °C), jednocześnie utrzymując poziom pola koercji H_c od 44 A/m do 46 A/m. Z uwagi na minimalne straty mocy próbka z taśmy wygrzewanej w temperaturze 480 °C posiada najbardziej korzystne właściwości magnetyczne.



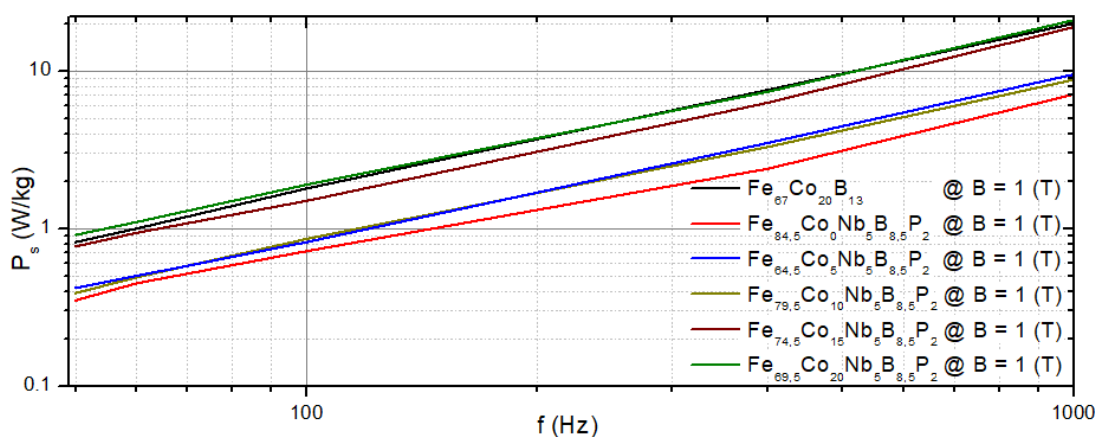
Rysunek 67 Pętle histerezy uzyskane dla próbek obrabianych metodą cURA w temperaturach od 460 °C do 520 °C w czasie 0,15 s dla stopu $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$.

Dla wytypowanego rdzenia wygrzewanego w temperaturze 480°C wykonano pomiary charakterystyk strat mocy w rdzeniu w funkcji częstotliwości. Na rysunku 68 przedstawione zostały charakterystyki strat mocy P_s dla różnych wartości indukcji pola magnetycznego w rdzeniu. Charakterystyki strat w funkcji częstotliwości dają typowe w skali dwulogarymicznej równoległe wykresy liniowe.



Rysunek 68 Charakterystyki strat mocy w rdzeniu w szerokim zakresie częstotliwości dla różnych wartości indukcji pola magnetycznego dla próbek obrabianych w temperaturze 485 °C czasie 0,15 s dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$.

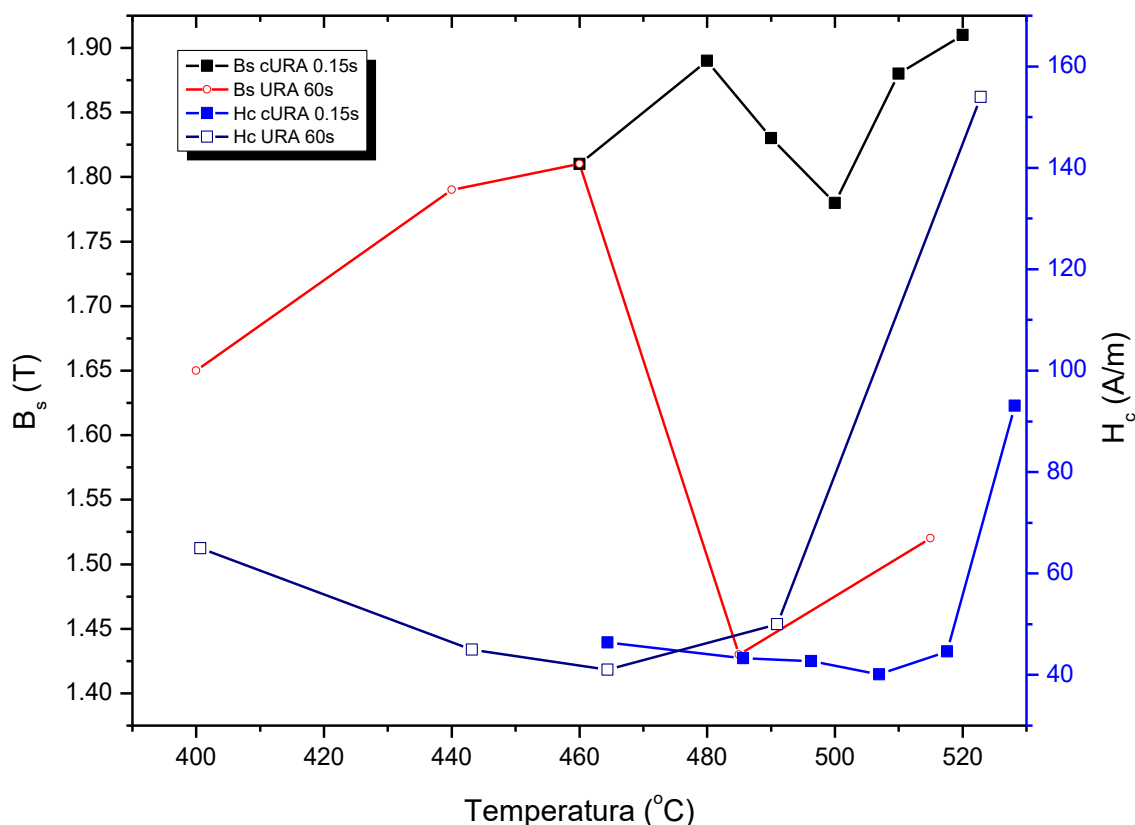
Na podstawie uzyskanej charakterystyki możliwe było wykonanie zestawienia i porównania strat mocy we wszystkich badanych stopach. Rysunek 69 przedstawia charakterystyki porównawcze stopów w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 1000 Hz dla indukcji na poziomie 1 T. Uzyskany dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ poziom strat mocy w rdzeniu jest zbliżony do wartości uzyskiwanych dla stopu $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$.



Rysunek 69 Zestawienie charakterystyk strat mocy w rdzeniu dla indukcji $B_s = 1 \text{ T}$ w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 1 kHz dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ oraz serii stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20 \text{ at.}\%$).

Na rysunku 70 przedstawione zostały wyniki porównawcze uzyskane dla prowadzonych obróbek cieplnych metodą blokową oraz metodą ciągłą. Na wykresie oznaczono wartości indukcji nasycenia (czarne ■) uzyskiwanej dla taśm poddanych ciągłej ultrasonikowej

obróbce cieplnej. Uzyskane wartości indukcji nasycenia w zakresie od 1,8 T do 1,9 T oraz pole koercji w zakresie od 40 A/m do 50 A/m (niebieskie ■ na rysunku 70) są zbliżone do wyników uzyskiwanych metodą blokową (odpowiednio ○ dla B_s oraz □ dla H_c) co potwierdza możliwość prowadzenia ciągłej obróbki cieplnej.



Rysunek 70 Zestawienie wartości pola koercji oraz indukcji maksymalnej dla stopu $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$ w postaci taśm obrabianych metodą blokową oraz ciągłą ultraszybką obróbką cieplną.

5.2.5. ANALIZA DYNAMICZNEJ PRZENIKALNOŚCI MAGNETYCZNEJ METODĄ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ

Badania zespolonej przenikalności magnetycznej ($\mu = \mu' - j\mu''$) stanowią kluczowy element oceny przydatności rdzeni nanokrystalicznych na bazie Fe-Co-B do zastosowań w wysokoczęstotliwościowym przetwarzaniu dużych mocy. Pomiaru te pozwalają na jednoczesną analizę składowej rzeczywistej (μ' – informującej o zdolności materiału do gromadzenia energii pola magnetycznego) oraz składowej urojonej (μ'' – opisującej straty energii). Dzięki temu możliwe jest wyznaczenie częstotliwości rezonansowej, która określa zakres aplikacji.

Uzyskane materiały poddano badaniom z wykorzystaniem analizatora impedancji. Na podstawie pomiarów charakterystyk rezystancji i indukcyjności R-L wyznaczono charakterystyki składowych rzeczywistej i urojonej przenikalności magnetycznej, która opisuje, jak łatwo materiał reaguje na zewnętrzne pole magnetyczne. Składowa rzeczywista odpowiada bezpośrednio na możliwość reakcji materiału na zewnętrzne pole magnetyczne – wyższe wartości odpowiadają za obserwowane na przebiegach pętli histerezy szybkie narastanie krzywej $B-H$. Niskie wartości składowej rzeczywistej są obserwowane dla pętli histerezy, dla której wartości indukcji magnetycznej B zwiększają się wolniej wraz ze zwiększeniem pola magnetycznego. μ' reprezentuje elastyczność uporządkowania momentów magnetycznych w odpowiedzi na zewnętrzne pole. Z kolei wartość składowej urojonej przenikalności magnetycznej reprezentuje straty w materiale oraz informuje, jaka wielkość energii pola magnetycznego zostaje rozproszona w postaci ciepła w trakcie przemagnesowania. μ'' odzwierciedla efekty histerezy, prądów wirowych, strat dielektrycznych, relaksacji domen oraz często wykazuje swoistego rodzaju „maksimum” charakterystyki. Odczytana wartość częstotliwości w tym punkcie jest oznaczana jako częstotliwość graniczna (f_{gr}) aplikacji danego materiału. Dla próbek $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ dla (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) obrabianych w temperaturze $525\text{ }^{\circ}C$ polu magnetycznym (125 kA/m), uzyskane charakterystyki składowych przenikalności magnetycznej przedstawiono na rysunku 71. W zakresie częstotliwości poniżej 10^5 Hz dla każdej próbki μ' jest stałe i zbliżone do maksymalnej. Najwyższe wartości μ' osiąga próbka bez dodatku Co ($Fe_{84,5}Nb_5B_{8,5}P_2$) na poziomie 4600. Zwiększenie udziału Co powoduje stopniowe zmniejszenie wartości μ' :

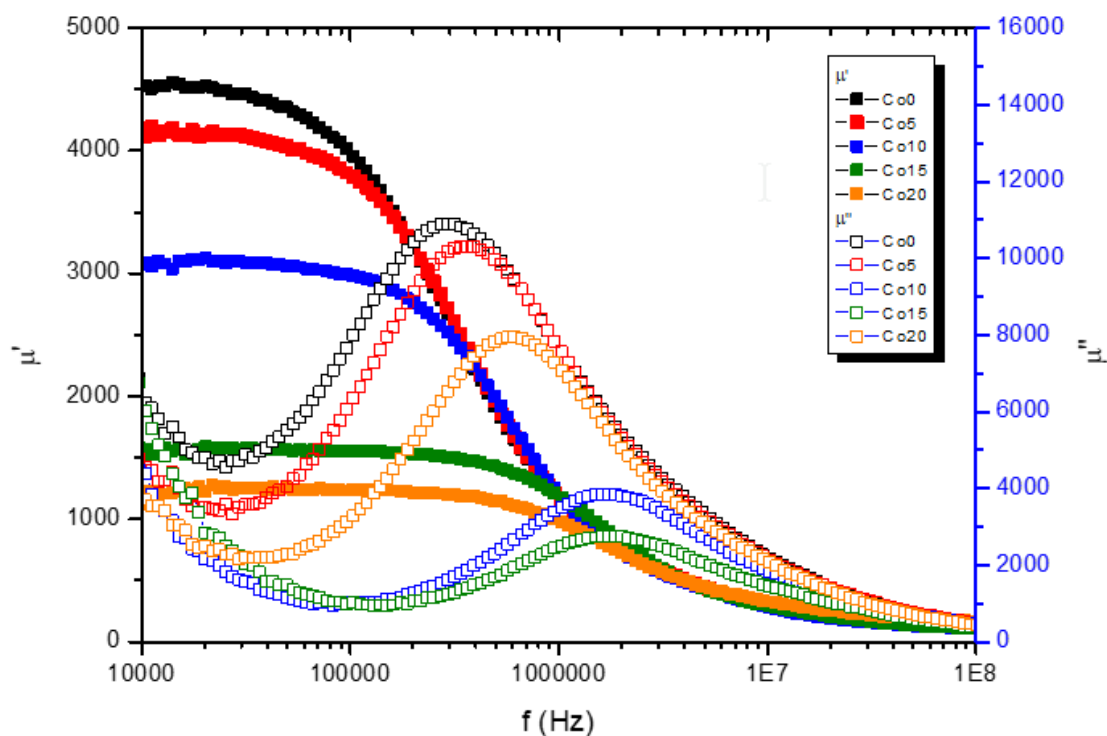
- dla 5 at.% Co, zmniejszenie wartości μ' do poziomu 4300,
- dla 10 at.% Co, zmniejszenie wartości μ' do poziomu 3100,
- dla 15 at.% Co, zmniejszenie wartości μ' do poziomu 1600,
- dla 20 at.% Co, zmniejszenie wartości μ' do poziomu 1200.

W zakresie częstotliwości od $10^5 - 10^6\text{ Hz}$ następuje początek zmniejszenia wartości μ' , różny dla każdej próbki. W próbkach z większym udziałem Co wartość μ' zmniejsza się przy niższych częstotliwościach (około 100 kHz) a w próbkach z wyższym udziałem kobaltu (15, 20 at. %) zmniejszenie wartości μ' przesuwają się w kierunku częstotliwości 10^6 Hz . Dla zakresu częstotliwości powyżej 10^6 Hz obserwuje się zbliżenie wartości

μ' dla wszystkich próbek. Charakterystyka μ'' zawiera pojedyncze wyraźne maksima dla każdej próbki. Wartości maksymalne μ'' oraz ich położenie wynoszą odpowiednio:

- $f_{gr} = 3 \cdot 10^5$ Hz, wartość $\mu'' \approx 11\ 000$ dla próbki bez Co,
- $f_{gr} = 3,5 \cdot 10^5$ Hz, wartość $\mu'' \approx 10\ 000$ dla próbki z 5 at.% udziałem Co,
- $f_{gr} = 1,7 \cdot 10^6$ Hz, wartość $\mu'' \approx 3\ 800$ dla próbki z 10 at. % udziałem Co,
- $f_{gr} = 1,8 \cdot 10^6$ Hz, wartość $\mu'' \approx 2\ 700$ dla próbki z 15 at. % udziałem Co,
- $f_{gr} = 6 \cdot 10^5$ Hz, wartość $\mu'' \approx 8\ 000$ dla próbki z 20 at. % udziałem Co.

Przebiegi są typowe dla materiałów magnetycznych o wyraźnej relaksacji lub rezonansie ferromagnetycznym (FMR).

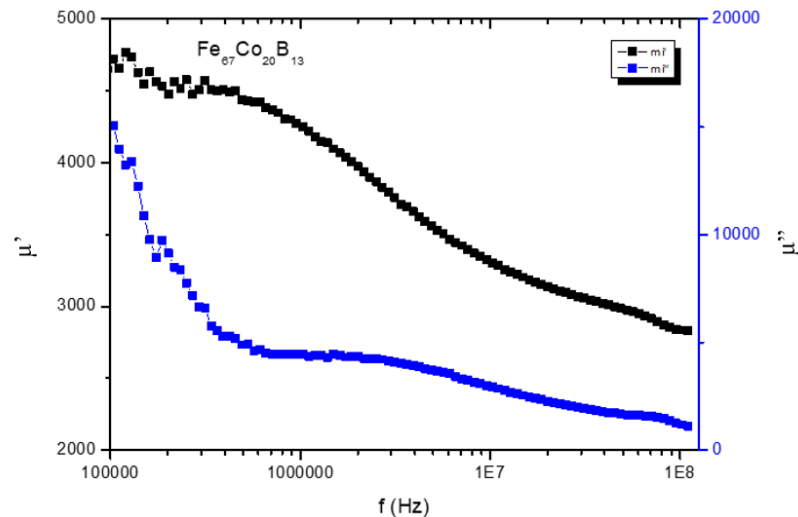


Rysunek 71 Charakterystyki składowych rzeczywistej i urojonej przenikalności magnetycznej dla stopów $Fe_{84,5-x}Co_xNb_5B_{8,5}P_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) wygrzewanych w temperaturze $525\ ^\circ C$ w polu magnetycznym o natężeniu $125\ kA/m$.

Częstotliwość, dla której obserwuje się maksimum charakterystyki μ'' przesuwają się w kierunku wyższych wartości z rosnącym udziałem Co, osiągając pewnego rodzaju maksimum częstotliwości dla udziału 10-15% Co. Dalsze zwiększenie udziału kobaltu powoduje obniżenie wartości częstotliwości granicznej. Wartości μ'' zmniejszają się ze zwiększeniem udziału Co, co świadczy o obniżaniu strat w materiale do poziomu 15% Co. Następnie wartość μ'' wzrasta, co świadczy o pewnego rodzaju „minimum” strat oraz

maksimum częstotliwości granicznej przy udziale kobaltu na poziomie 15%. W tym przypadku szerokość piku oraz jego lokalizacja mogą świadczyć o występowaniu umiarkowanego tłumienia (parametr α w równaniu Landau-Lifshitz-Gilbert – LLG) oraz dobrej jednorodności materiału [161].

Analogiczną analizę przeprowadzono dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ uzyskanego w trakcie ciągłej obróbki cieplnej w temperaturze 485 °C (rys. 72). W początkowym zakresie częstotliwości obserwowana jest wysoka wartość początkowa μ' na poziomie 4700, która jest porównywalna z wartością uzyskaną dla stopu $\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$. Wraz ze zwiększeniem częstotliwości obserwowane jest stopniowe zmniejszenie μ' w całym zakresie częstotliwości. Wartość μ' przy częstotliwości 10^8 Hz wynosi nadal 2800, co oznacza dobre właściwości wysokoczęstotliwościowe. Zmniejszenie wartości μ' jest mniej gwałtowne niż w próbkach z Nb i P – nie obserwuje się wyraźnego punktu załamania krzywej. μ' osiąga wyższe wartości maksymalne niż w przypadku grupy $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%). Wartości uzyskane dla μ'' osiągają poziom nieznacznie powyżej 15 000 (gdzie maksymalna wartość $\mu'' \approx 10\,000$ dla $\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$). μ'' zmniejsza się, osiągając wartość około 3 000 przy częstotliwości 10^6 Hz i powyżej 1 000 dla częstotliwości od 10^7 Hz do $1,1 \cdot 10^8$ Hz. Nie zaobserwowano wyraźnego „maksimum” rezonansowego – zachowanie μ'' jest typowe dla materiałów o dominującym mechanizmie strat relaksacyjnych. Zgodnie z artykułem [161] szerokie i zniekształcone piki μ'' oznaczają występowanie istotnych efektów tłumienia, co utrudnia jednoznaczną interpretację według klasycznego prawa Snoeka [162, 163].



Rysunek 72 Charakterystyki składowych rzeczywistej i urojonej przenikalności magnetycznej dla rdzenia przygotowanego ze stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, uzyskanego w wyniku przeprowadzenia ciągłej ultraszybkiej obróbki cieplnej w temperaturze 480°C .

Rdzenie wykonane z taśm $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) charakteryzują się lepszym profilem dynamicznym i bardziej wyraźnym maksimum strat magnetycznych w odniesieniu do próbki $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, co czyni ten materiał bardziej przewidywalnym i korzystnym dla aplikacji mikrofalowych. Zastosowanie Nb i P stabilizuje strukturę i poprawia właściwości magnetyczne.

Stop $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, mimo wysokiej przenikalności statycznej, wykazuje większe straty w wyższych częstotliwościach oraz mniej regularny profil $\mu''(f)$, co może świadczyć o większej niejednorodności i mniejszej stabilności magnetycznej.

Z punktu widzenia zastosowania prawa Snoeka [163] i jego uogólnień, stop $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) jest materiałem bardziej "modelowym", umożliwiającym dokładniejszą analizę i prognozowanie właściwości w oparciu o μ' i μ'' .

Korelacja charakterystyk μ' i μ'' z mikrostrukturą wskazuje, że dodatki Nb i P skutecznie ograniczają wzrost krystalitów i wpływają na wysoką wartość μ' przy niskich częstotliwościach. Dodatek Co, choć obniża wartość μ' , przesuną f_{gr} w kierunku wyższych częstotliwości, co jest korzystne dla zastosowań w nagrzewnicach indukcyjnych i filtrach przetwornic pracujących powyżej 100 kHz. Z punktu widzenia strat energetycznych istotne jest to, że μ'' nie wykazuje dużego piku bocznego ani asymetrii, co świadczy o małej liczbie defektów strukturalnych powodujących niejednorodne rozpraszanie energii.

Otrzymane wyniki dobrze wpisują się w przewidywania modelu Snoeka [163]: materiały o wysokim M_s (stop $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$) wykazują wyższe f_{gr} , natomiast dodatki niemagnetyczne (Nb, P) stabilizują strukturę i ograniczają straty, utrzymując niską wartość parametru α . Porównanie z literaturą [50, 81] potwierdza, że otrzymane wartości μ' i f_{gr} są porównywalne z najlepszymi materiałami nanokrystalicznymi stosowanymi w rdzeniach do przetwornic średnich i wysokich częstotliwości. Na podstawie analizy charakterystyk μ' i μ'' można wskazać optymalny zakres składu chemicznego serii stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla x równego 10 i 15 at. % Co jako kompromis pomiędzy wysoką przenikalnością statyczną a szerokim pasmem pracy. Wyniki te stanowiły jeden z argumentów przy wyborze materiału do wdrożenia w firmie ENRX. Potwierdzają bowiem, że materiał zachowuje wysoką sprawność w zakresie od kHz do kilku MHz, co jest ważne w kontekście możliwości miniaturyzacji nagrzewnic.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Szczegółowa analiza uzyskanych na każdym etapie wyników pozwoliła na podsumowanie zrealizowanych prac:

1. Proces odlewania stopu bazowego $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ okazał się trudniejszy i częściej powodował problemy z zatykaniem się szczeliny w tyglu kwarcowym. Jako optymalne warunki procesu wytwarzania taśm ze stopów $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ oraz $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.% określono temperaturę odlewu w przedziale od 1220 do 1240°C i ciśnienie wypychania od 24 do 27 kPa. Parametry te zapewniały ciągłość wypływu ciekłego metalu, stałą szerokość taśmy oraz brak istotnych defektów. Natomiast zbyt wysoka temperatura prowadziła do przegrzania wsadu, skutkującego kruchością taśmy, a zbyt niskie temperatury powodowały niecałkowite przetopienie stopu, prowadząc do nieregularnego wpływu metalu, taśm o zmiennej szerokości lub przytykania szczeliny tygla.
2. Badania struktury stopów w stanie po oddaniu wykazały występowanie struktury amorficznej dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ oraz amorficzno-krystalicznej dla stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$. Na dyfraktogramach rentgenowskich zaobserwowano zwiększenie intensywności refleksów dyfrakcyjnych dla próbek o zwiększonym udziale Co. Najbardziej widoczne zmiany w strukturze taśm po odlaniu obserwuje się dla próbki o udziale $\text{Co} \geq 15$ at.%, a występowanie refleksu dla kąta $2\theta \approx 65^\circ$ wskazuje na częściową krystalizację fazy $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$.
3. Rentgenowska analiza fazowa dla różnych stref taśmy (początek, środek, koniec) wskazuje na lokalne różnice w stopniu krystalizacji, szczególnie wyraźne w końcowej części taśmy (rys. 31).
4. Analiza EDS potwierdziła, że składy wszystkich badanych próbek są zbliżone z projektowanymi w pracy składami stechiometrycznymi. Odchylenia są niewielkie i mieszczą się w granicach błędów metody EDS, co potwierdza poprawność procesu wytwarzania taśm. Mimo ograniczeń detekcyjnych metody EDS dla B i P, ich udział (odpowiednio 7,8–10,6 at.% B oraz około 2 at.% P) utrzymuje się na poziomie bardzo zbliżonym do projektowanego. Świadczy to o niskim parowaniu tych pierwiastków podczas odlewu stopu wstępnego oraz taśmy. Udział kobaltu zwiększa się systematycznie zgodnie z planowanym

składem – od 0 do 20 at.%. Obserwowany nadmiar Co (np. 23,1 at.% w próbce $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$) może wynikać z lokalnych fluktuacji lub różnic w objętości analizowanej, ale nie wpływa istotnie na ogólną jakość taśmy. Udział niobu w badanych stopach utrzymuje się w przedziale od 4,58 do 5,08 at.%. Mapy rozkładu pierwiastków (Fe, Co, Nb, B, P) wskazują na brak aglomeracji i segregacji pierwiastków, zarówno na przekrojach poprzecznych, jak i powierzchniach bocznych taśm. Rozkład niobu szczególnie wrażliwego na segregację pozostaje równomierny, co eliminuje ryzyko tworzenia się lokalnych faz.

5. Na podstawie przeprowadzonej analizy *in-situ* TEM można stwierdzić, że zarówno dla stopów z układu Fe-Co-Nb-B-P jak i $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ – proces krystalizacji przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie obejmuje zarodkowanie i wzrost krystalitów fazy $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ oraz stabilizację mikrostruktury a w drugim powstawanie magnetycznie twardych borków żelaza $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$.
6. Dla stopów $\text{Fe}_{64,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ wykazano w trakcie badań *in-situ* TEM, że główną fazą krystaliczną powstającą podczas wygrzewania jest faza $\alpha\text{-(Fe,Co)}$, której wzrost zachodzi intensywnie do temperatury około 500 °C, a następnie ulega stabilizacji. Obecność kobaltu miała ograniczony wpływ na końcową wielkość krystalitów, a główna przemiana fazowa zachodziła w sposób zbliżony we wszystkich analizowanych próbkach. Faza $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$, występująca głównie przy niższych udziałach Co, była związana z lokalnym przegrzaniem próbki w procesie odlewania.
7. W przypadku stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ analiza TEM wykazała, że krystalizacja przebiegała stopniowo, z widocznym początkiem przemian już w temperaturze 420 °C. Analiza obrazów TEM oraz dyfrakcji elektronowych SADP jednoznacznie wskazuje na formowanie się nanokrystalicznej fazy $\alpha\text{-(Fe,Co)}$, przy jednoczesnym zachowaniu osnowy amorficznej. Zwiększenie temperatury prowadzi do zwiększenia stopnia krystaliczności (zarówno ilości krystalitów jak i ich wielkości) oraz rozwoju wyraźnych granic ziaren. Występowanie fazy typu Fe_2B , potwierdzone zarówno przez dyfrakcję, jak i pomiary międzypłaszczyznowe, świadczy o lokalnym formowaniu się borków żelaza, co może negatywnie wpływać na właściwości magnetyczne materiału (potwierdza to między innymi zwiększenie wartości pola koercji).

8. Eksperymenty, przeprowadzone z różnymi szybkościami nagrzewania ($20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, wykazały wpływ szybkości nagrzewania na pojawiające się zarodki oraz dendrytyczny charakter krystalitów. Jednocześnie większy udział fazy amorficznej sugeruje, że szybkie nagrzewanie może ograniczać krystalizację, dając możliwość tworzenia stabilnych materiałów nanokrystalicznych w osnowie amorficznej.
9. Główną fazą krystaliczną zidentyfikowaną po wygrzaniu ($525\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min) jest faza $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, co dodatkowo potwierdza wartość pola nadsubtelnego ($B_{hf} > 30\text{ T}$) oraz obecność charakterystycznego sekstetu w widmach mössbauerowskich. Zwiększenie udziału kobaltu skutkuje zwiększeniem średniego pola nadsubtelnego B_{hf} dla fazy krystalicznej, poszerzeniem rozkładu B_{hf} (wskazuje na udział kobaltu w sieci krystalicznej oraz zwiększoną różnorodność lokalnych konfiguracji atomowych).
10. Obecność struktury amorficznej potwierdzają składowe w zakresie $B_{hf} = 4\text{--}22\text{ T}$. Zwiększenie udziału Co w stopie $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20\text{ at.}\%$ powoduje niewielkie przesunięcie tych pól w kierunku wyższych wartości, co świadczy o modyfikacji lokalnego otoczenia atomów Fe w fazie amorficznej. Prowadzenie obróbki cieplnej w zewnętrznym polu magnetycznym (125 kA/m) prowadzi do zwiększenia orientacji uporządkowanej momentów magnetycznych (mniejszy kąt między kierunkiem magnetyzacji a kierunkiem γ promieniowania), częściowego uporządkowania zarówno fazy krystalicznej jak i amorficznej oraz ma korzystny wpływ na właściwości magnetyczne (np. wpływ na H_c czy B_s).
11. Zwiększanie szybkości nagrzewania analizowane w trakcie pomiarów kalorymetrycznych powoduje systematyczne przesunięcie początku krystalizacji do wyższych temperatur zgodnie z obserwacjami w trakcie badań *in-situ* TEM. Dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ zaobserwowano dwa efekty cieplne na krzywych DSC, odpowiadające formowaniu się faz $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ oraz borków żelaza typu Fe_2B . Z punktu widzenia właściwości magnetycznych, pożądane jest prowadzenie obróbki cieplnej poniżej temperatury drugiego etapu krystalizacji, aby uniknąć powstawania faz magnetycznie twardych. W pozostałych stopach pojawia się wyraźny efekt cieplny związany z krystalizacją $\alpha\text{-Fe}$ lub $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, wskazujący przesunięcie do wyższych temperatur wraz ze zwiększeniem szybkości nagrzewania.

12. Na podstawie analizy Kissingera wyznaczono energię aktywacji E_a , która różni się istotnie między badanymi stopami. Najniższą E_a (201,6 kJ/mol) uzyskano dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ – brak Nb i P powoduje niższą stabilność termiczną i skłonność do niekontrolowanej krystalizacji.
13. Najwyższą energię aktywacji (278 kJ/mol) odnotowano dla stopu $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, co wskazuje na korzystny wpływ Nb i P jako stabilizatorów struktury amorficznej i inhibitorów wzrostu ziaren. Dodatki Nb i P zwiększają „stabilność fazy amorficznej”, umożliwiając prowadzenie obróbki cieplnej w skali przemysłowej. Energia aktywacji począwszy od 20 at.% udziału kobaltu zmniejsza się, osiągając minimum dla stopu $\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (245,3 kJ/mol), przy czym wartość energii aktywacji dla $\text{Fe}_{79,5}\text{Co}_5\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (257,5 kJ/mol) nieznacznie wzrasta w stosunku do $\text{Fe}_{74,5}\text{Co}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (246,4 kJ/mol). Wskazuje to na nieliniowy wpływ Co na mechanizmy krystalizacji.
14. Na podstawie modelu Avramiego dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ wyznaczono współczynnik n wynoszący od 1,13 do 1,74, który wskazuje na jednowymiarowy wzrost krystalitów (np. na niedoskonałościach, klastrach, granicach lokalnych). Parametr k zwiększa się wykładniczo ze zwiększeniem temperatury wygrzewania, co potwierdza silny wpływ temperatury na szybkość przemiany (wzrost aktywnych miejsc zarodkowania, zwiększenie szybkości przyrostu istniejących krystalitów).
15. Badania wykonane z wykorzystaniem mikroskopii Kerra wykazały, że wraz ze zwiększeniem udziału kobaltu w stopach $\text{Fe}_{64,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) obserwuje się zwiększenie wartości pola koercji, co świadczy o narastającej anizotropii magnetycznej oraz nasileniu oddziaływań wymiennych. Skład chemiczny istotnie wpływa na mikrostrukturę domenową – próbki o wyższym udziale Co charakteryzują się bardziej wyrazistym układem domen i silniejszym kontrastem magnetoptycznym.
16. Obróbka cieplna przy zastosowaniu poprzecznego pola magnetycznego skutecznie indukuje jednoosiową anizotropię magnetyczną w płaszczyźnie powierzchni taśmy, prostopadle do jej osi. Zastosowane pole magnetyczne w czasie wygrzewania wpływa na uporządkowanie kierunku magnetyzacji, efekty obserwuje się dla pola o natężeniu od 94,5 do 140,3 kA/m. Zidentyfikowano występowanie łatwej płaszczyzny magnetyzacji w badanych materiałach,

- z preferencją ustawiania ścian domenowych z kierunkiem pola stosowanego w trakcie obróbki cieplnej.
17. W stanie rozmagnesowanym występuje drobna, przypadkowa struktura domenowa, typowa dla materiałów amorficznych bez anizotropii kierunkowej. Podczas przemagnesowania obserwuje się stopniową reorganizację domen, z ruchem ścian w kierunku prostopadłym do pola – zgodnie z mechanizmem przemagnesowania domenowego.
 18. Wstępne testy wykazały, że obróbka cieplna w zakresie wartości temperatur od 425 do 575 °C umożliwia uzyskanie korzystnych właściwości magnetycznych (wysoka indukcja nasycenia $B_s \geq 1,6$ T oraz niska wartość pola koercji $H_c \leq 50$ A/m). Obróbka w temperaturze 525 °C, zapewniła kompromis między wysoką indukcją nasycenia a istotnym obniżeniem remanencji dla próbek wygrzewanych z zastosowaniem zewnętrznego pola magnetycznego. Zwiększenie temperatury do 625 °C oraz dalsze do temperatury 735 °C skutkowało pogorszeniem właściwości magnetycznych (obniżenie B_s do 0,25 T – w badanym polu o natężeniu 1500 A/m – oraz znaczne zwiększenie H_c do ponad 500 A/m), co wskazuje na tworzenie się fazy borków żelaza.
 19. Dodatek kobaltu w zakresie od 5 do 10 at.% wykazuje pozytywny wpływ na właściwości magnetyczne w postaci zwiększenia indukcji nasycenia do wartości maksymalnych 1,67–1,70 T, utrzymania niskiej wartości pola koercji (~30 A/m) i niskich strat mocy (~1,1–1,7 W/kg). Dalsze zwiększenie udziału Co (15–20%) prowadzi do zmniejszenia B_s do 1,64 T, zwiększenia H_c (do ~48 A/m) i P_s (do ~2,2 W/kg), co jest szczególnie widoczne dla próbki o 20% udziału Co, gdzie obserwuje się zwiększenie pola koercji i strat.
 20. Obróbka cieplna w polu magnetycznym (140 kA/m) skutkuje zmniejszeniem remanencji B_r , szczególnie przy wyższych udziałach Co (dla Co₂₀ – zmniejszenie wartości B_r z 0,379 T do 0,116 T). Zaobserwowano również zwiększenie pola koercji, szczególnie widoczny dla Co₁₀ (65,7 A/m). Dodatkowo zauważono:
 - zwiększenie B_s przy zwiększeniu natężenia pola,
 - zwiększenie strat mocy P_s (szczególnie przy wysokich wartościach pola).
 21. Straty mocy zwiększają się wykładniczo wraz ze zwiększeniem częstotliwości, co jest typowe dla materiałów magnetycznie miękkich. Najniższe straty obserwowano dla próbek stopu Fe_{84,5}Nb₅B_{8,5}P₂ szczególnie przy niższych

- indukcjach. Dodatek Co zwiększa straty, w szczególności przy wyższych poziomach indukcji oraz częstotliwości powyżej 10 kHz, co ogranicza zastosowania w układach wysokoczęstotliwościowych.
22. Dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ zaobserwowano możliwość uzyskania wartości pola koercji poniżej H_c uzyskanej dla próbki w stanie po odlaniu (30 A/m) w trakcie obróbki cieplnej między stalowymi blokami w temperaturze 485 °C w czasie od 1 do 5 s. Jednocześnie metoda ta pozwoliła na uzyskanie maksymalnych wartości indukcji w rdzeniu na poziomie 1,81 T ($H_c = 30$ A/m) oraz 1,83 T ($H_c = 41$ A/m) dla obróbek w temperaturze 460 °C i w czasie odpowiednio 60 s i 180 s.
23. Najwyższe wartości indukcji nasycenia B_s (do 1,91 T) dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ uzyskano z wykorzystaniem ciągłej ultraszybkiej obróbki cieplnej o czasie obróbki 0,15 s w temperaturze 520 °C przy jednoczesnym zwiększeniu pola koercji do 93 A/m. Próbki rdzeni uzyskane z taśm obrabianych w niższych temperaturach cechowały się wysoką indukcją nasycenia od 1,78 T (500 °C) do 1,89 T (480 °C).
24. Stopy $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 5$ i $x = 10$ at. % są najbardziej perspektywiczne do zastosowań w podwyższonych częstotliwościach – łącząc wysoką indukcję nasycenia oraz niskie straty. Zwiększenie udziału kobaltu w wygrzewanych w poprzecznym polu magnetycznym rdzeniach wykonanych ze stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) skutkuje zwiększeniem zarówno poprzecznego pola anizotropii H_k , jak i indukowanej anizotropii magnetycznej K_u .
25. Dla próbki o najwyższym udziale Co (20 at.%) uzyskano najwyższą wartość pola anizotropii $H_k = 750$ A/m oraz najwyższą wartość anizotropii magnetycznej $K_u = 637$ J/m³.
26. Zmniejszenie udziału kobaltu powoduje zmniejszenie wartości H_k i K_u dla próbki $\text{Fe}_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ uzyskano $H_k = 37$ A/m oraz $K_u = 30$ J/m³.
27. Zależność K_u od udziału Co ma charakter nieliniowy i wskazuje, że zwiększenie udziału Co silnie wzmacnia zdolność materiału do formowania uporządkowanej struktury domenowej pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Zwiększenie natężenia zewnętrznego pola magnetycznego podczas wygrzewania (od 94,5 do 140,3 kA/m) prowadzi do umiarkowanego zwiększenia wartości H_k oraz K_u .

28. Wpływ zastosowania zewnętrznego pola magnetycznego jest istotny na właściwości magnetyczne i indukowaną anizotropię magnetyczną, ale mniejszy niż wpływ udziału Co (różnica dla próbki Co_{20} i Co_0 w polu 140,3 kA/m wynosi 600 J/m^3 , tabela 12). Wyniki potwierdzają, że największą efektywność indukowania anizotropii magnetycznej uzyskuje się dla stopów z udziałem Co na poziomie (15–20%) oraz wysokimi wartościami pola zewnętrznego obecnego w czasie obróbki cieplnej ($\geq 125 \text{ kA/m}$).
29. Dla aplikacji wymagających precyzyjnej kontroli anizotropii kierunkowej – np. w rdzeniach czujników pola magnetycznego lub transformatorów impulsowych – stopy $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ z uwagi na właściwości magnetyczne mogą być szczególnie interesujące.
30. Skuteczność prowadzenia obróbki termomagnetycznej dla stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20 \text{ at.}\%$) można optymalizować, dobierając zarówno skład chemiczny, jak i parametry pola zewnętrznego – przy czym skład (udział Co) ma kluczowe znaczenie.
31. Wykazano, że dodatki Nb i P zwiększają stabilność termiczną oraz jednorodność składu chemicznego. Wyniki badań DSC, TEM oraz analizy Kissingera wykazały wyraźne zwiększenie energii aktywacji (E_a) oraz zahamowanie wzrostu krystalitów w obecności Nb i P w stosunku do stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$. Stopy te charakteryzowały się jednorodnym rozkładem pierwiastków, dzięki czemu możliwa była kontrola krystalizacji i uniknięcie tworzenia twardych magnetycznie faz.
32. Najbardziej obiecujące pod kątem aplikacyjnym właściwości uzyskano dla materiałów z udziałem kobaltu od 5 do 10 at.%, poddanych obróbce w obecności zewnętrznego pola magnetycznego o natężeniu 94,5–125 kA/m – potwierdzono występowanie łatwej płaszczyzny magnetyzacji oraz korzystną strukturę domenową, a z punktu widzenia aplikacji wymagających precyzyjnej kontroli anizotropii kierunkowej stop $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ jest szczególnie interesujący.
33. Dla wysokoindukcyjnego stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ potwierdzono możliwość uzyskania indukcji nasycenia $B_s = 1,8 \text{ T}$. Zarówno w przypadku obróbki cieplnej taśm między stalowymi blokami, jak i w trakcie wykorzystania prototypowego urządzenia do ciągłej ultraszybkiej obróbki cieplnej (cURA), uzyskano wyniki potwierdzające postawioną tezę (1,81 T dla metody blokowej oraz 1,91 T dla

metody cURA). Szybkość nagrzewania, równomierne (jednostronne lub dwustronne) nagrzewanie oraz temperatura obróbki oraz czas jej trwania są kluczowymi elementami umożliwiającymi uzyskanie wysokiej wartości indukcji nasycenia przy zachowaniu wartości pola koercji na poziomie stopów z dodatkiem Nb oraz P, gdzie proces krystalizacji jest kontrolowany składem chemicznym.

Przytoczone w ramach podsumowania punkty pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Przeprowadzone badania potwierdziły, że projektowanie składu chemicznego i kontrola procesu obróbki cieplnej oraz cieplno-magnetycznej pozwalają na uzyskanie materiałów o właściwościach magnetycznych, dostosowanych do wymagań współczesnych układów energoelektronicznych. Wykazano, że częściowe zastąpienie żelaza kobaltem w stopach typu Fe-Co-B, uzupełnione dodatkiem Nb i P, prowadzi do uzyskania stabilnej, nanokrystalicznej mikrostruktury oraz wysokiej indukcji nasycenia – przekraczającej wartość 1,6 T. Zastosowanie odpowiednio dobranej obróbki cieplno-magnetycznej dodatkowo umożliwiło wprowadzenie kontrolowanej anizotropii magnetycznej, czego efektem było obniżenie strat mocy i poprawa kształtu pętli histerezy.
- Badania mikrostrukturalne (XRD, TEM, analiza *in-situ*) oraz pomiary DSC/DTA potwierdziły, że proces krystalizacji w badanych stopach $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ oraz $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.% przebiega dwuetapowo, a jego kinetyka jest silnie uzależniona od udziału kobaltu oraz szybkości nagrzewania. Dzięki temu możliwe było precyzyjne wyznaczenie warunków cieplnych, które pozwalają na zatrzymanie krystalizacji na etapie formowania korzystnej fazy $\alpha\text{-(Fe,Co)}$, przy jednoczesnym uniknięciu niepożądanego powstawania twardych magnetycznie faz borkowych. Obecność Nb i P istotnie zwiększała stabilność termiczną, co umożliwiało prowadzenie obróbki w warunkach zbliżonych do przemysłowych bez utraty jednorodności struktury.
- Z punktu widzenia aplikacyjnego najkorzystniejsze właściwości uzyskano dla stopów $\text{Fe}_{79,5}\text{Co}_5\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ oraz $\text{Fe}_{74,5}\text{Co}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, które łączyły wysoką indukcję nasycenia, niskie straty oraz małe pole koercji. Wyniki badań potwierdziły też, że zastosowanie pola magnetycznego podczas wyżarzania jest

skutecznym sposobem wprowadzania jednoosiowej anizotropii, co jest istotne przy projektowaniu rdzeni do pracy w dużej częstotliwości. Dodatkowo wykazano, że w przypadku stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ możliwe jest osiągnięcie B_s powyżej 1,9 T, dzięki ultraszybkiej obróbce cieplnej, przy jednoczesnym utrzymaniu H_c na akceptowalnym poziomie.

- Uzyskane rezultaty w pełni potwierdzają postawioną tezę badawczą. Opracowana metodyka projektowania składu i doboru parametrów obróbki cieplnej pozwala na wytwarzanie materiałów magnetycznie miękkich nowej generacji, które spełniają wymagania wysokoczęstotliwościowego przetwarzania dużych mocy. Wyniki te mają zarówno wymiar poznawczy – umożliwiają lepsze zrozumienie mechanizmów krystalizacji i indukowania anizotropii – jak i praktyczny, dając podstawy do wdrożenia nowych materiałów w zastosowaniach przemysłowych, takich jak transformatory impulsowe, dławiki, nagrzewnice indukcyjne czy silniki elektryczne.

7. CZĘŚĆ WDROŻENIOWA

Celem części wdrożeniowej pracy doktorskiej było przygotowanie i sprawdzenie w warunkach przemysłowych nowej grupy stopów magnetycznie miękkich opartych na układzie Fe-Co-B-Nb-P, umożliwiających osiągnięcie wysokiej indukcji nasycenia ($B_s \approx 1,6\text{--}2,0\text{ T}$) oraz pracy w szerokim zakresie częstotliwości. Realizowane zadania obejmowały zarówno etap opracowania technologii wytwarzania, optymalizacji obróbki cieplnej, jak i praktycznej weryfikacji w postaci prototypowych rdzeni. W ramach prowadzonych w części wdrożeniowej prac wykonane zostały zadania mające na celu wprowadzenie do produkcji w Centrum Materiałów Funkcjonalnych, Łukasiewicz – IMN nowej grupy stopów umożliwiających osiągnięcie wysokich wartości indukcji nasycenia (1,6 T) i zastosowanie w szerokim zakresie częstotliwości.

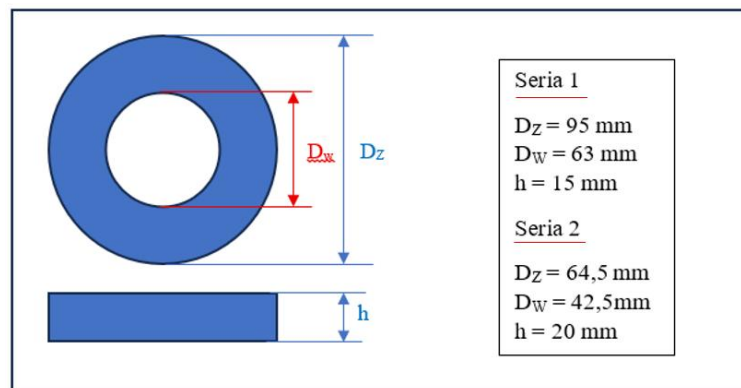
W części naukowej pracy doktorskiej ustalono parametry procesu melt-spinning zapewniające ciągłość taśmy. Kolejnym krokiem była optymalizacja warunków wygrzewania, prowadząca do kontrolowanej krystalizacji i wytworzenia struktury nanokrystalicznej. Uzyskane w ten sposób taśmy charakteryzowały się niskim polem koercji ($H_c \sim 35\text{ A/m}$) i wysoką indukcją nasycenia ($B_s > 1,6\text{ T}$), co potwierdzają pomiary pętli histerezy oraz analizy kinetyki krystalizacji. Wyniki te stworzyły solidną podstawę do weryfikacji materiału w warunkach aplikacyjnych.

We wdrożeniowej części pracy doktorskiej możliwe było wykorzystanie nowych stopów w realizacji zamówienia z firmy ENRX. Na podstawie zapytania ofertowego ENRX zaproponowano stop $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$, który najlepiej spełniał wymagania dotyczące wysokiej indukcji nasycenia i liniowej charakterystyki przenikalności w szerokim zakresie natężenia pola.

Opracowany w ramach pracy stop $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, porównano z dostępną na rynku stalą krzemową pod kątem możliwości stosowania w rozwiązaniach silnikowych. Ponadto wyznaczone zostały charakterystyki prądowe badanych próbek, umożliwiające projektowanie elementów indukcyjnych oraz przeprowadzone zostały wstępne badania możliwości prowadzenia ultraszybkiej obróbki cieplnej z wykorzystaniem rdzeni dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$. W trakcie konferencji SMM 27 (Soft Magnetic Materials), która odbyła się we wrześniu 2025 roku w Turynie zainteresowanie wysokoindukcyjnym stopem $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ wyraziła między innymi firma Ferrari.

7.1. RDZENIE DO ZASTOSOWAŃ W NAGRZEWNICACH INDUKCYJNYCH

W wyniku realizowanych prac wykonano dwie serie rdzeni nanokrystalicznych wykonanych ze stopu o składzie $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (rys. 73). Przygotowane rdzenie zostały użyte do budowy prototypowej serii nagrzewnic indukcyjnych o dużej mocy z serii Miniac (rys. 74).



Rysunek 73 Schemat rdzeni wykonanych dla firmy ENRX.

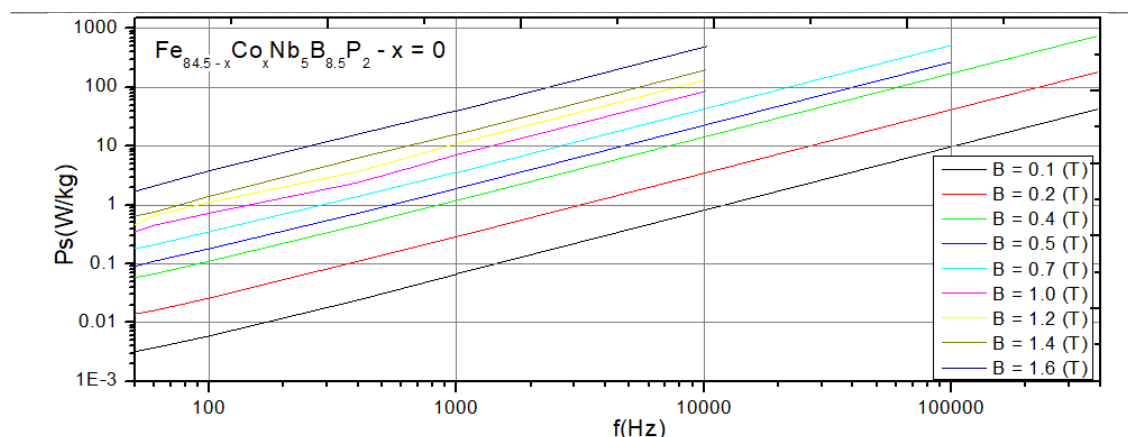


Rysunek 74 Nagrzewnica indukcyjna Miniac firmy ENRX [31], w której zastosowano rdzenie ze stopu o składzie $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$.

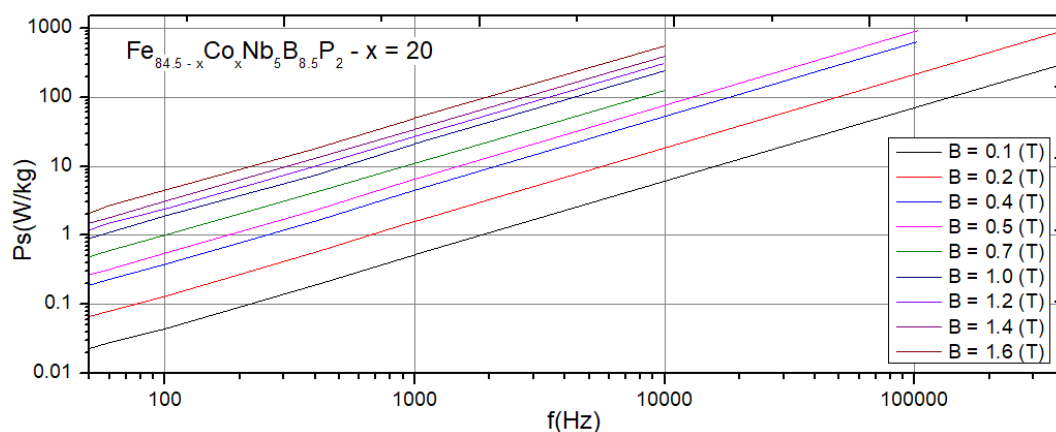
Charakterystyki strat mocy w funkcji częstotliwości pola magnesującego, wykonane dla rdzeni wygrzanych w temperaturze $525 \text{ }^{\circ}\text{C}$ w polu magnetycznym 125 kA/m , wykazały wykładnicze zwiększenie strat mocy przy wyższych częstotliwościach, typowe dla materiałów magnetycznie miękkich. Szczegółowa analiza wpływu udziału Co udowodniła, że przy niskich indukcjach ($B \leq 0,6 \text{ T}$) efekt zwiększenia strat mocy jest minimalny, natomiast przy wyższych wartościach indukcji ($B > 1 \text{ T}$) obserwuje się istotne zwiększenie strat mocy w rdzeniu. Dla zastosowań

wysokoczęstotliwościowych konieczne jest kompromisowe dobranie składu – udział Co w zakresie od 5 do 15 at.% zapewnia wyższą sprawność, przy zachowaniu korzystnej wartości B_s . W zastosowaniach wymagających wysokich indukcji konieczne może być wdrożenie dodatkowych systemów chłodzenia.

Na rysunkach 75 i 76 przedstawiono przykładowe charakterystyki strat mocy w rdzeniu w funkcji częstotliwości pola magnesującego dla rdzeni wykonanych z taśm badanych stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ dla $x = 0$ oraz 20 at.% wygrzewanych w temperaturze 525 °C w obecności zewnętrznego pola magnetycznego o natężeniu 125 kA/m. Wszystkie przedstawione wykresy wykazują klasyczny przebieg zwiększenia strat mocy w funkcji częstotliwości. Straty te rosną wykładniczo, co jest charakterystyczne dla materiałów magnetycznie miękkich – przy wyższych częstotliwościach dominują straty dynamiczne (straty histerezy oraz straty wirowo prądowe), a wykresy zawierające wyniki uzyskanych dla różnych wartości indukcji maksymalnej przedstawione w skali dwulogarytmicznej są charakterystycznymi równoległymi liniami prostymi. Stop bez dodatku kobaltu wykazuje najniższe straty mocy przy wszystkich poziomach indukcji i częstotliwości. Dodatek 5–10 at.% Co nieznacznie zwiększa straty mocy w całym zakresie częstotliwości, jednakże różnice są niewielkie przy niskiej indukcji ($B \leq 0,6$ T). Przy wyższej indukcji ($B > 1,0$ T) wpływ kobaltu jest bardziej widoczny – wartość P_s wzrasta. Zwiększenie udziału Co do 15 at.% powoduje dalszy wzrost strat mocy – krzywe oddalają się od układu przedstawionego dla udziału kobaltu $x = 0$ i 5 at.%, szczególnie przy częstotliwości > 10 kHz. Największe straty obserwowane są dla najwyższego udziału kobaltu. Przy $B = 1,2\text{--}1,4$ T wartości P_s przekraczają 100 W/kg już przy kilkunastu kHz. W zastosowaniu rdzeni wykonanych ze stopu $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ wprowadzone zostało dodatkowe chłodzenie układu w postaci stałego przepływu cieczy chłodzącej. Rozwiązanie to pozwoliło na wykorzystanie wysokiej indukcji nasycenia pomimo znaczących strat mocy w rdzeniu. Porównanie charakterystyk w zakresie do 1 kHz przy indukcji nasycenia na poziomie 1 T przedstawiono na rysunku 76. Wyraźnie zauważyć można, wpływ zwiększenia udziału kobaltu na zwiększenie strat mocy w odniesieniu do próbki bez dodatku kobaltu.



Rysunek 75 Charakterystyki strat mocy w rdzeniu dla stopu $Fe_{84.5}Nb_5B_{8.5}P_2$ wygrzewanego w temperaturze $525^\circ C$ oraz w obecności zewnętrznego pola magnetycznego 125 kA/m.



Rysunek 76 Charakterystyki strat mocy w rdzeniu dla stopu $Fe_{64.5}Co_{20}Nb_5B_{8.5}P_2$ wygrzewanego w temperaturze $525^\circ C$ oraz w obecności zewnętrznego pola magnetycznego 125 kA/m.

7.2. OBLICZENIA CHARAKTERYSTYK DO ZASTOSOWAŃ SILNIKOWYCH

Na podstawie zestawienia parametrów strat magnetycznych i szczegółowej analizy stopu $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$ we współpracy z dr hab. inż. Wojciechem Burlikowskim prof. Politechniki Śląskiej wykonano analizę porównawczą do najlepszego dostępnego obecnie na rynku komercyjnym materiału magnetycznie miękkiego N10 [164].

Dane uzyskane z analizy parametrów strat magnetycznych metodą Steinmetza i Bertottiego (tabela 14) potwierdzają te właściwości. Stop $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$ wykazuje bardzo niski współczynnik strat histerezy K_h na poziomie 0,0162 (Bertotti) oraz 0,0180 (Steinmetz), co bezpośrednio przekłada się na niższe straty energetyczne podczas

cyklicznego przemagnesowania, czyli wyższą efektywność energetyczną komponentów wykonanych z tego materiału.

Tabela 14 Dane uzyskane z analizy parametrów strat magnetycznych metodą Steinmetza i Bertottiego dla stopu Fe₆₇Co₂₀B₁₃ i blachy krzemowej N10.

Fe₆₇Co₂₀B₁₃ 4s@500°C - rdzeń	N10 0.1 blacha (do 400 Hz)
19:10:25: Bertotti results found:	19:09:02: Bertotti results found:
19:10:25: K _{exc} = 0,00012210102285319	19:09:02: K _{exc} = 0,000362904180255047
19:10:25: alpha = 1,63937681694071	19:09:02: alpha = 2,03340389602798
19:10:25: K _h = 0,0162047120513161	19:09:03: K _h = 0,0241239231712423
19:10:28: Bertotti results found (Maxwell):	19:09:04: Bertotti results found (Maxwell):
19:10:28: K _{exc} = 0,000114890167727709	19:09:04: K _{exc} = 0,000224658453253397
19:10:28: alpha = 1,63792854442411	19:09:04: alpha = 1,98306957842135
19:10:28: K _h = 0,0162946881018454	19:09:04: K _h = 0,0253770128130835
19:10:33: Steinmetz results found:	19:09:08: Steinmetz results found:
19:10:33: K _h = 0,018055162170856	19:09:08: K _h = 0,0251332343919878
19:10:33: K _{eddy} = 1E-7	19:09:08: K _{eddy} = 6,78933475695312E-7
19:10:33: alpha = 1,57390131615585	19:09:08: alpha = 1,35263093899518
19:10:33: beta = 0	19:09:08: beta = 0,566269674096807

Dodatkowo współczynnik K_{exc} odpowiedzialny za straty z przemagnesowania dynamicznego wynosi 0,00012, co świadczy o wyjątkowo niskiej podatności na histerezy dynamiczne i rezonanse domenowe w wyższych częstotliwościach. Taka cecha jest szczególnie cenna w zastosowaniach z impulsowymi lub wysokoczęstotliwościowymi przebiegami prądu np. w transformatorach impulsowych, cewkach filtrujących czy silnikach zasilanych falownikiem. Współczynnik strat prądów wirowych K_{eddy} dla tego materiału wynosi tylko $1,0 \times 10^{-7}$, co w praktyce oznacza minimalne nagrzewanie się rdzenia przy pracy w zakresie kilkuset Hz do kilku kHz. W efekcie możliwe jest znaczące uproszczenie systemów chłodzenia, miniaturyzacja komponentów oraz zwiększenie ich żywotności.

Dodatkowo wartość wykładnika $alpha$, będącego miarą nieliniowości strat w zależności od indukcji, utrzymuje się na poziomie około 1,57–1,64, co wskazuje na stabilne

zachowanie materiału przy zmianach amplitudy pola magnetycznego. Brak komponentu *beta* w analizie Steinmetza (wartość równa 0) oznacza, że materiał charakteryzuje się wyjątkową odpornością na zmiany częstotliwości pracy – jego straty nie zwiększają się gwałtownie przy zwiększaniu częstotliwości, co czyni go niezwykle przewidywalnym w warunkach dynamicznych. Dla porównania, materiał N10 o porównywalnej gęstości mocy i podobnym zastosowaniu wykazuje wyższe wartości K_h (około 0,0254), wyższy K_{exc} (0,00022) i znacznie wyższy K_{eddy} (około $6,79 \times 10^{-7}$), a jego *alpha* sięga 1,98 – co wskazuje na ostrą nieliniowość strat – a *beta* wynosi 0,57, co oznacza zwiększające się straty wraz ze zwiększeniem częstotliwości, szczególnie powyżej 400 Hz. Na tle blachy N10, stop Fe₆₇Co₂₀B₁₃ wykazuje zatem lepsze właściwości w niemal każdym kluczowym aspekcie: niższe straty przy porównywalnym lub wyższym poziomie B_s , lepszą stabilność magnetyczną, przewidywalne zachowanie w szerokim zakresie częstotliwości, a także mniejsze wymagania względem chłodzenia i ekranowania. Są to właściwości szczególnie pożądane do zastosowań w nowoczesnych urządzeniach energoelektronicznych, takich jak wysokosprawne silniki elektryczne, przetwornice DC/DC czy transformatory pracujące w podwyższonej częstotliwości.

Wymogi wysokiej jednorodności składu oraz kontrolowanego wygrzewania metodą ultraszybkiej obróbki cieplnej stanowią wyzwanie technologiczne i wymagają dalszych prac prowadzonych z wykorzystaniem próbek o większych wymiarach.

7.3. ULTRASZYBKĄ OBRÓBKĄ CIEPLNĄ RDZENI

W ramach prowadzonych prac wdrożeniowych stopu Fe₆₇Co₂₀B₁₃ przeprowadzona została wstępna seria obróbek cieplnych w temperaturze 500 °C w czasie 1, 2, 3, 4, 5 oraz 10 s. Przykładowy rdzeń przedstawiony został na rysunku 77.

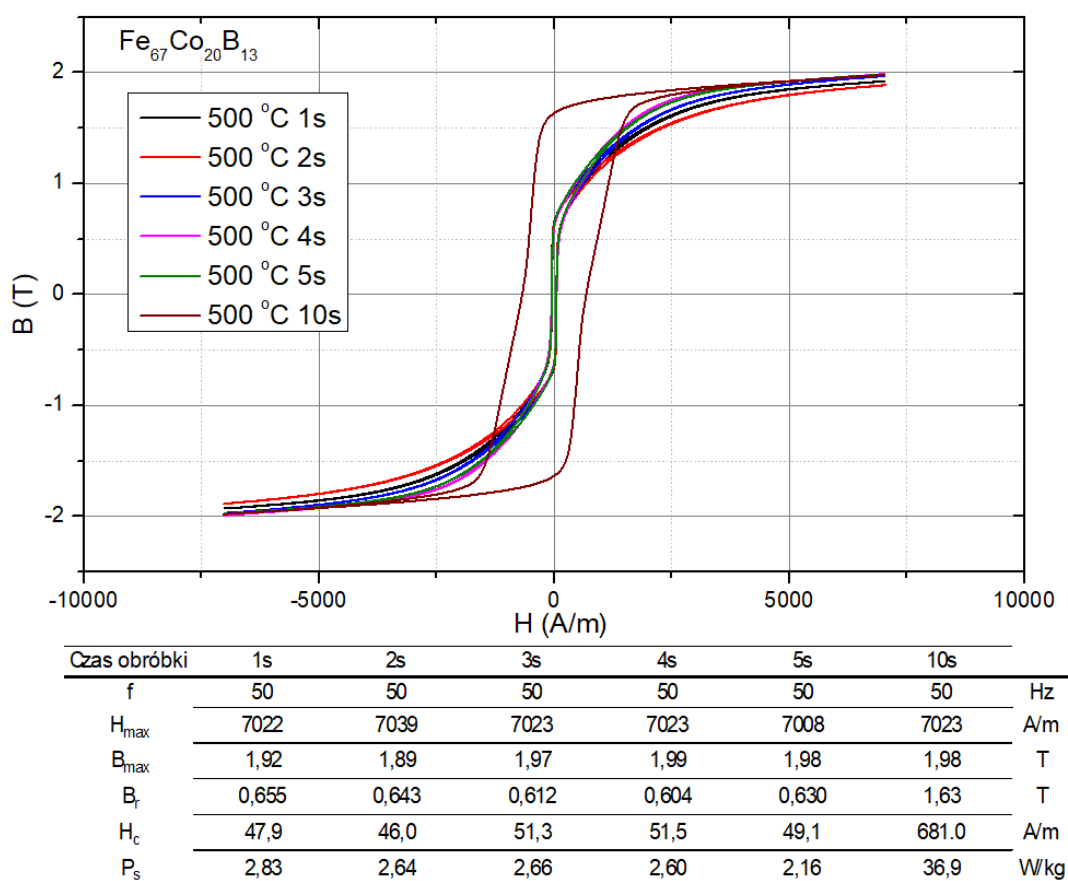


Rysunek 77 Rdzeń wykonany z taśmy stopu Fe₆₇Co₂₀B₁₃ po obróbce cieplnej w temperaturze 500°C w czasie 1 s.

Wymiary rdzeni poddanych testowej obróbce cieplnej:

- D_z = 30 mm
- D_w = 25 mm
- h = 10 mm
- m ~ 11 g
- ρ = 7,58 g/cm³

Wyniki otrzymanych pętli histerezy zostały przedstawione na rysunku 78. Uzyskane wyniki indukcji nasycenia na poziomie 1,99 T oraz utrzymujące się wartości pola koercji na poziomie ~50 A/m, potwierdziły możliwość otrzymywania wysokiej jakości materiału w postaci rdzeni. Planowane dalsze prace będą obejmowały próby wytworzenia materiału w większych wymiarach. Przy obróbce cieplnej w czasie 10 s pole koercji zwiększa się ponad 10 krotnie do wartości 681 A/m.



Rysunek 78 Pętla histerezy magnetycznej dla rdzeni $Fe_{67}Co_{20}B_{13}$.

7.4. PODSUMOWANIE CZĘŚCI WDROŻENIOWEJ

W ramach części wdrożeniowej rozprawy opracowano i przetestowano w warunkach przemysłowych rodzinę stopów magnetycznie miękkich opartych na układzie Fe-Co-B-Nb-P. Otrzymane materiały charakteryzują się wysoką indukcją nasycenia (około 1,6 T) oraz niskimi stratami mocy w szerokim zakresie częstotliwości. Opracowano parametry procesu wytwarzania taśm metodą melt-spinning oraz zoptymalizowano warunki wygrzewania, tak aby uzyskać jednorodny nanokrystaliczny materiał o małej wartości pola koercji (około 35 A/m). Wyniki badań laboratoryjnych potwierdzono w praktyce, wytwarzając serię rdzeni toroidalnych dla firmy ENRX, które zostały następnie wykorzystane w prototypowych nagrzewnicach indukcyjnych serii Miniac.

Przeprowadzono również porównanie właściwości taśm uzyskanych ze stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ z konwencjonalną stalą krzemową N10. Wyniki wskazały na wyraźnie niższe straty histerezy i prądów wirowych oraz większą stabilność parametrów w funkcji częstotliwości. Analiza strat metodą Steinmetza i Bertottiego wykazała niski współczynnik strat „K” w zakresie 0,016–0,018 oraz bardzo mały udział strat dynamicznych. Dzięki tym właściwościom możliwe jest projektowanie bardziej kompaktowych komponentów i zmniejszenie wymagań dotyczących chłodzenia przy jednoczesnym zwiększeniu sprawności układów.

W pracy doktorskiej przeprowadzono także próby wykorzystania ultraszybkiej obróbki cieplnej (URA), które pozwoliły otrzymać materiały o indukcji nasycenia zbliżonej do 2 T przy zachowaniu pola koercji na poziomie około 50 A/m. Efekty te zostały dobrze ocenione przez partnerów przemysłowych, a wyniki wzbudziły zainteresowanie w branży motoryzacyjnej.

Rezultaty pracy (już częściowo wdrożone) stwarzają realne możliwości wdrożenia opracowanych stopów do seryjnej produkcji rdzeni przeznaczonych do przetwornic energoelektronicznych, transformatorów impulsowych i dławików wysokoczęstotliwościowych. Planowane są dalsze prace uwzględniające między innymi:

- przejście z produkcji laboratoryjnej do zautomatyzowanej, umożliwiającej wygrzewanie rdzeni wykonanych z taśmy ze stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$,

-
- badania wpływu udziału kobaltu na straty mocy w wyższych częstotliwościach oraz rozważeniu alternatywnych dodatków stopowych (np. Mo, Cu), które mogłyby dodatkowo poprawić właściwości magnetyczne,
 - ocenę właściwości oraz parametrów pracy w warunkach zmiennej temperatury i przy dużych obciążeniach.

Jako potencjalne zastosowania zidentyfikowano obszary związane z elektromobilnością układami zasilania odnawialnych źródeł energii oraz kompaktowymi systemami nagrzewania indukcyjnego w przemyśle. Dzięki powtarzalności parametrów opracowane stopy mogą być użyteczne w precyzyjnych czujnikach pola magnetycznego i urządzeniach pomiarowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Errede, „A Brief History of The Development of Classical Electrodynamics,” Loomis Laboratory of Physics, The University of Illinois, 2007.
- [2] S. A. K. Mojlish, D. Sutanto, K. M. Muttaqi, „Impacts of ultrafast charging of electric vehicles on power grids: State-of-the-art technologies, case studies, and a proposed improvement using a solid-state transformer,” *Journal of Energy Storage*, tom 107, nr 224913, pp. 1-20, 2025.
- [3] Y. Guo, Y. Chang, B. Lu, „A review of temperature prediction methods for oil-immersed transformers,” *Measurement*, tom 239, nr 115383, pp. 1-17, 2025.
- [4] G. Ouyang, X. Chen, Y. Liang, C. Macziewski, J. Cui, „Review of Fe6,5wt%Si high silicon steel - A promising soft magnetic materials for sub-kHz application,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 481, pp. 234-250, 2019.
- [5] S. Chu, B. Zhou, B. Mao, „State of the art and prospects on the metallurgical design and manufacturing process of grain-oriented electric steels,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 614, nr 172739, pp. 1-27, 2025.
- [6] M. E. McHenry, M. A. Willard, D. E. Laughlin, „Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets,” *Progress in Materials Science*, tom 44, pp. 291-433, 1999.
- [7] S. M. Magnetics, „Inside Soft Magnetic Materials: Key Performance Indicators (KPIs) for Soft Magnetic Materials – Part 2,” SM Magnetics, 2022. [Online]. Available: <https://www.eeworldonline.com/whats-the-difference-between-hard-and-soft-magnetic-materials-faq>. [Data uzyskania dostępu: 10 09 2025].
- [8] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, „New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure,” *Journal of Applied Physics*, nr 64, pp. 6044-6046, 11 1988.

-
- [9] A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue, Y. Hirotsu, T. Masumoto, „Magnetic properties and microstructure of nanocrystalline bcc Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 329-333, 1994.
- [10] M. A. Willard, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, D. Thoma, K. Sickafus, J. O. Cross, V. G. Harris, „Structure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys,” *Journal of Applied Physics*, tom 84, nr 12, pp. 6773-6777, 1998.
- [11] R. Kolano, A. Kolano-Burian, L.K. Varga, J. Szynowski, M. Polak, „Co added Finemet and Nanoperm alloys with flat hysteresis loops,” *Reviews on Advanced Materials Science*, tom 18, nr 557-560, 2008.
- [12] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, „Induced Magnetic Anisotropy and Thickness Dependence of Magnetic Properties in Nanocrystalline Alloy "Finemet",” *IEEE Translation Journal on Magnetism in Japan*, tom 5, nr 11, pp. 1070-1076, 1990.
- [13] B. Hernando, J. Olivera, M.L. Sanchez, V.M. Prida, R. Varga, „Temperature Dependence of Magnetoimpedance and Anisotropy in Nanocrystalline Finemet Wire,” *IEEE Transactions on Magnetism*, tom 44, nr 11, pp. 3965-3968, 2008.
- [14] A. Kolano-Burian, P. Włodarczyk, L. Hawelek, R. Kolano, M. Polak, P. Zackiewicz, L. Temleitner, „Impact of cobalt content on the crystallization pattern in the Finemet-type ribbons,” *Journal of Alloys and Compounds*, nr 615, pp. 203-207, 2014.
- [15] M. Kuhnt, M. Marsilius, T. Strache, C. Polak, G. Herzer, „Magnetostriction of Nanocrystalline (Fe, Co)-Si-B-P-Cu Alloys,” *Scripta Materialia*, nr 46-48, 2017.
- [16] M. A. Willard, M. Q. Huang, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, „Magnetic properties of HITPERM $(\text{Fe,Co})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ magnets,” *Journal of Applied Physics*, tom 85, nr 8, pp. 4421-4423, 15 april 1999.
- [17] M. E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, „HITPERM nanocrystalline soft magnets,” *IEEE Xplore*, 2000.

-
- [18] J.S. Blazquez, V. Franco, A. Conde, L.F. Kiss, „Soft magnetic properties of high-temperature nanocrystalline alloys: Permeability and magnetoimpedance,” *Journal of Applied Physics*, tom 93, 2003.
- [19] Zs. Gercsi, F. Mazaleyrat, L.K. Varga, „High-temperature soft magnetic properties of Co-doped nanocrystalline alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 302, nr 2, pp. 454-458, 2006.
- [20] A. Makino, T. Bioth, A. Inoue, T. Masumoto, „Nb-Poor Fe-Nb-B nanocrystalline soft magnetic alloys with small amount of P and Cu prepared by meltspinning in air,” *Scripta Materialia*, tom 48, nr 869-874, 2003.
- [21] X. Jiang, Q. Fu, C. Han, T. Wang, „Soft magnetic properties and crystallization behavior of FeSiBPCuNb nanocrystalline alloys,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, tom 36, nr 12, pp. 1-12, 2025.
- [22] G. Herzer, C. Polak, K. Reichart, „Magnetic core, method and device for its production and use of such a magnetic core,” *Patent 2014/0152416 A1*, p. 1–20, 2014.
- [23] G. Herzer, T. Hartmann, M. R. Lian, „Method and device for continuous annealing metallic ribbons with improved process efficiency,” *Patent 2003/0226618 A1*, 2003.
- [24] G. Herzer, M. Marsilius, C. Polak, „Alloy, Magnet Core and Method for Producing a Strip from an Alloy,” *Patent 2014/0104024 A1*, 2014.
- [25] J. Kapoor, C. Polak, „Soft Magnetic Core With Position-Dependent Permeability,” *Patent US 2015/0070124 A1*, 2015.
- [26] C. Polak, „Method and device for producing soft magnetic strip materials for strip ring cores.”. United States Patent Patent 2020/0185151 A1, 2020.
- [27] K. Suzuki, R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, and A. Kato, „Copper-free nanocrystalline soft magnetic materials with high saturation magnetization comparable to that of Si steel,” *Applied Physics Letters*, tom 110, nr 012407, 2017.

-
- [28] K. Suzuki, R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, T. Shoji, A. Kato, „Nano-crystallization of amorphous alloys by ultra-rapid annealing: An effective approach to magnetic softening,” *Journal of Alloys and Compounds*, tom 735, nr 613-618, 2018.
- [29] J. Meinhardt, U. Koster, „Crystallization of highly undercooled metallic melts and metallic glasses around the glass transition temperature,” *Materials Science and Engineering*, tom A178, nr 271-278, 1994.
- [30] *IEC 60404-8-6:2016, Magnetic materials – Part 8-6: Specifications for individual materials – Soft magnetic metallic materials*, Geneva: International Electrotechnical Commission, 2016.
- [31] ENRX, „[Online]. Dostępne: www.enrx.com,” [Data uzyskania dostępu: 07 09 2025].
- [32] S. Tumanski, *Handbook of magnetic measurements*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
- [33] W. Pepperhoff, M. Acet, *Constitution and Magnetism of Iron and its Alloys*, Berlin: Springer, 2001.
- [34] E. Elgamli, F. Anayi, „Advancements in Electrical Steels: A Comprehensive Review of Microstructure, Loss Analysis, Magnetic Properties, Alloying Elements, and the Influence of Coatings,” *Applied Sciences*, tom 13, pp. 1-28, 2023.
- [35] D. N. Lee, H-T. Jeong, „The evolution of the Goss texture in silicon steel,” *Scripta Materialia*, tom 38, nr 8, pp. 1219-1223, 1998.
- [36] P. Thakur, S. Taneja, D. Chahar, B. Ravelo, A. Thakur, „Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 530, pp. 1-20, 2021.
- [37] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Pittsburgh: Springer, 2006.

- [38] J. Smith, H. P. J. Wijn, Ferrites, Eindhoven: N. V. Phillips, 1959.
- [39] W. Klement Jun., R. H. Wilens, P. Duwez, „Non-crystalline Structure in solidified Gold-Silicon Alloys,” *Nature*, tom 187, pp. 869-870, 1960.
- [40] H. H. Liebermann, C. D. Graham, Jr., „Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions,” *IEEE Transactions on Magnetics*, Tomy MAG-12, nr 6, pp. 921-923, 1976.
- [41] F. E. Luborsky, „Amorphouse metallic alloys,” w *Amorphous Metallic Alloys*, Elsevier, 1983, pp. 1-7.
- [42] H.R. Lashgari, D. Chu, S. Xie, H. Sun, M. Ferry, S. Li, „Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: A reviewstudy,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 391, pp. 61-82, 2014.
- [43] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, T. Masumoto, „High Saturation Magnetization and Soft Magnetic Properties of bcc Fe-Zr-B Alloys with Ultrafine Grain Structure,” *Materials Transactions, JIM*, tom 31, nr 8, pp. 743-746, 1990.
- [44] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, „Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc FeZrB and FeMBCu (M=transition metal) alloys with high saturation magnetization,” *Journal of Applied Physiscs*, tom 10, pp. 6232-6237, 1991.
- [45] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, „Low core losses of nanocrystalline Fe-M-B (M = Zr, Hf, or Nb) alloys,” *Journal of Applied Physics*, tom 5, pp. 3316-3322, 1993.
- [46] A. Makino, S. Yoshida, A. Inoue, T. Masumoto, „Microstructure and Magnetic Properies of Nanocrystalline bcc Fe-Nb-B Soft Magnetic Alloys,” *IEEE Transactions on Magnetics*, tom 30, nr 6, pp. 4848-4850, 1994.
- [47] A. Makino, Y. Yamamoto, Y. Hirotsu, A. Inoue, T. Masumoto, „Microstructure of nanocrystalline b.c.c Fe-M-B (M = Nb, Hf) soft magnetic alloys,” *Materials Science and engineering*, pp. 495-500, 1994.

-
- [48] K. Suzuki, A. Makino, A. P. Tsaki, A. Inoue, T. Masumoto, „The role of boron in nanocrystalline Fe-Zr-B soft magnetic alloys,” *Materials Science and Engineering*, pp. 501-505, 1994.
- [49] A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, „Soft Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-M-B (M=Zr, Hf, Nb) Alloys with High Magnetization,” *NanoStructured Materials*, tom 6, pp. 985-988, 1995.
- [50] A. Makino, T. Hatani, A. Inoue, T. Masumoto, „Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) alloys and their applications,” *Materials Science and Engineering*, pp. 594-602, 1997.
- [51] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, „Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) ‘NANOPERM,’ Fe-M-O and their applications,” *MRS Proceedings*, tom 577, 1999.
- [52] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, T. Masumoto, „Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) alloys produced by crystallization of amorphous phase,” *Materials Transactions, JIM*, tom 36, nr 7, pp. 924-938, 1995.
- [53] N. Kojima, H. Fukunaga, „Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe-Nb-B-P alloys produced by crystallization of amorphous alloys,” *Materials Transactions, JIM*, tom 42, nr 8, pp. 1535-1540, 2001.
- [54] H. Lee, H. Choi, Y. R. Uhm, H. Choi-Yim, „Structural, magnetic, and Mössbauer study on Nb and heat treatment of Fe-Si-B-P-Cu-Nb ribbons,” *Metals*, tom 14, nr 12, 2024.
- [55] S. H. Han, S. R. Lee, Y. H. Kim, „Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co-B-Si-Nb-Cu alloys in ribbon and bulk forms,” *Journal of Materials Research*, tom 18, nr 8, pp. 1850-1856, 2003.
- [56] G. A. Landis, „Power systems for Venus surface missions: A review,” *Acta Astronautica*, tom 187, pp. 492-497, 2021.

- [57] V.S. Tsepelev, Y.N. Starodubtsev, „Nanocrystalline Soft Magnetic Iron-Based Materials from Liquid State to Ready Product,” *Nanomaterials*, tom 11, nr 1, pp. 1-39, 2021.
- [58] L. K. Varga, Gy. Kovacs, A. Kakay, F. Mazaleyrat, Zs. Gercsi, J. Ferenc, E. Fazakas, T. Kulik, C. Conde, „Microstructure and magnetic properties of $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_8\text{P}_2$ high temperature nanocrystalline alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, nr 272-276, 2004.
- [59] J. Szynowski, R. Kolano, A. Kolano-Burian, L.K. Varga, „Dynamic magnetic properties of the Fe-based alloys under non-sinusoidal excitation,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, nr 320, 2008.
- [60] K. Suzuki, R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, T. Shoji, A. Kato, „Nanocrystalline soft magnetic materials from binary alloy precursors with high saturation magnetization,” *AIP Advances*, tom 9, pp. 1-7, 2019.
- [61] A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue, „FeSiBPCu Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys with High Bs of 1.9 Tesla Produced by Crystallizing Hetero-Amorphous Phase,” *Materials Transactions*, tom 50, nr 1, pp. 204-209, 2009.
- [62] D.Cervero, M. Fotopoulou, J. Muñoz-Cruzado, D. Rakopoulos, F. Stergiopoulos, N. Nikolopoulos, S. Voutetakis, J. F. Sanz, „Solid State Transformers: A Critical Review of Projects with Relevant Prototypes and Demonstrators,” *Electronics*, tom 12(4), nr 931, pp. 1-24, 2023.
- [63] R. Kolano, A. Kolano-Burian, M. Hreczka, P. Zackiewicz, „Rdzeń magnetycznie miękkie dziewięciobiegowego stojana bezszczotkowego stałoprądowego silnika małej mocy,” *Patent*, 2018.
- [64] A. D. Setyawan, K. Takenaka, P. Sharma, M. Nishijima, N. Nishiyama, A. Makino, „Magnetic properties of 120-mm wide ribbons of high Bs and low core-loss NANOMET alloy,” *Journal of Applied Physics*, tom 117, pp. 1-3, 2015.
- [65] P. Zackiewicz, R. Kolano, M. Polak, A. Kolano-Burian, M. Hreczka, „Opracowanie warunków wytwarzania oraz charakterystyka struktury

- krystalograficznej i właściwości magnetycznych materiałów magnetycznie miękkich o podwyższonej zawartości żelaza,” Sprawozdanie wewnętrzne z pracy 0422062005, Gliwice, 2016.
- [66] R. Parsons, J.S. Garitaonandia, T. Yanai, K. Onodera, H. Kishimoto, A. Kato, K. Suzuki, „Effect of Si on the field-induced anisotropy in Fe-rich nanocrystalline soft magnetic alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, tom 695, nr 3156-3162, 2017.
- [67] R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, A. Kato, K. Suzuki, „Soft magnetic properties of rapidly-annealed nanocrystalline Fe-Nb-B-(Cu) alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, tom 723, nr 408-417, 2017.
- [68] R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, T. Shoji, A. Kato, K. Suzuki, „Nano-crystallisation and magnetic softening in Fe–B binary alloys induced by ultra-rapid heating,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 51, nr 415001, 2018.
- [69] R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, T. Shoji, A. Kato, K. Suzuki, „Core loss of ultra-rapidly annealed Fe-rich nanocrystalline soft magnetic alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 476, nr 142-148, 2019.
- [70] P. Coture, „Continuous-annealing method for producing a flexible, curved, soft magnetic amorphous alloy ribbon,” *Journal of Applied Physics*, tom 111, nr 07A309, 2012.
- [71] K. Suzuki, R. Parsons, „Nanocrystalline soft magnetic materials produced by continuous ultra-rapid annealing (CURA),” tom 12, nr 035316, 2022.
- [72] H. Shokrollahi, K. Janghorbn, „Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of Mn–Zn soft ferrites,” *Materials Science and Engineering B*, nr 141, pp. 91-107, 2007.
- [73] 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*, tom 328, pp. 62-65, 2013.

- [74] R. V. Major and C. M. Orrock, „High saturation ternary cobalt-iron basalt alloys,” *IEEE Transactions on Magnetics*, tom 24, nr 1856-1858, 1988.
- [75] A. Greenwood, *Electrical Transients in Power Systems*, Greenwood: John Wiley&Sons, 1991.
- [76] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism: For Physicist, Materials Scientists, and Engineers*, San Diego: Academic Press, 1998.
- [77] R. H. Pry, C. P. Bean, „Calculation of the Energy Loss in Magnetic Sheet Materials Using a Domain Model,” *Journal of Applied Physics*, tom 29, nr 3, pp. 532-533, 1958.
- [78] A. J. Moses, „Advanced Soft Magnetic Materials for Power Applications,” *IEE PROCEEDINGS*, tom 137, nr 5, pp. 233-245, 1990.
- [79] O. Fischer, J. Schneider, „Influence of deformation process on the improvement of non-oriented electrical steel,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Tomy 254-255, pp. 302-306, 2003.
- [80] J. Gong, M. Sun, J. Ma, „Recent development of grain oriented electrical steel in Shougang steel,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 604, pp. 1-7, 2024.
- [81] G. Herzer, „Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials,” *Acta Materialia*, tom 61, pp. 718-734, 2013.
- [82] K. Suzuki, „Recent advances in nanocrystalline soft magnetic materials: A critical review for way forward,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 592, nr 171677, pp. 1-6, 2024.
- [83] G. Herzer, „Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 294, pp. 99-106, 2005.
- [84] A. J. Moses, „Electrical steels: past, present and future developments,” *IEE Proceedings*, tom 137, nr 5, 1990.

- [85] E. C. Snelling, *Soft Ferrites: Properties and Applications*, Londyn: ILIFFE BOOKS LTD, 1966.
- [86] Data Brigade Market Research, „Global Soft Magnetic Material Market – Industry Trends and Forecast to 2029,” 2021.
- [87] J. Petzold, „Applications of nanocrystalline softmagnetic materials for modern electronic devices,” *Scripta Materialia*, tom 48, pp. 895-901, 2003.
- [88] M. R. Kiran, M. R. Islam, K. M. Muttaqi, D. Sutanto, R. Raad, „A Comprehensive Review of Advanced Core Materials-Based High-Frequency Magnetic Links Used in Emerging Power Converter Applications,” *IEEE Access*, tom 12, pp. 107769-107799, 2024.
- [89] P. Komínová, L. Kulaviak, P. Zámotný, „Stress-Dependent Particle Interactions of Magnesium Aluminometasilicates as Their Performance Factor in Powder Flow and Compaction Applications,” *Materials*, tom 14, p. 900, 2021.
- [90] A. Meike, „Self-Powering Sensor Using a Nano-Energy Harvester,” *Tech Briefs Engineering Solutions for Design & Manufacturing*, 2019.
- [91] P. Meesuk, V. Kinnaree, „Magnetic Field Distribution Using FEM for Permanent Magnet Generators with Various Magnet Configurations,” *Smart Electrical Systems & Technology*, pp. 798-801, 2021.
- [92] Grand View Research, „Electrical Steel Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Grain Oriented Electrical Steel, Non-grain Oriented Electrical Steel), By Application (Transformer, Motor, Inductor), By Region (North America, Europe), And Segment Forecasts, 2024 -,” 2023.
- [93] N. Santos, M. Chaves, P. Gamboa, A. Cordeiro, N. Santos, S. Ferreira Pinto, „High Frequency Transformers for Solid-State Transformer Applications,” *Applied Sciences*, tom 13, nr 12, pp. 1-20, 2023.
- [94] S. Joseph, S. K. John, P. K. Prasad, J. Joseph, M. Nair, „An iteration-based design algorithm for high frequency transformer in SSTs and its validation by finite

- element analysis,” *Journal of Engineering and Applied Science*, tom 71, nr 160, pp. 1-20, 2024.
- [95] Łuasiewicz IMN - Centrum Materiałów Funkcjonalnych, „Raport końcowy TECHMATSTRATEG2/41094/4/NCBR/2019,” 2019.
- [96] J. F. Gieras, J-X. Shen, *Modern Permanent Magnet Electric Machines: Theory and Control*, Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2022.
- [97] A. Morandi, M. Fabbri, „In-depth AC induction heating of large steel slabs by means of a DC saturating field produced by superconducting coils,” *IEEE/CSC & ESAS SUPERCONDUCTIVITY NEWS FORUM*, pp. 1-7, 2016.
- [98] L. Takau, P. Bodger, „Modelling of Transduction Heaters Using Transformer Equivalent Circuit and Finite Element Analysis,” *Journal of Energy and Power Engineering*, nr 8, pp. 1085-1092, 2014.
- [99] R. Goldstein, „Magnetic Flux Controllers in Induction Heating and Melting,” w *ASM Handbook: Induction Heating and Heat Treatment*, vol 4c, ASM International, 2014, pp. 633-645.
- [100] G. Herzer, „The Random Anisotropy Model: A Critical Review and Update,” w *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors*, Hanau, 2005.
- [101] G. Herzer, „Nanocrystalline Soft Magnetic Materials,” *Physica Scripta*, tom 49, pp. 307-314, 1993.
- [102] G. Herzer, „Magnetic field-induced anisotropy in nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 133, pp. 248-250, 1994.
- [103] G. Herzer, „Soft magnetic nanocrystalline materials,” *Scripta Metallurgica et Materialia*, tom 33, nr 10/11, pp. 1741-1756, 1995.
- [104] G. Herzer, „Nanocrystalline soft magnetic materials,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 157/158, pp. 133-136, 1996.

-
- [105] G. Herzer, „Magnetomechanical damping in amorphous ribbons with uniaxial anisotropy,” *Materials Science and Engineering*, Tomy A226-228, pp. 631-635, 1997.
- [106] S. Flohrer, R. Schafer, C. Polak, G. Herzer, „Interplay of uniform and random anisotropy in nanocrystalline soft magnetic alloys,” *Acta Materialia*, tom 53, pp. 2937-2942, 2005.
- [107] S. Flohrer, R. Schafer, J. McCord, S. Roth, L. Schultz, F. Fiorillo, W. Gunther, G. Herzer, „Dynamic magnetization process of nanocrystalline tape wound cores with transverse field-induced anisotropy,” *Acta Materialia*, tom 54, p. 4693–4698, 2006.
- [108] S. Flohrer, R. Schafer, J. McCord, S. Roth, L. Schultz, G. Herzer, „Magnetization loss and domain refinement in nanocrystalline tape wound cores,” *Acta materialia*, tom 54, pp. 3253-3259, 2006.
- [109] S. Flohrer, R. Schafer, G. Herzer, „Magnetic microstructure of nanocrystalline FeCuNbSiB soft magnets,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 354, pp. 5097-5100, 2008.
- [110] S. Flohrer, G. Herzer, „Random and uniform anisotropy in soft magnetic nanocrystalline alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 322, pp. 1511-1514, 2010.
- [111] R. Kolano, A. Kolano-Burian, „Magnetycznie materiały amorficzne i nanokrystaliczne nowa generacja materiałów dla elektrotechniki,” *Przegląd Elektrotechniczny*, nr 11/2002, pp. 241-248, 2002.
- [112] P. Kozikowski, M. Ohnuma, G. Herzer, C. Polak, V. Budinsky, S. Koppoju, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski, „Relaxation studies of amorphous alloys with creep induced magnetic and structural anisotropy,” *Scripta Materialia*, tom 67, pp. 763-766, 2012.

-
- [113] Uniwersytet Tohoku, 18 wrzesień 2021. [Online]. Available: <http://nanoc.imr.tohoku.ac.jp/eng/research.html>. [Data uzyskania dostępu: 18 wrzesień 2021].
- [114] Cleveland-Cliffs Inc., „ARMCO ® PURE IRON HIGH PURITY IRON PRODUCT DATA BULLETIN,” Cleveland-Cliffs Inc., Cleveland, 2022.
- [115] 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*, nr 326, p. 22–27, 2013.
- [116] M. Ohta, Y. Yoshizawa, „Magnetic properties of high-Bs Fe–Cu–Si–B nanocrystalline soft magnetic alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, nr 320, p. 750–753, 2008.
- [117] L. Xie, Q. Li, C. Chang, X. Fan, A. He, Y. Cai, Y. Dong, „Influence of P and C co-alloying on soft magnetic properties and crystallization behavior of FeSiBPCCu nanocrystalline alloys,” *Journal of Materials Research and Technology*, nr 33, p. 3106–3116 , 2024.
- [118] J. R. Davis, *Magnetically Soft Materials*, Metals Handbook Desk Edition, 2nd ed, ASM International, 1998.
- [119] M. Kowalczyk, P. Błyskun, G. Łukaszewicz, „Urządzenie do ultra-szybkiego wygrzewania materiałów amorficznych w postaci taśm,” *Patent*, nr PL441062, 29 04 2022.
- [120] H. E. Kissinger, „Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis,” *Analytical Chemistry*, tom 11, nr 29, pp. 1702-1706, 1957.
- [121] B. Zang, R. Parsons, K. Onodera, H. Kishimoto, A. Kato, A.C.Y. Liu, K. Suzuki, „Effect of heating rate during primary crystallization on soft magnetic properties of melt-spun Fe-B alloys,” *Scripta Materialia*, tom 132, nr 68-72, 2017.
- [122] M. Avrami, „Kinetics of Phase Change. I General Theory,” *The Journal of Chemical Physics*, tom 7, pp. 1103-1112, 1939.

- [123] J.H. Flynn, L.A. Wall, „A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data” *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters*, tom 4, pp. 323-328, 1966.
- [124] T. Ozawa, „A new method of analyzing thermogravimetric data,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, tom 38, nr 11, p. 1881–1886, 1965.
- [125] C.D. Doyle, „Series approximations to the equation of thermogravimetric data,” *Nature*, tom 207, p. 290–291, 1965.
- [126] D. Palade, L. Dârneci, C. I. Tănasă, „Mössbauer and magnetic investigation of iron nitride with martensite phases,” *Chalcogenide Letters*, tom 11, nr 12, pp. 59-67, 2014.
- [127] G. Principi, „The Mössbauer Effect: A Romantic Scientific Page,” *Metals*, tom 10, nr 8, 2020.
- [128] G. J. Long, D. Hautot, Q. A. Pankhurst, D. Vandormael, F. Grandjean, J. P. Gaspard, V. Briois, T. Hyeon, K. S. Suslick, „Mössbauer-effect and x-ray-absorption spectral study of sonochemically prepared,” *Physical Review B*, tom 57, nr 17, pp. 10716-10722, 1998.
- [129] P. Zackiewicz, R. Kolano, A. Kolano-Burian, M. Steczkowska-Kempka, „Dynamiczne właściwości magnetycznie miękkich rdzeni typu $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ ze słabą poprzeczną anizotropią magnetyczną,” Raport wewnętrzny Łukasiewicz IMN, Gliwice, 7774/18.
- [130] IEC 60404-6:2018, *Magnetic materials – Part 6: Methods of measurement of the magnetic properties of magnetically soft metallic and powder materials using AC magnetic field*, Geneva: International Electrotechnical Commission, 2018.
- [131] P. Zackiewicz, A. Pilsniak, M. Steczkowska-Kempka, „Implementacja urządzenia DPG10 – 1500 B w infrastrukturę badawczą Laboratorium Zaawansowanych Materiałów Magnetycznych,” Sprawozdanie wewnętrzne z pracy 0424175001, Gliwice, 2021.

- [132] Y. Özüpak, „Effect of Frequency on Eddy Losses of Transformers,” *International Journal of Engineering & Applied Sciences*, tom 13, nr 1, pp. 36-42, 2021.
- [133] D. Tao, K. L. Zhou, F. Lv, Q. Dou, J. Wu, Y. Sun, J. Zou, „Magnetic Field Characteristics and Stator Core Losses of High-Speed Permanent Magnet Synchronous Motors,” *Energies*, tom 13, nr 3, pp. 1-15, 2020.
- [134] Y. Wang, Z. Zheng, „Research on the Winding Losses Based on Finite Element Method for High Frequency Transformer,” *MATEC Web of Conferences*, tom 22, pp. 1-7, 2015.
- [135] G. Herzer, H.R. Hilzinger, „Surface crystallisation and magnetic properties in amorphous iron rich alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 62, pp. 143-151, 1986.
- [136] E. Lopatina, I. Soldatov, V. Budinsky, M. Marsilius, L. Schultz, G. Herzer, R. Schäfer, „Surface crystallization and magnetic properties of Fe_{84.3}Cu_{0.7}Si₄B₈P₃ soft magnetic ribbons,” *Acta Materialia*, tom 96, pp. 10-17, 2015.
- [137] G. Kumar, M. Ohnuma, T. Furubayashi, T. Ohkubo, K. Hono, „Thermal embrittlement of Fe-based amorphous ribbons,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 354, pp. 882-888, 2007.
- [138] H. Kronmüller, M. Fähnle, *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*, Stuttgart: Max-Planck-Institut für Metallforschung, 2003.
- [139] T. Kulik, „Nanocrystallization of metallic glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, tom 287, nr 1-3, pp. 145-161, 2001.
- [140] H.E. Kissinger, „Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, nr 57, p. 217, 1956.
- [141] J. S. Blázquez, F. J. Romero, C. F. Conde, A. Conde, „A Review of Different Models Derived from Classical Kolmogorov, Johnson and Mehl, and Avrami (KJMA) Theory to Recover Physical Meaning in Solid-State Transformations,” *Physica Status Solidi b*, tom 259, nr 3, 2022.

-
- [142] J. S. Blázquez, M. Millán, C. F. Conde, A. Conde, „Nanocrystallization kinetics under instantaneous growth approximation: experiments and cellular automata simulations,” *Physica Status Solidi a*, tom 207, nr 5, pp. 1158-1156, 2010.
- [143] A. Kolano-Burian, P. Zackiewicz, A. Grabias, A. Wojcik, W. Maziarz, M. Szlezynger, P. Włodarczyk, M. Kowalczyk, L. Hawelek, „Effect of Co Substitution and Thermo-Magnetic Treatment on the Structure and Induced Magnetic Anisotropy of $\text{Fe}_{84.5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ Nanocrystalline Alloys,” *Materials*, tom 14, nr 3433, pp. 1-18, 2021.
- [144] A. Hirata, „Local structure analysis of amorphous materials by angstrom-beam electron diffraction,” *Microscopy*, tom 70, nr 2, pp. 171-177, 2021.
- [145] W. K. Luo, H. W. Sheng, F. M. Alamgir, J. M. Bai, J. H. He, E. Ma, „Icosahedral Short-Range Order in Amorphous Alloys,” *Physical Review Letters*, tom 92, nr 14, 2004.
- [146] E. R. Kennedy, S. M. Ribet, I. S. Winter, C. A. Kohnert, Y. Wang, K. C. Bustillo, C. Ophus, B. K. Derby, „Mapping strain and structural heterogeneities around bubbles in amorphous ionically conductive Bi_2O_3 ,” *Materials & Design*, tom 256, pp. 1-9, 2025.
- [147] G. Herzer, „Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets,” *IEEE Trans. Magn*, tom 25, pp. 3327-3329, 1989.
- [148] A. Wojcik, W. Maziarz, M. Kowalczyk, R. Chulist, M. Szlezynger, P. Czaja, L. Hawelek, P. Zackiewicz, P. Włodarczyk, A. Kolano-Burian, „Fe-Co-B Soft Magnetic Ribbons: Crystallization Process, Microstructure and Coercivity,” *Materials*, tom 13, nr 1639, pp. 1-11, 2020.
- [149] G. Stergioudis, G. Ivanov, E.K. Polychroniadis, „Evolution of Crystallization of the FeCoB Amorphous Alloys,” *Phys. Status Solidi*, tom 124, pp. 393-399, 1991.
- [150] P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto, F. Vinai, „Kinetics of the amorphous-to-nanocrystalline transformation in $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$,” *Journal of Applied Physics*, tom 74, nr 3137, 1993.

- [151] S.N. Kane, S.. Tripathi, M. Coisson, E.S. Olivetti, P. Tiberto, F. Vinai, M. Baricco, G. Fiore, A. Apolinario, C.T. Sousa, J.P. Araujo, „Microstructure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x)_{84,5}\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, tom 536, pp. 337-341, 2012.
- [152] A. Kolano-Burian, T. Kulik, G. Vlasak, J. Ferenc, L.K. Varga, „Effect of Co addition on nanocrystallization and soft magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Tomy 1447-1448, pp. 272-276, 2004.
- [153] 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*, tom 9, nr 899, pp. 1-9, 2016.
- [154] V.A. Milyutin, I.V. Gervaseva, E. Beaunon, V.S. Gaviko, E.G. Volkova, „The Process of Crystallization from Amorphous State in Ribbons of Fe-Si-B-Based alloys under the Effect of a High DC Magnetic Field,” *Fizika Metallov i Metallovedenie*, tom 118, nr 5, pp. 466-471, 2017.
- [155] A. Kolano-Burian, Ł. Hawełek, J. Szynowski, P. Włodarczyk, „Correlation between nanocrystalline and magnetic structure of Co-based alloys with the induced transverse magnetic anisotropy,” *Journal of Applied Physics*, tom 115, nr 183904, 2014.
- [156] C. E. Johnson, M. S. Ridout, T. E. Cranshaw, „The Mössbauer Effect in Iron Alloys,” *Proceedings of the Physical Society*, tom 81, pp. 1079-1090, 1963.
- [157] G. Le Caër, P. Delcroix, M.O. Kientz, B. Malaman, „Mechanical Alloying (MA), Mössbauer Spectroscopy CEMS, Nanostructured Materials,” *Materials Science Forum*, Tomy 179-181, pp. 469-474, 1995.
- [158] K. Suzuki, J.M. Cadogan, V. Sahajwalla, A. Inoue, T. Masumoto, „Amorphous Phase, Crystallization, Curie Temperature, Fe-B, Fe-Nb-B, Mössbauer Effect, Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys,” *Materials Science Forum*, Tomy 225-227, pp. 707-712, 1996.

-
- [159] Y. Nakamura, M. Shiga, Y. Takeda, „Mössbauer Effect and Neutron Diffraction of $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ Alloys,” *Journal of the Physical Society of Japan*, nr 27, pp. 1470-1474, 1969.
- [160] H. Kuwano, „Mössbauer Effect Study on the Mechanism of the Phase Decomposition in Iron-Chromium Alloys,” *Transactions of the Japan Institute of Metals*, tom 26, nr 7, pp. 482-491, 1985.
- [161] K. N. Rozanov and M. Y. Koledintseva, „Application of generalized Snoek's law over a finite frequency range: A case study,” *J. Appl. Phys.*, tom 119, nr 073901, 2016.
- [162] G. G. Bush, „Generalization of Snoek's limit for modeling initial permeability of magnetic materials,” *Journal of Applied Physics*, tom 63, pp. 3765-3767, 1988.
- [163] J. L. Snoek, „Dispersion and Absorption in Magnetic Ferrites at Frequencies above One Mc/s,” *Physica*, tom 14, nr 4, p. 207217, 1948.
- [164] N. Uzhegov, E. Kurvinen, J. Nerg, J. Pyrhönen, J. T. Sopenan, S. Shirinskii, „Multidisciplinary Design Process of a 6-Slot High-Speed Permanent-Magnet Synchronous Machine,” *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, tom 36, nr 2, 2016.
- [165] T. Moses, „Opportunities for exploitation of magnetic materials in energy conscious world,” *Interdisciplinary Science Reviews*, tom 27, nr 2, pp. 100-113, 2002.
- [166] B. S. Ram, A. K. Paul, S.V. Kulkarni, „Soft magnetic materials and their applications in transformers,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 537, nr 168210, pp. 1-13, 2021.
- [167] G. Herzer, „Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets,” *Materials Science and Engineering*, tom A133, pp. 1-5, 1991.
- [168] G. Herzer, *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier Science B.V, 1997.
- [169] Metglas Inc., „New Product Release — Metglas Amorphous Metal Transformer Core,” Metglas, 09 06 2020. [Online]. Available: <https://metglas.com/new->
-

product-release-metglas-amorphous-metal-transformer-core. [Data uzyskania dostępu: 2025 09 10].

- [170] Metglas Inc., „High-Tech Magnetic Materials vs. Performance — APEC 2001 Seminar PDF,” Metglas Inc., 2001. [Online]. Available: <https://metglas.com/wp-content/uploads/2016/12/High-Tech-Magnetic-Materials-vs.-Performance-APEC-2001-Seminar.pdf>. [Data uzyskania dostępu: 10 09 2025].
- [171] RINA.org, „WMM '22 exhibitor Metglas,” Metglas Inc., 2022. [Online]. Available: <https://www.rina.org/en/wmm26/wmm-22-metglas>. [Data uzyskania dostępu: 10 09 2025].
- [172] Metglas Inc., „Metglas Amorphous Brazing Foils applied to vehicle emission reduction systems, Metglas Products for Today's Green World” Metglas Inc., 2012. [Online]. Available: <https://metglas.com/metglas-products-for-todays-green-world>. [Data uzyskania dostępu: 10 09 2025].
- [173] Metglas Inc, „Frequently Asked Questions – Best amorphous material for shielding” Metglas Inc, [Online]. Available: <https://metglas.com/frequently-asked-questions/>. [Data uzyskania dostępu: 10 09 2025].
- [174] D. Azuma, N. Ito, M. Ohta, „Recent progress in Fe Based amorphous and nanocrystalline soft magnetic materials,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, tom 501, nr 166373, pp. 1-6, 2020.

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska koncentruje się na opracowaniu i optymalizacji stopów nanokrystalicznych typu Fe-Co-B, modyfikowanych dodatkami Nb i P, przeznaczonych do pracy w wysokoczęstotliwościowych układach energoelektronicznych. W ramach badań zaprojektowano i otrzymano serie stopów $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ oraz $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) o kontrolowanym składzie chemicznym, wytworzonych metodą topienia indukcyjnego w atmosferze ochronnej, a następnie odlewanych do postaci cienkich taśm metodą melt-spinning. Proces ten wymagał opracowania parametrów topienia stopu wstępnego oraz szybkości chłodzenia w celu zapewnienia jednorodności chemicznej i uzyskania struktury niezbędnej do formowania kontrolowanej struktury krystalicznej na etapie obróbki cieplnej.

Zastosowana obróbka cieplna i cieplno-magnetyczna, prowadzona w piecu rurowym, w polu magnetycznym o różnym natężeniu (85–140 kA/m), pozwoliła na uzyskanie jednoosiowej anizotropii magnetycznej w płaszczyźnie wygrzewanych taśm. Dzięki wytworzeniu w taśmach ze stopów $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) kierunku łatwego magnesowania, możliwe było kontrolowanie kształtu charakterystyk dynamicznych materiału. Wykorzystanie ultraszybkiej obróbki taśm (URA/cURA) stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ umożliwiło prowadzenie kontrolowanej krystalizacji, pomimo braku pierwiastków wpływających na szybkość zarodkowania oraz ograniczających nadmierny rozrost ziaren.

Analiza termiczna dla stopów $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ oraz $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) wykonana metodami DSC i DTA pozwoliła na wyznaczenie temperatur początku i końca krystalizacji, określenie energii aktywacji metodą Kissingera oraz optymalizację parametrów obróbki cieplnej. Badania gęstości właściwej umożliwiły weryfikację jakości uzyskiwanych w czasie odlewu taśm oraz uzyskanie wartości strat mocy dla każdego z badanych stopów w szerokim zakresie częstotliwości.

Charakterystyka struktury obejmowała dyfrakcję rentgenowską, dzięki której monitorowano stopień krystalizacji oraz zidentyfikowano fazy $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, oraz transmisyjną mikroskopię elektronową *in-situ*, umożliwiającą analizę zarodkowania i wzrostu krystalitów. Badania te uzupełniono spektroskopią Mössbauerowską, która dostarczyła informacji o polu nadsubtelnym, rozkładzie faz i wpływie dodatku kobaltu

na uporządkowanie magnetyczne w skali atomowej. Dodatkowo wyznaczono temperatury Curie, co pozwoliło określić granice stabilności magnetycznej badanych stopów.

Istotną część pracy własnej stanowiły obserwacje struktury domenowej z wykorzystaniem mikroskopii Kerra, które pozwoliły bezpośrednio ocenić wpływ pola zewnętrznego w czasie wygrzewania na układ domen magnetycznych i potwierdziły skuteczność indukowania anizotropii.

Badania dynamicznych właściwości magnetycznych obejmowały pomiary pętli histerezy w szerokim zakresie częstotliwości do 400 kHz oraz pomiary przenikalności zespolonej do 110 MHz. Dzięki temu możliwe było wyznaczenie częstotliwości granicznej pracy dla badanych stopów oraz analiza strat w funkcji częstotliwości. Wyniki wykazały, że możliwe jest jednoczesne uzyskanie dużej indukcji nasycenia ($\geq 1,8$ T) w stopach $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ oraz wysokiej częstotliwości granicznej od $3,5 \cdot 10^5$ do $1,8 \cdot 10^6$ Hz w stopach $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%), co ma kluczowe znaczenie dla projektowania elementów pracujących w kilkudziesięciu i kilkuset kHz.

W pracy opracowano pełną metodykę – od projektowania składu chemicznego $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ oraz $\text{Fe}_{84,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ (dla $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%), poprzez wytwarzanie i obróbkę cieplną, aż po zaawansowaną charakterystykę strukturalno-magnetyczną – umożliwiającą kontrolowane sterowanie właściwościami magnetycznymi. Otrzymane wyniki potwierdzają, że możliwe jest uzyskanie materiałów o parametrach przewyższających właściwości obecnie dostępnych stopów komercyjnych, a zastosowana metodologia stanowi podstawę do dalszego rozwoju materiałów nanokrystalicznych dla energoelektroniki.

Udowodniono, tezę badawczą, że odpowiedni dobór składu chemicznego oraz parametrów obróbki cieplnej umożliwia wytworzenie materiałów magnetycznie miękkich nowej generacji, które spełniają wymagania wysokoczęstotliwościowego przetwarzania dużych mocy.

W części wdrożeniowej, zrealizowano serię rdzeni opartych na stopie $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_3\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ wdrożonych w prototypowej serii nagrzewnic indukcyjnych w firmie ENRX. Wstępne obliczenia uzyskane dla stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ potwierdziły aplikacyjne

właściwości w obszarze silników elektrycznych. W próbach prowadzenia szybkiej obróbki cieplnej na rdzeniach uzyskano indukcję 1,99 T i koercję na poziomie 51 A/m.

ABSTRACT

This dissertation addresses the development, processing, and comprehensive characterization of Fe–Co–B based nanocrystalline soft magnetic alloys designed for high-frequency and high-power energy conversion systems. The study follows a structured research methodology that spans alloy design, rapid solidification, controlled annealing, and multi-scale structural and magnetic characterization.

The work begins with Fe₆₇Co₂₀B₁₃ and Fe_{84,5-x}Co_xNb₅B_{8,5}P₂ (x = 0, 5, 10, 15, 20 at. %) alloy design and preparation under a protective atmosphere, followed by careful melting and casting into pre-alloyed ingots. The alloys were processed into thin ribbons using the melt-spinning technique, where the optimization of wheel speed, ejection pressure, and melt temperature was crucial for achieving homogeneous ribbon, free of macroscopic defects. The reproducibility of ribbon production was essential for ensuring consistent magnetic behavior in subsequent processing steps.

Thermal and thermo-magnetic treatments were systematically performed using both conventional tube furnaces and a custom-built ultra rapid annealing (URA) and continuous ultra rapid annealing (cURA) system, enabling precise control of heating rates and annealing times. The application of transverse magnetic fields during conventional annealing, with intensities up to 140 kA/m, was used to induce well-defined uniaxial magnetic anisotropy. This approach proved to be effective in aligning magnetic domains, reducing core losses, and optimizing permeability for high-frequency operation. The application of ultrarapid annealing systems is an effective approach in achieving high saturation induction > 1,8 T, through a controlled crystallization in an alloy without elements responsible for nucleation and crystal growth control.

A broad range of analytical techniques was employed to investigate the structural evolution of the alloys. Differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal analysis (DTA) were used to determine crystallization onset, transformation enthalpies, and activation energies, allowing for the definition of safe annealing windows that suppress the formation of magnetically hard boride phases. Density measurements were conducted to verify the absence of porosity and to calculate specific losses of analyzed ribbons.

X-ray diffraction (XRD) analyses provided phase identification and quantification of crystallization progress, while *in-situ* transmission electron microscopy (TEM) enabled analysis of nucleation and grain growth under controlled heating conditions. Mössbauer spectroscopy played a key role in elucidating hyperfine field distributions and detecting subtle structural rearrangements in the local atomic environment. It confirmed the participation of cobalt in the bcc- (Fe, Co) lattice and revealed the progressive alignment of magnetic moments induced by field-assisted annealing.

The magnetic characterization was performed on several levels. Curie temperature measurements were used to determine the thermal stability and operational limits of the materials. Magneto-optical Kerr effect (MOKE) microscopy provided a direct visualization of domain structures, confirming the formation of elongated domains along the easy axis induced by external fields. Hysteresis loop measurements and primary magnetization curves were recorded over a wide frequency range up to 400 kHz, allowing for detailed analysis of coercivity, remanence, and energy losses as a function of composition and processing conditions.

To capture the dynamic response of the alloys, broadband measurements of complex magnetic permeability were conducted up to 110 MHz. These experiments revealed the frequency roll-off behavior, enabling the determination of the cut-off frequency and the optimization of alloy composition for minimal power loss under high-frequency excitation.

The study demonstrates that through a combination of alloy design, rapid solidification, thermo-magnetic processing, and advanced structural and magnetic characterization, it is possible to tailor microstructure and magnetic response to meet the requirements of modern energy conversion technologies. The proposed methodology establishes a framework for engineering next-generation nanocrystalline magnetic materials capable of surpassing the limits of conventional soft magnetic alloys and enabling further miniaturization and efficiency gains in high-frequency power systems.

In the implementation phase, a series of cores based on the $\text{Fe}_{64,5}\text{Co}_{20}\text{Nb}_3\text{B}_{8,5}\text{P}_2$ alloy was produced and deployed in ENRX's prototype line of induction heaters. Preliminary calculations for the $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$ alloy confirmed its application potential in electric motors. In trials of rapid heat treatment on the cores, a saturation induction of 1.99 T and a coercivity of 51 A/m were achieved.

DOROBK NAUKOWY

Publikacje

1. Kolano-Burian A., Jóźwik B., Zackiewicz P., Pilśniak A., Polak M., Łoński W., Burlikowski W., Hreczka M., Łukowiec D., Radoń A. Spiral-like geometry as an efficient way to minimize high-frequency losses in 3D printed FeSi_{6.5} toroidal cores using selective laser melting technology (2025) *Materials Today Communications*, 45, art. no. 112410 DOI: 10.1016/j.mtcomm.2025.112410, MEiN 70, IF 4,5
2. Hawelek L., Zackiewicz P., Kadziolka-Gawel M., Wojcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., Warski T. Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified Fe_{85,3}Cu_{0,7}B₁₄ alloy (2025) *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 25 (4), art. no. 188 DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y, MEiN 140, IF 4,4
3. Warski T., Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babilas R., Kolano-Burian A., Hawelek Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloy (2025) *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 202, art. no. 112687 DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112687, MEiN 70, IF 4,9
4. Wójcik A., Chulist R., Szewczyk A., Morończyk B., Źrodowski Ł., Wróblewski R., Kowalczyk M., Kolano-Burian A., Zackiewicz P., Schell N., Maziarz W. Microstructure and texture control of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys manufactured by laser powder bed fusion (2024) *Additive Manufacturing*, 86, art. no. 104225 DOI: 10.1016/j.addma.2024.104225, MEiN 200, IF 11,1
5. Kowalczyk M., Kolano – Burian A., Grabias A., Błyskun P., Gazinska M., Zackiewicz P., Wójcik A., Chulist R., Maziarz W., Pilśniak A., Bernacki K. Study of structure evolution of ultra-rapidly annealed Fe_{75,3}Ni₁₀B₁₄Cu_{0,7} alloys (2023) *Materials Today Communications*, 36, art. no. 106835 DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106835, MEiN 200, IF 4,5
6. Hawelek L., Zackiewicz P., Wojcik A., Hudecki J., Warski T. Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly

-
- Quenched Fe_{79.4}Co₅Cu_{0.6}B₁₅ Alloy (2023) *Materials*, 16 (18), art. no. 6288 DOI: 10.3390/ma16186288, MEiN 140, IF 3,2
7. Hawelek L., Warski T., Zackiewicz P., Hudecki J., Kolano-Burian A. Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy (2022) *Scientific Reports*, 12 (1), art. no. 21387 DOI: 10.1038/s41598-022-25925-5, MEiN 140, IF 3,9
 8. Pilśniak A., Pasko S., Zackiewicz P., Kolano-Burian A. The modified ballistic method for determining magnetic characteristic [Zmodyfikowana metoda balistyczna do wyznaczania charakterystyki magnesowania] (2022) *Przegląd Elektrotechniczny*, 98 (11), pp. 201 – 204 DOI: 10.15199/48.2022.11.41,
 9. Kolano-Burian A., Łukiewski M., Zackiewicz P., Pilśniak A., Polak M., Łukiewska A., Hreczka M., Kolano R., Biskup T., Karpiński M. Examination of magnetic properties of three-phase LLC and LCL filter chokes with multi-gap nanocrystalline block cores used in power electronics (2022) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 549, art. no. 169050 DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169050, MEiN 140, IF 3,0
 10. Błyskun P., Kowalczyk M., Łukaszewicz G., Grabias A., Zackiewicz P., Kolano-Burian A. Low-porosity soft magnetic modulable composites (2022) *Materialia*, 26, art. no. 101602 DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101602 MEiN 20, IF 2,9
 11. Błyskun P., Kowalczyk M., Łukaszewicz G., Cieślak G., Ferenc J., Zackiewicz P., Kolano-Burian A. Influence of particles size fraction on magnetic properties of soft magnetic composites prepared from a soft magnetic nanocrystalline powder with no synthetic oxide layer (2021) *Materials Science and Engineering: B*, 272, art. no. 115357 DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115357, MEiN 5, IF 4,6
 12. Czaja P., Chulist R., Wójcik A., Kowalczyk M., Zackiewicz P., Szewczyk A., Schell N., Maziarz W. Suppression and Recovery of Martensitic Transformation and Magnetism in Mechanically and Thermally Treated Magnetic Shape-Memory Ni–Mn–Ga Melt-Spun Ribbons (2021) *Advanced Engineering Materials*, 23 (11), art. no. 2100075 DOI: 10.1002/adem.202100075, MEiN 100, IF 3,3
 13. Czaja P., Przewoźnik J., Hawelek L., Chrobak A., Zackiewicz P., Maziarz W. Martensitic transformation, magnetic entropy, and adiabatic temperature changes in bulk and ribbon Ni₄₈Mn_{39.5}Sn_{12.5-x}In_x (x = 2, 4, 6) metamagnetic shape memory

-
- alloys (2021) *Journal of Materials Research*, 36 (16), pp. 3317 – 3328 DOI: 10.1557/s43578-021-00335-x, MEiN 100, IF 2,9
14. Kolano R., Kolano–Burian A., Haltof M., Czornik J., Hreczka M., Zackiewicz P., Polak M. Examination of magnetic properties of the multi – Gap amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ block cores intended for harmonic filters used in electric power systems (2021) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 519, art. no. 167476 DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167476, MEiN 100, IF 3,0
 15. Warski T., Radon A., Zackiewicz P., Włodarczyk P., Polak M., Wojcik A., Maziarz W., Kolano-Burian A., Hawelek L. Influence of Cu content on structure, thermal stability and magnetic properties in $\text{Fe}_{72-x}\text{Ni}_8\text{Nb}_4\text{Cu}_x\text{Si}_2\text{B}_{14}$ alloys (2021) *Materials*, 14 (4), art. no. 726, pp. 1 – 13 DOI: 10.3390/ma14040726, MEiN 140, IF 3,2
 16. Kolano-Burian A., Kolano R., Hreczka M., Steczkowska-Kempka M., Zackiewicz P., Karpinski M. Structure and performance tests of a magnetocaloric cooling device with linear motion of the magnetic field source (2021) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 539, art. no. 168124, DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168124, MEiN 100, IF 3,0
 17. Kolano-Burian A., Zackiewicz P., Grabias A., Wojcik A., Maziarz W., Szlezynger M., Włodarczyk P., Kowalczyk M., Hawelek L. Effect of co substitution and thermo-magnetic treatment on the structure and induced magnetic anisotropy of $\text{Fe}_{84.5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_{8.5}\text{P}_2$ nanocrystalline alloys (2021) *Materials*, 14 (12), art. no. 3433 DOI: 10.3390/ma14123433, MEiN 140, IF 3,2
 18. Wójcik A., Chulist R., Czaja P., Kowalczyk M., Zackiewicz P., Schell N., Maziarz W. Evolution of microstructure and crystallographic texture of Ni-Mn-Ga melt-spun ribbons exhibiting 1.15% magnetic field-induced strain (2021) *Acta Materialia*, 219, art. no. 117237, DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117237, MEiN 200, IF 9,3
 19. Hawelek L., Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Maziarz W., Wojcik A., Steczkowska-Kempka M., Kolano-Burian A. The structure and magnetic properties of rapidly quenched $\text{Fe}_{72}\text{Ni}_8\text{Nb}_4\text{Si}_2\text{B}_{14}$ alloy, (2021) *Materials*, 14 (1), art. no. 5, pp. 1 – 10, DOI: 10.3390/ma14010005, MEiN 140, IF 3,2

20. Hawelek L., Polak M., Włodarczyk P., Zackiewicz P., Radon A., Lukowiec D., Hreczka M., Kolano-Burian A. Influence of Co substitution for Fe on magnetic properties and crystal structure of soft magnetic Fe_{81.3}Mo_{0.2}Cu_{0.5}Si₄B₁₄ alloy, (2020) Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 512, art. no. 166681 DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166681, MEiN 100, IF 3,0
21. Hawelek L., Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radon A., Wojcik A., Kolano-Burian A. Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{85.45-x}Co_xCu_{0.55}B₁₄ Metallic Glass, (2020) Materials, 13 (4), art. no. 919 DOI: 10.3390/ma13040919, MEiN 140, IF 3,2
22. Hawelek L., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Warski T., Wojcik A., Maziarz W., Kolano-Burian A. Influence of Substitution on Structure and Magnetic Properties of Rapidly Quenched Fe₈₆B₁₄ Alloy (2020) Acta Physica Polonica A, 137 (5), pp. 811 – 814, DOI: 10.12693/APhysPolA.137.811, MEiN 70, IF 0,7
23. Wojcik A., Maziarz W., Kowalczyk M., Chulist R., Szlezynger M., Czaja P., Hawelek L., Zackiewicz P., Włodarczyk P., Kolano-Burian A. Fe-Co-B soft magnetic ribbons: Crystallization process, microstructure and coercivity (2020) Materials, 13 (7), art. no. 1639, pp. 1 – 11, DOI: 10.3390/ma13071639, MEiN 140, IF 3,2
24. Kalita D., Rogal Ł., Czeppe T., Wójcik A., Kolano-Burian A., Zackiewicz P., Kania B., Dutkiewicz J. Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Nb Alloys Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering, (2020) Journal of Materials Engineering and Performance, 29 (3), pp. 1445 – 1452 DOI: 10.1007/s11665-019-04417-0, MEiN 70, IF 2,0
25. Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radon A., Wojcik A., Szlezynger M., Kolano-Burian A., Hawelek L. Influence of Cu content on structure and magnetic properties in Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ alloys (2020) Materials, 13 (6), art. no. 1451, DOI: 10.3390/ma13061451, MEiN 140, IF 3,2
26. Polak M., Hawelek L., Radon A., Włodarczyk P., Zackiewicz P., Kolano-Burian A. Effect of Silicon Substitution for Boron on Structural and Magnetic Properties of Melt-Spun Fe_{79.3}Co₂Cu_{0.5}Mo_{0.2}Si_xB_{18-x} (x =5–9) Alloys

-
- (2020) *Acta Physica Polonica A*, 137 (5), pp. 882 – 885 DOI: 10.12693/APhysPolA.137.882, MEiN 70, IF 0,7
27. Kolano-Burian A., Kolano R., Zackiewicz P., Hreczka M., Kowalczyk M., Łukiewski M., Łukasiak P. Investigation of the magnetic flux density dispersion B_d on the gaps of the FeSiBNbCu magnetically soft nanocrystalline block core, (2020) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500, art. no. 166402 DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166402, MEiN 100, IF 3,0
28. Kubacki J., Balin M.K., Kulpa M., Hawelek Ł., Włodarczyk P., Zackiewicz P., Kowalczyk M., Polak M., Szade J. Magnetic moments and exchange splitting in Mn3s and Mn2p core levels of magnetocaloric $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.6}As_{0.4}$ and $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.5}As_{0.4}Si_{0.1}$ compounds (2018) *Physica B: Condensed Matter*, 549, pp. 127 – 132 DOI: 10.1016/j.physb.2017.12.022, MEiN 70, IF 2,8
29. Kubacki J., Balin K., Goraus J., Kulpa M., Hawelek L., Włodarczyk P., Zackiewicz P., Kowalczyk M., Szade J. Temperature driven changes of electronic structure through the phase transition in magnetocaloric compound $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.6}As_{0.4}$ (2017) 2017 IEEE International Magnetism Conference, INTERMAG 2017, art. no. 8007896 DOI: 10.1109/INTMAG.2017.8007896,
30. Kubacki J., Balin K., Kulpa M., Hawelek L., Włodarczyk P., Zackiewicz P., Kowalczyk M., Szade J. Temperature-Driven Changes of Electronic Structure Through the Phase Transition in Magnetocaloric Compound $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.55}As_{0.45}$ (2017) *IEEE Transactions on Magnetism*, 53 (11), art. no. 7918628 DOI: 10.1109/TMAG.2017.2700468, MEiN 70, IF 1,9
31. Włodarczyk P., Hawelek L., Kowalczyk M., Kaminska M., Zackiewicz P., Polak M., Hreczka M., Kolano-Burian A. Impact of silicon doping on the magnetocaloric effect of $MnFeP_{0.35}As_{0.65}$ powder (2016) *Solid State Sciences*, 56, pp. 23 – 28 DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.04.003, MEiN 70, IF 3,3
32. Czaja P., Przewoźnik J., Fitta M., Bałanda M., Chrobak A., Kania B., Zackiewicz P., Wójcik A., Szlezynger M., Maziarz W. Effect of ball milling and thermal treatment on exchange bias and magnetocaloric properties of $Ni_{48}Mn_{39.5}Sn_{10.5}Al_2$ ribbons (2016) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401, pp. 223 – 230 DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.10.043, MEiN 100, IF 3,0

33. Lesz S., Kwapuliński P., Nabiałek M., Zackiewicz P., Hawelek L. Thermal stability, crystallization and magnetic properties of Fe-Co-based metallic glasses (2016) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125 (3), pp. 1143 – 1149 DOI: 10.1007/s10973-016-5430-x, MEiN 100, IF 3,1
34. Hawelek L., Włodarczyk P., Hudecki A., Lis M., Zackiewicz P., Jurkiewicz K., Szade J., Kubacki J., Balin K., Fischer H.E., Kolano-Burian A., Burian A. The atomic scale structure of glass-like carbon obtained from fullerene extract via spark plasma sintering (2016) *Carbon*, 110, pp. 172 – 179 DOI: 10.1016/j.carbon.2016.09.017, MEiN 140, IF 11,6
35. Włodarczyk P., Hawelek L., Zackiewicz P., Kaminska M., Chrobak A., Kolano-Burian A. Effect of changing P/Ge and Mn/Fe ratios on the magnetocaloric effect and structural transition in the $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Ge})$ intermetallic compounds (2016) *Materials Science- Poland*, 34 (3), pp. 494 – 502 DOI: 10.1515/msp-2016-0068, MEiN 70, IF 1,6
36. A. Radon, P. Zackiewicz, R. Babilas, “Analiza procesu krystalizacji stopów amorficznych Fe-B-Si-Zr” J. Pizoń, M. Szala, Rozdział w monografii pt. „Fizyczne, chemiczne i biologiczne aspekty nauki”, Wydawnictwo Naukowe Tygiel, s. 23-38, ISBN 978-83-65598-20-2, Lublin (2016),
37. Hawelek L., Włodarczyk P., Zackiewicz P., Polak M., Kaminska M., Puźniak R., Radelytskyi I., Kolano-Burian A. Magnetic and structural study of $\text{Mn}_{1.15}\text{Fe}_{0.85}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.25 < x < 0.32$) magnetocaloric compounds prepared by arc melting (2015) *Acta Physica Polonica A*, 128 (1), pp. 76 – 80 DOI: 10.12693/APhysPolA.128.76, MEiN 70, IF 0,7
38. Włodarczyk P., Hawelek L., Zackiewicz P., Rebeda Roy T., Chrobak A., Kaminska M., Kolano-Burian A., Szade J. Characterization of magnetocaloric effect, magnetic ordering and electronic structure in the $\text{GdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ intermetallic compounds (2015) *Materials Chemistry and Physics*, 162, art. no. 18165, pp. 273 – 278 DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.05.067, MEiN 70, IF 4,7
39. Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Hawelek L., Kolano R., Polak M., Zackiewicz P., Temleitner L. Impact of cobalt content on the crystallization pattern in the Finemet-type ribbons (2014) *Journal of Alloys and Compounds*, 615

(S1),

pp. S203 - S207 DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.066, MEiN 100, IF 6,3

40. Kolano R., Krykowski K., Kolano-Burian A., Polak M., Szynowski J., Zackiewicz P. Amorphous soft magnetic materials for the stator of a novel high-speed PMBLDC motor (2013) IEEE Transactions on Magnetics, 49 (4), art. no. 6384785, pp. 1367 – 1371 DOI: 10.1109/TMAG.2012.2234757, MEiN 70, IF 1,9
41. Kolano-Burian A., Szymczak R., Kolano R., Szymczak H., Burian A., Hawełek Ł., Zackiewicz P., Czepelak M. Magnetocaloric effect in polycrystalline la based manganites modified with Sr (2011) Journal of Physics: Conference Series, 303 (1), art. no. 012070 DOI: 10.1088/1742-6596/303/1/012070, MEiN 40, IF 0,369

Patenty i wzory użytkowe:

P.440162: Sposób wytwarzania materiału kompozytowego warstwowego magnetycznie miękkiego do zastosowań na przekształtniki prądowe, P.Zackiewicz, A. Kolano-Burian, Ł. Hawełek, T. Warski, M. Polak, (2022)

P.437352: Kompozyt magnetycznie miękki do zastosowań na dławiki kompensacyjne, Ł. Hawełek, T. Warski, M. Polak, P. Zackiewicz, A. Pilśniak, A. Kolano-Burian (2021)

P.436318: Sposób wytwarzania wysokoindukcyjnego metalicznego kompozytu magnetycznie miękkiego o podwyższonej odporności na utlenianie, Ł. Hawełek, M. Polak, A. Radoń, T. Warski, P. Zackiewicz, M. Steczkowska-Kempka, A. Kolano-Burian (2020)

P.436317: Sposób wytwarzania kompozytu do druku 3D o wypełnieniu z proszku magnetycznie miękkiego i osnowie mieszaniny polimerów termoplastycznych, Ł. Hawełek, M. Polak, A. Radoń, T. Warski, P. Zackiewicz, M. Steczkowska-Kempka, A. Kolano-Burian, (2020)

P.435644: Sposób wytwarzania litych magnetycznych materiałów kompozytowych do zastosowań na rdzenie z rozproszoną szczeliną, Ł. Hawełek, M. Polak, A. Radoń, T. Warski, P. Zackiewicz, M. Steczkowska-Kempka, A. Kolano-Burian, (2020)

P.426919: Rdzeń magnetycznie miękki dziewięciobiegunowy stojana bezszczotkowego stałoprądowego silnika małej mocy, R. Kolano, A. Kolano-Burian, M. Hreczka, P. Zackiewicz (2018)

P.391662: Elektryczna mata grzewcza i sposób wytwarzania elektrycznej maty grzewczej, R. Kolano, A. Kolano-Burian, J. Szynowski, M. Polak, M. Steczkowska-Kempka, P. Zackiewicz, K. Wójcik (2010)

W.130171: Przekładka, zwłaszcza do dławików magnetycznych, M. Polak, Ł. Hawełek, A. Radoń, P. Zackiewicz, M. Łukiewski, A. Kolano-Burian (2021)

Wystąpienia naukowe i konferencje

- Konferencja Soft Magnetic Materials Conference SMM 27 - Prezentacja posteru
pt.: High induction soft magnetic Fe-Co-B cores, P. Zackiewicz, A. Kolano-Burian, M. Karpiński, R. Babilas
Udział doktoranta:
Autor posteru, prezentujący 08.09.2025 (zmiana względem programu)

- Konferencja TMS 2025 154th Annual Meeting & Exhibition, Las Vegas, USA, wygłoszenie referatu pt.: Soft Magnetic Materials for Motor Applications, P. Zackiewicz, M. Karpiński, A. Kolano-Burian,
Udział doktoranta:
Autor prezentacji, prelegent 26.03.2025
Prezentacja posteru pt.: Magnetocaloric Effect for Gd(Mn,Fe,Co)Si Alloys, P. Zackiewicz, A. Kolano-Burian,
Udział doktoranta:
Autor posteru, prezentujący 24.03.2025

- Konferencja CSMAG Czech and Slovak Conference on Magnetism Strbske Pleso, Słowacja – wygłoszenie referatu “invited” pt.: Soft Magnetic Materials: Key Technologies Driving Energy Applications P. Zackiewicz, A. Kolano-Burian,
Udział doktoranta:
Autor prezentacji, prelegent 10.07.2025.

- XVII Konferencja Naukowo-Techniczna INFRASZYN 2025, wygłoszenie referatu pt.: Nowoczesne materiały magnetyczne w energooszczędnych systemach napędowych i energetycznych dla transportu szynowego, P. Zackiewicz, M. Hreczka,
Udział doktoranta:
Autor prezentacji, prelegent 24.04.2025

- Konferencja Magnetic Frontiers – magnetic materials and motors for green energy applications, Darmstadt, Niemcy, Prezentacja posterowa “Modern soft

magnetic materials for applications in electric motors” – P. Zackiewicz, A. Kolano-Burian, M. Karpiński.

Udział doktoranta:

Autor prezentacji, prelegent 18.09.2024.

- Konferencja Naukowo-Techniczna – Problemy Eksploatacji Maszyn i Napędów Elektrycznych, Ryto, Polska, wygłoszenie referatu pt.: Nowoczesne materiały magnetycznie miękkie do zastosowań w silnikach elektrycznych, P. Zackiewicz

Udział doktoranta:

Autor prezentacji, prelegent 04.10.2024.

- TMS 2022 150th Annual Meeting & Exhibition, Anaheim, USA, wygłoszenie referatu: High induction soft magnetic materials prepared by continuous ultra rapid annealing method, Przemysław Zackiewicz, M. Kowalczyk, M. Gazinska, L. Hawelek, A. Kolano-Burian

Udział doktoranta:

Autor prezentacji, prelegent 27.02-03.03.2022

- Konferencja Soft Magnetic Materials Conference SMM 26 - Prezentacja posteru pt.: High induction soft magnetic materials prepared by continuous ultra rapid annealing method, P. Zackiewicz, M. Kowalczyk, M. Gazinska, L. Hawelek, A. Kolano-Burian

Udział doktoranta:

Autor posteru, prezentujący 04-07.09.2023

- Połączone konferencje: Konferencja ISMANAM - International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials oraz Konferencja RQ - Rapidly Quenched and Metastable Materials, Warszawa, Polska, prezentacja posteru pt.: High Induction soft magnetic materials prepared by continuous ultra-rapid annealing method. Przemysław Zackiewicz, M. Kowalczyk, M. Gazinska, L. Hawelek, A. Kolano-Burian

Autor posteru, prezentujący 20-25.08.2023

- TMS 2022 150th Annual Meeting & Exhibition, Anaheim, USA, wygłoszenie referatu, Reduction of power losses in SLM printed FeSi_{6,5} alloy by geometry optimizing, P. Zackiewicz, A. Radon, B. Jozwik, L. Hawelek, M. Polak, M. Steczkowska-Kempka, A. Pilsniak, A. Kolano-Burian;
Udział doktoranta:
Autor prezentacji, prelegent, 2 marca 2022,
- 2022 Joint European Magnetic Symposia JEMS2022, Warszawa, Polska, wygłoszenie referatu, Magnetic properties of high induction metallic ribbons Fe₆₇Co₂₀B₁₃ prepared by continuous ultrarapid annealing method, P. Zackiewicz, L. Hawelek, P. Włodarczyk, M. Polak, A. Kolano-Burian;
Udział doktoranta:
Autor prezentacji, prelegent, 24-29 lipca 2022
- XXX Jubileuszowa Konferencja Naukowo-Techniczna – Problemy Eksploatacji Maszyn i Napędów Elektrycznych, Ryto, Polska, wygłoszenie referatu, Nowoczesne materiały magnetycznie miękkie do zastosowań w silnikach elektrycznych, P. Zackiewicz, A. Kolano-Burian.
Udział doktoranta:
Autor prezentacji, prelegent 21-23 września 2022
- TMS 2020 Annual Meeting & Exhibition, Thermal stability, crystallization, and magnetic properties of high induction metallic ribbons Fe₆₇Co₂₀B₁₃, P. Zackiewicz – marzec 2020, San Diego, USA
Udział doktoranta:
Autor prezentacji, prelegent 23-27.02.2020
- Soft Magnetic Materials, Magnetic properties of soft magnetic FeCoB nanocrystalline materials obtained by the semi-industrial Ultra-Rapid Annealing System, P. Zackiewicz, Ł. Hawelek, M. Kowalczyk, M. Hreczka, M. Steczkowska-Kempka, R. Kolano, A. Kolano-Burian – wrzesień 2019, Poznań
Udział doktoranta:
Autor posteru, prezentujący 04-07.09.2019

- TMS 2019 Annual Meeting & Exhibition, A hybrid multi-pole $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9 + \text{FeSi}_3$ soft magnetic core for application in the stators of low-power PMBLDC motors, P. Zackiewicz, 2019, San Antonio, USA
Udział doktoranta:
Autor prezentacji, prelegent 10-14.03.2019

- 28 Konferencja Naukowo Techniczna PEMINE, Nowe materiały do zastosowań w silnikach elektrycznych, P. Zackiewicz, M. Hreczka, M. Steczkowska-Kempka, R. Kolano, M. Łukiewski, A. Kolano Burian – maj 2019 Rytro
Udział doktoranta:
Autor posteru, prezentujący 22-24.05.2019

- International Conference on Magnetism and Magnetic Materials, A hybrid multi-pole $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9 + \text{FeSi}_3$ soft magnetic core for application in the stators of the low-power PMBLDC motors, R. Kolano, M. Hreczka, M. Polak, P. Zackiewicz, A. Kolano-Burian, sierpień 2018, Barcelona, Hiszpania
Udział doktoranta:
Autor e-posteru, prelegent (forma prezentacja typu oral) wyróżnienie “Best Presentation Award” 20-21.08.2018

- International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Thermal stability, crystallization and magnetic properties of high induction metallic ribbons $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, P. Zackiewicz, M. Steczkowska-Kempka, Ł. Hawełek, P. Włodarczyk, M. Polak, M. Hreczka, M. Kowalczyk, J. Ferenc, A. Kolano-Burian 2018, Rzym, Włochy
Udział doktoranta:
Autor posteru, prezentujący 02-06.07.2018

- Przetwórstwo Metali Nieżelaznych Technologie – Urządzenia – Materiały – Zastosowania, Wysokoindukcyjne stopy na bazie żelaza, P. Zackiewicz – październik, 2017 Kraków, Polska,
Udział doktoranta:

Autor prezentacji, prelegent 25.10.2017

- Soft Magnetic Materials, Thermal stability, crystallization and magnetic properties of high induction metallic ribbons $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{20}\text{B}_{13}$, P. Zackiewicz, Ł. Hawełek, P. Włodarczyk, M. Polak, M. Hreczka, A. Pilśniak, A. Kolano-Burian, wrzesień 2017, Sevilla, Hiszpania

Udział doktoranta:

Autor posteru, prezentujący 10-13.09.2017

- International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Magnetocaloric effect in the C- and B- substituted $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.48}\text{Ge}_{0.02}$ intermetallic compound 2017, P. Zackiewicz, P. Włodarczyk, Ł. Hawełek, M. Kamińska, M. Kowalczyk, A. Kolano-Burian, San Sebastian, Hiszpania,

Udział doktoranta:

Współautor posteru, prezentujący 18-23.06.2017

- Kongres CIMTEC, The magnetocaloric effect of $\text{GdCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$ compounds, P. Włodarczyk, Ł. Hawełek, P. Zackiewicz, R. Roy, A. Chrobak, M. Kaminska, A. Kolano-Burian, J. Szade – czerwiec 2014, Montecatini, Włochy, udział w: “6th Forum on New Materials”

Udział doktoranta:

Współautor posteru, prezentujący 15-19.06.2014

- Soft Magnetic Materials, The magnetocaloric effect of $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$, P. Zackiewicz, Ł. Hawełek, R. Kolano, A. Kolano-Burian, M. Kamińska, Węgry – 2013

Udział doktoranta:

Autor posteru, prezentujący 01-04.09.2013

- Soft Magnetic Materials, An effect of layer-to-layer insulation on power losses in the tape-wound FeNiCuNbSiB nanocrystalline cores, J. Szynowski, R. Kolano,

A. Kolano-Burian, M. Polak, P. Zackiewicz, Budapeszt, wrzesień 2011, Kos,
Grecja

Udział doktoranta:

Współautor posteru, prezentujący 18-22.09.2011

- Międzynarodowe targi w Kielcach, Nowe możliwości badawcze IMN w zakresie inżynierii materiałowej i przetwórstwa metali, P. Zackiewicz – wrzesień 2010,

Udział doktoranta:

Autor prezentacji, prelegent 09.2010

- Konferencja Komitetu Metalurgii Polskiej Akademii Nauk, Taśmy amorficzne na bazie niklu jako elementy oporowe do energooszczędnych mat grzewczych – P. Zackiewicz, październik 2010, Krynica, Polska

Udział doktoranta:

Autor prezentacji, prelegent

Joint European Magnetic Symposia

- Joint European Magnetic Symposia, Magnetocapric effect in polycrystalline La based manganites modified with Sr, A. Kolano-Burian, R. Szymczak, R. Kolano, H. Szymczak, A. Burian, Ł. Hawelek, P. Zackiewicz, M. Czepelak, sierpień 2010, Kraków, Polska

Udział doktoranta:

Współautor posteru, prezentujący 23-28.08.2010

Udział w projektach

1. Projekt EIT RawMaterials, CoReCo: Recycling of CRM for New High-Frequency Transformer Magnetizable Concrete Cores,
Współautor, członek komitetu technicznego
2. Projekt FENG.01.01-IP.01-002/23 „Zaawansowane projektowanie i produkcja hybrydowych rdzeni dławików filtrów dla silników wysokoobrotowych pracujących przy wyższych częstotliwościach z wykorzystaniem analizy numerycznej i innowacyjnych technologii doskonalenia procesu”
FENG.01.01-IP.01-002/23, współautor, kierownik zadania
3. Projekt TECHMATSTRATEG “Nowoczesne technologie wytwarzania funkcjonalnych materiałów magnetycznych dla zastosowań elektromobilnych i medycznych” – TECHMATSTRATEG2/410941/4/NCBR/2019, współautor,
4. Projekt TECHMATSTRATEG “Nowoczesne stopy na bazie żelaza i na bazie miedzi przeznaczone do wytwarzania wyrobów o projektowanej strukturze i właściwościach z zastosowaniem technologii przyrostowej,
TECHMATSTRATEG2/410049/12/NCBR/2019 – współautor
5. Projekt TECHMATSTRATEG “Opracowanie wysokowydajnej i bezodpadowej technologii wytwarzania nanokompozytów magnetycznie miękkich dla wysokoczęstotliwościowego przetwarzania dużych mocy”
TECHMATSTRATEG1/347200/11/NCBR/2017 – współautor,
6. Projekt TECHMATSTRATEG “Materiały o strukturze nanokrystalicznej i amorficznej do konstrukcji wkładek kumulacyjnych w przemyśle wydobywczym” TECHMATSTRATEG1/349156/13/NCBR/2017 – współautor,
7. Projekt RANB “Innowacyjne i energooszczędne nanokrystaliczne dławiki filtrów dla poprawy jakości energii elektrycznej i ograniczenia negatywnego wpływu energetyki na środowisko” – współautor

8. Projekt STRATEGMED „Wprowadzenie do praktyki klinicznej oryginalnej polskiej wszczepialnej wirowej pompy wspomagania serca oraz systemu zdalnego monitorowania i nadzorowanej zdalnie rehabilitacji pacjentów na wspomaganie serca” – współautor,
9. Projekt rozwojowy PBS „Innowacyjne materiały o obniżonej zawartości pierwiastków krytycznych dla techniki schładzania magnetycznego” – współautor
10. Projekt DEMONSTRATOR + „Wysokowydajna technologia wytwarzania taśm szybkooschładzanych oraz amorficznych i nanokrystalicznych rdzeni magnetycznie miękkich na elementy indukcyjne” – współautor
11. Projekt rozwojowy z Funduszy Strukturalnych nr POIG.01.01.02-00-015/09 pt.: „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania” –2015 – współautor
12. Praca B+R z przemysłu na zlecenie ABB Sp. z o.o.: „Optymalizacja technologii otrzymywania rdzeni magnetycznych z blachy amorficznej”, Umowa nr PLCRC/50004612/02/663/2014 – współautor
13. Praca B+R z przemysłu na zlecenie ELGÓR + HANSEN S.A. „Magnetyczne rdzenie amorficzne do zastosowań w modelu dławika wyższych harmonicznych”, Umowa nr 2240153/PF/14 – współautor
14. Praca B+R dla Lindo Catsystem Sp. z o.o. w ramach Voucher na innowacje „Opracowanie nowej technologii alternatywnego spoinowania metalowych monolitów katalitycznych zastępujących lut paskowy” – współautor
15. Projekt rozwojowy nr WND-POIG.01.03.01-00-058/08 pt.: „Innowacyjne materiały do zastosowań w energooszczędnych i proekologicznych urządzeniach elektrycznych” – zakończenie 2013 r. – współautor

16. Projekt badawczy własny nr N N507 475437 pt.: „Badanie zjawiska indukowanej anizotropii magnetycznej w materiałach nanokrystalicznych na osnowie Fe”
zakończenie 2012 r. – współautor

17. Projekt rozwojowy nr N R15 0055 06 pt.: „Innowacyjne materiały magnetyczne do zastosowań w pompach ciepła wykorzystujących efekt magnetokaloryczny”
– zakończenie 2012 r. – współautor

18. Inicjatywa Technologiczna I nr 13028 pt.: „Amorficzne maty grzejne – właściwości, struktura i zastosowanie” – zakończenie 2010 r. – współautor,

19. Projekt inwestycyjny nr WND-POIG.02.02.00-00-015/08 pt.: „Krajowe Centrum Badań i Aplikacji Innowacyjnych Materiałów Metalicznych i Ceramicznych” – zakończenie 2010 – współautor,

Nagrody i wyróżnienia

1. Pierwsza nagroda – Łukasiewicz Instytut Metali Nieżelaznych za pakiet wynalazków: „Sposób wytwarzania wysokoindukcyjnego metalicznego kompozytu magnetycznie miękkiego o podwyższonej odporności na utlenianie”, „Kompozyt magnetycznie miękki do zastosowań na dławiki kompensacyjne”, „Kompozyt o właściwościach magnetycznie miękkich do druku 3D”, 2025, współautor
2. Trzecia nagroda – Łukasiewicz Instytut Metali Nieżelaznych za publikację: „Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum-and air-long-term-annealed rapidly quenched $\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ ”, 2023, współautor
3. Pierwsza nagroda – Łukasiewicz Instytut Metali Nieżelaznych za publikację: „Influence of Cu content on structure, thermal stability and magnetic properties in $\text{Fe}_{72-x}\text{Ni}_8\text{Nb}_4\text{Cu}_x\text{Si}_2\text{B}_{14}$ alloys”, 2022, współautor
4. Pierwsza nagroda – Łukasiewicz Instytut Metali Nieżelaznych za najlepszą pracę badawczo-rozwojową: „Innowacyjne i energooszczędne nanokrystaliczne dławiki filtrów dla poprawy jakości energii elektrycznej i ograniczenia negatywnego wpływu energetyki na środowisko”, 2019, współautor
5. Laureat VIII edycji konkursu „Eureka! DGP – odkrywamy polskie wynalazki” za: „Rdzeń magnetycznie miękki bezszczotkowego, stałoprądowego silnika elektrycznego z magnesami trwałymi małej mocy”, 2021, współautor
6. Trzecia nagroda – Łukasiewicz Instytut Metali Nieżelaznych za najlepszą pracę badawczo-rozwojową: „Wysokowydajna technologia wytwarzania taśm szybko schładzanych oraz amorficznych i nanokrystalicznych rdzeni magnetycznie miękkich na elementy indukcyjne”, 2017, współautor
7. Pierwsza nagroda – Łukasiewicz Instytut Metali Nieżelaznych za publikację: „The atomic scale structure of glass-like carbon obtained from fullerene extract via spark plasma sintering”, 2017, współautor
8. Druga nagroda – Łukasiewicz Instytut Metali Nieżelaznych za publikację: „Innowacyjne materiały do zastosowań w energooszczędnych i proekologicznych urządzeniach elektrycznych”, 2017, współautor
9. Pierwsza nagroda – Łukasiewicz Instytut Metali Nieżelaznych za publikację: „Magnetic and structural study of $\text{Mn}_{1,15}\text{Fe}_{0,85}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0,25 < x < 0,32$) magnetocaloric compounds prepared by arc melting”, 2016, współautor

10. Pierwsza nagroda – Łukasiewicz Instytut Metali Nieżelaznych za najlepszą pracę badawczo-rozwojową: „Badania nad ustaleniem warunków wytwarzania materiałów magnetycznie miękkich do wysokoobrotowych silników elektrycznych oraz opracowanie konstrukcji silników”, 2013, współautor