

## MATERIAŁY MAGNETYCZNIE TWARDE, ICH ROZWÓJ W WIEKU XX

Bohdan Ciszewski <sup>1) 2)</sup>

Przedstawiono rozwój materiałów magnetycznie twardych w wieku XX. Omówiono kolejno skład chemiczny i właściwości magnetyczne stali stopowych magnetycznie twardych, stopów alnico, ferrytów barowych i magnesów z metalami ziem rzadkich. Podane są również informacje o technologii i strukturze tych materiałów. W ramach nowoczesnych magnesów z metalami ziem rzadkich omówiono stopy Fe-Nd,  $(\text{FeTi})_{17}\text{Sm}_5$ ,  $\text{Co}_5\text{R}$ ,  $(\text{FeCo})_{17}\text{R}_2$  a także węgliki i azotki oparte na tej fazie, stopy Fe-Nd-B i  $\text{Fe}_{12}\text{R}$ , gdzie R jest metalem ziem rzadkich. Podano również pewne informacje o innych materiałach magnetycznie twardych, o mniejszym dotychczas znaczeniu technicznym. Przedstawiony jest także kierunek badań współczesnych. Artykuł ma charakter przeglądowy i jego zadaniem jest zwrócenie uwagi czytelnika na intensywny rozwój tej ważnej, lecz wąskiej grupy materiałów w wieku XX. Przedstawiony jest schemat tego rozwoju, z którego wynika, iż maksymalna energia magnetyczna produkowanych obecnie magnesów jest ponad 100-krotnie wyższa od magnesów produkowanych na początku wieku XX.

### WSTĘP

Na przykładzie materiałów magnetycznie twardych, a więc bardzo specyficznej i skromnej grupie materiałów, staram się przedstawić ogromny skok jaki zrobiła w wieku XX nauka o materiałach i jej zastosowania techniczne. Materiały na magnesy grają istotną rolę w nowoczesnej

---

1) Członek Rzeczywisty PAN

2) Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

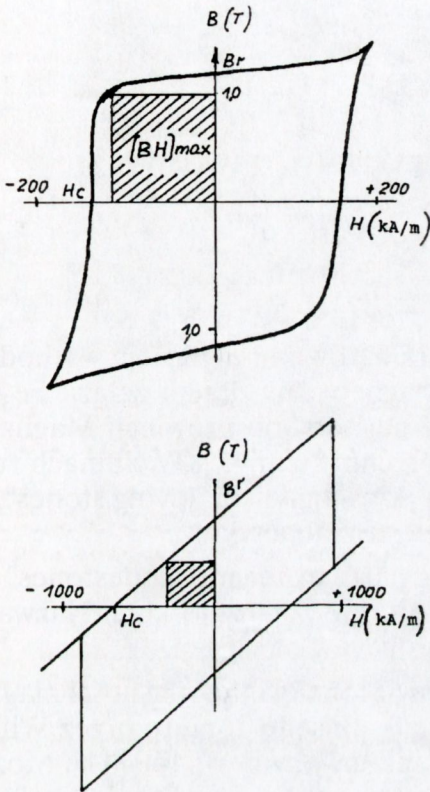
technice, przy czym rola ta nie zawsze jest wystarczająco eksponowana. Nie zawsze zdajemy sobie sprawę, iż w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym, z którym spotykamy się w życiu w domu, zakładach pracy, na ulicy zamontowane są często magnesy. Jak podaje Livingston [1] w nowoczesnym samochodzie jest około 30 urządzeń, w których podstawowe znaczenie mają magnesy. W przeważającej liczbie przypadków duże zapotrzebowanie na magnesy wynika z tendencji budowania urządzeń łatwiejszych w eksploatacji, bardziej efektywnych, niezawodnych, a często i lżejszych.

## WŁASNOŚCI MATERIAŁÓW MAGNETYCZNIE TWARDYCH

Charakterystykę materiałów magnetycznie twardych stanowi przebieg krzywej odmagnesowania, określający zależność między indukcją magnetyczną, a natężeniem pola w drugiej ćwiartce wykresu obiegu histerezy. Przebieg tej krzywej, a przede wszystkim wielkości pozostałości magnetycznej (remanencji)  $B_r$ , natężenia powściągającego (koercji)  $H_c$  i tzw. maksymalnej energii magnetycznej  $(BH)_{\max}$  są podstawą do oceny przydatności materiału na magnesy trwałe. Magnes powinien mieć przy danej objętości materiału jak największy strumień magnetyczny w przerwie powietrznej pomiędzy biegunami. Z pewnym uproszczeniem możemy powiedzieć, iż dużych koercji, a więc większych natężeń pola redukujących indukcję do zera - wymagają magnesy przewidziane do współpracy z dużą szczeliną powietrza lub poddawane silnemu działaniu odmagnesującemu wskutek np. pracy w otoczeniu zewnętrznych pól magnetycznych - zwłaszcza zmiennych.

Im większa jest koercja  $H_c$ , tym magnes powinien być krótszy. Jeśli natomiast w małej szczelinie powinniśmy uzyskać silny strumień magnetyczny lub w przypadku magnesów o małym przekroju ferromagnetyk powinien charakteryzować się dużą pozostałością magnetyczną ( $B_r$ ). Wartość koercji nie ma zasadniczego znaczenia, gdy pole demagnetyzacji nie jest duże. Natomiast maksymalna gęstość tzw. energii strumienia magnetycznego mierzona jest maksymalną wartością iloczynu  $BH$  tj.  $(BH)_{\max}$ . Objętość magnesu może być tym mniejsza, im większa jest wartość  $(BH)_{\max}$ . Jest istotne, iż maksymalną gęstość energii magnetycznej można zwiększyć przez zwiększenie  $B_r$  lub  $H_c$ , zwykle trudne jest jednocześnie zwiększenie obu tych wielkości. Własności te zdefiniowane są na Rys. 1 [1], przy czym na Rys. 1a przedstawiona jest prostokątna pętla

histerezy typowa dla magnesów o stosunkowo małej koercji (stale, stopy alnico), a na rys. 1 b dla magnesów o wysokiej koercji (przede wszystkim magnesy zawierające w swym składzie metale ziem rzadkich).



Rys.1

Pętle histerezy typowych materiałów magnetycznie twardych:  
 a) stale, stopy alnico,  
 b) magnesy z metalami ziem rzadkich.

Maksymalna energia magnetyczna  $(BH)_{max}$  przedstawiana jest maksymalną powierzchnią prostokąta wpisanego do drugiej ćwiartki krzywej  $B = f(H)$ .

Jak widać z Rys. 1 zależność  $(BH)_{max}$  od koercji jest bardziej wyraźna dla magnesów typu a. W ferromagnetykach duże wartości  $H_c$  i  $(BH)_{max}$  osiąga się poprzez kształtowanie struktur, które utrudniają ruch ścian domenowych. Są to materiały, które charakteryzują się dużą anizotropią magnetokrystaliczną, dużą magnetostrykcją i dużymi naprężeniami własnymi, uzyskiwanymi poprzez operacje technologiczne. Np. obróbki cieplne polegają albo na hartowaniu i powstawaniu struktur martenzytycznych, albo na przesycaaniu i starzeniu. W tych stopach odróżnia się dwa przypadki, a mianowicie gdy osnowę ferromagnetyczną przesycają wydzielenia niemagnetyczne, hamujące ruch ścian domenowych, lub gdy roztwór bazowy jest niemagnetyczny, natomiast fazy wydzielające się

podczas starzenia są jednodomenowymi ziarnami fazy ferromagnetycznej. Należy zdawać sobie sprawę, iż często zabiegi zwiększające koercję np. rozdrabniające ziarno, mogą powodować zmniejszenie remanencji, gdyż mogą powodować, np. zmniejszenie się objętości fazy ferromagnetycznej. Poza tym dodatki stopowe przeważnie zmniejszają namagnesowanie nasycenia osnowy.

Zastosowanie bardzo dyspersyjnych proszków do wytwarzania magnesów techniką metalurgii proszków jest bardzo częstym sposobem podwyższania w nich  $H_c$  i  $(BH)_{max}$ .

## ROZWÓJ MATERIAŁÓW MAGNETYCZNIE TWARDYCH

### OKRES WCZESNY

Już na wiele stuleci przed naszą erą zarówno cywilizacja wschodnia jak i zachodnia znały własności ferromagnetyczne tlenku żelaza  $Fe_3O_4$ . W Grecji złożę tego tlenku nazywano "magnets" od prowincji Magnana, gdzie skały takie występowały na powierzchni ziemi [1]. W Chinach ruda  $Fe_3O_4$  nazywana była w tłumaczeniu na język angielski "loving stones", co symbolizowało przyciąganie się dwóch ferromagnetyków.

W języku angielskim używany był dawniej termin "lodestones" od słowa "lode", które w języku staroangielskim oznaczało kurs. Nazwa ta była dowodem używania igieł magnetycznych w nawigacji.

Pierwsze jednak doświadczenia poświęcone ocenie własności magnetycznych żelaza i magnetytu zostały jednak opisane dopiero przez Williama Gilberta w dziele "De magnetica" opublikowanym w r.1600 [1]. Można tam znaleźć informację, iż na igły magnetyczne rekomenduje się "iron made hard", co prawdopodobnie oznaczało stal o strukturze martenzytycznej. Istnieje prawdopodobieństwo, iż opisane w tym dziele relacja pomiędzy mechaniczną twardością stali, a jej własnościami magnetycznymi spowodowała późniejszy podział ferromagnetyków na magnetycznie twarde (o wysokiej koercji) i miękkie (o niskiej koercji).

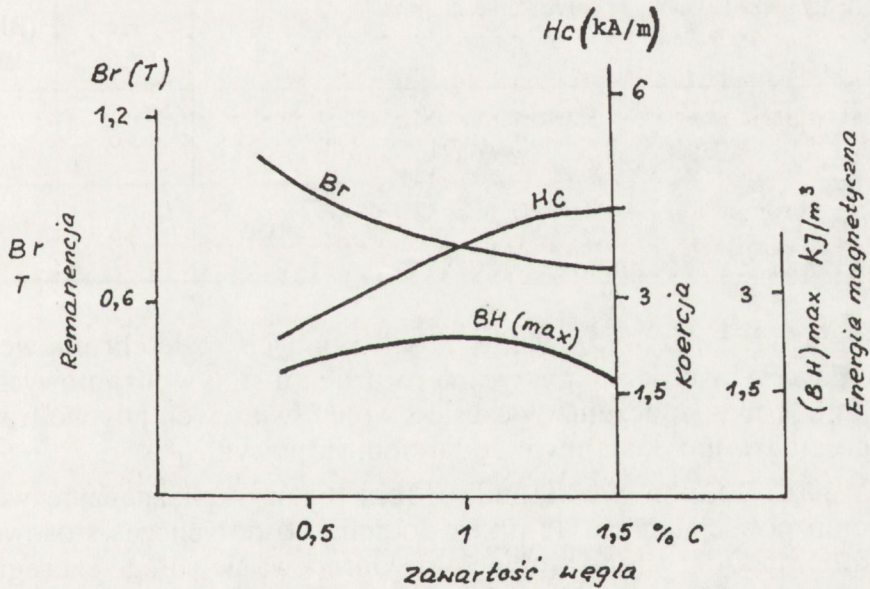
W XVIII wieku stale węglowe o większej mechanicznej i magnetycznej twardości były już produkowane i nie miały jako materiały na magnesy konkurencji aż do końca XIX wieku.

## WIEK XX

## STALE

Dobre własności magnetycznie twardej stali są ściśle związane z istnieniem struktury martenzytycznej, a więc wszystkie magnesy stalowe musiały być poddane operacji hartowania.

W początkach wieku XX jako tworzywa na magnesy była używana wyłącznie stal węglowa zawierająca około 1% węgla [2]. Stale te po zahartowaniu z temperatury 750-760 °C w wodzie posiadały koercję  $H_c$  zbliżoną do 4 kA/m, pozostałość magnetyczną  $B_r$  0,9 T, a  $(BH)_{\max} \sim 1,6$  kJ/m<sup>3</sup> [2]. Zależność koercji i remanencji od zawartości węgla w stali węglowej zahartowanej przedstawiona jest na Rys.2 [1].



Rys.2

Wpływ węgla na własności magnetyczne stali hartowanej.

Jak widać z powyższego rysunku uzyskanie energii magnetycznej powyżej 2 kJ/m<sup>3</sup> w stali węglowej jest nierealne.

Przez wprowadzenie pod sam koniec wieku XIX dodatków stopowych 6% W, 3-4% Cr lub 1-3% Mo uzyskano wzrost  $H_c$  do 6 kA/m, a pozostałości magnetycznej  $B_r$  do 1.0 T, a  $(BH)_{max}$  do 3 kJ/m<sup>3</sup> [3].

W roku 1897 Maria Curie-Skłodowska określała koercję w stali hartowanej zawierającej 7,7% W i oceniła ją na 7 kA/m [4]. W Tabeli 1 zgodnie z normą polską PN-53/H-84038 podane są własności magnetyczne i parametry obróbki cieplnej stali wolframowych i chromowych przeznaczonych do wyrobu magnesów.

Tabela 1. Skład chemiczny, parametry obróbki cieplnej i własności magnetyczne stali wolframowych i chromowych.

Skład stali	Obróbka cieplna	Własności magnetyczne		
		$B_r$ T	$H_c$ kA/m	$(BH)_{max}$ kJ/m <sup>3</sup>
Stal wolframowa EW6; 6%W ; 0,75%C	Hartowanie z 815° C w wodzie	1.03	5.6	3.1
Stal chromowa EH4, 4%Cr, 1%C	Hartowanie z 825° C w oleju	0.95	4.8	3.0

Jak widać z przytoczonych w Tabeli 1 danych, stale chromowe mają nieco niższe własności magnetycznie twarde od stali wolframowych. Nabrały one jednak znaczenia w czasie I wojny światowej, gdy wolfram był szczególnie trudno dostępnym dodatkiem stopowym.

W r.1917 Japończycy Honda i Toki [6] uzyskali znacznie większe natężenie powściągające  $H_c$  przez dodanie do dotychczas stosowanych stali kobaltu. Odkrycie to wpłynęło na opracowanie całego szeregu stali kobaltowych magnetycznie twardych o zawartościach kobaltu od 3 do 35%. Wszystkie te stale obok kobaltu posiadają jeszcze dodatek chromu lub molibdenu. Natomiast wolfram mógł być ze składu eliminowany. Tabela 2 podaje składy chemiczne tych stali i ich własności magnetyczne, zgodnie z polską normą [2].

Tabela 2. Skład chemiczny i własności magnetyczne stali kobaltowych [2].

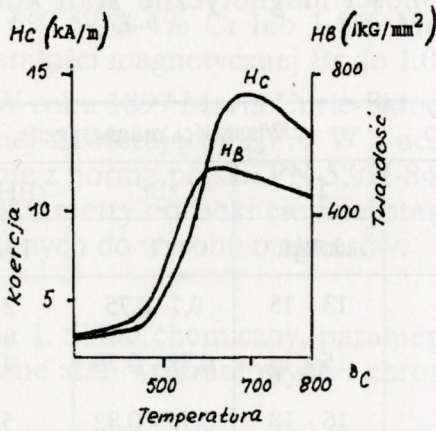
Co	C	Cr	W	Mo	Własności magnetyczne		
					Hc	Br	(BH) <sub>max</sub>
					kA/m	T	kJ/m <sup>3</sup>
3	1	3	0,5	-	13 - 15	0,7 - 0,75	3,5
6	1	8	-	-	15 - 16	0,72 - 0,78	4,0
9	1	8	-	1	16 - 18	0,75 - 0,82	5,2
15	1	8	-	1-1,5	18 - 20	0,78 - 0,85	6,0
35	1	5	-	1-1,5	20 - 30	0,85 - 0,95	9,5

Stale kobaltowe o zawartości kobaltu do 9% poza dobrymi własnościami magnetycznymi cechują niezłe własności plastyczne. Natomiast stale o większej zawartości kobaltu są kruche i trudne w eksploatacji.

Postęp w dziedzinie stali magnetycznych uzyskany został bez poważniejszych badań nad relacją struktury i własności magnetycznych. Literatura dotycząca wpływu procesu technologicznego, a zwłaszcza parametrów obróbki cieplnej na uzyskane własności jest bardzo obszerna. Natomiast problemy strukturalne były pomijane.

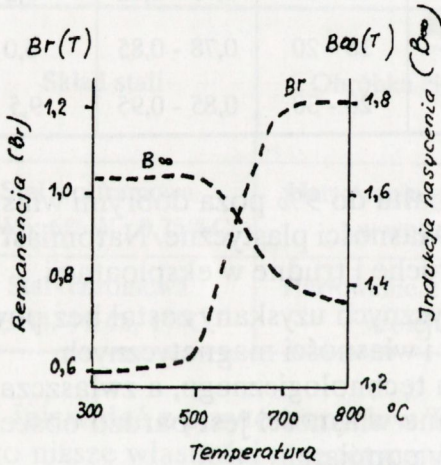
Dopiero Köster [7],[8] w r. 1932 zajął się tą tematyką. Był on również pionierem nowych materiałów magnetycznie twardych, bezwęglowych o strukturze A2. Do tej grupy należą stopy z układu Fe-Co-W zawierające Co 15% i W 18% oraz stopy z układu Fe-Co-Mo zawierające Co 15 i Mo od 10 do 19%. Stopy te badane przez Seliasetera i Rogersa [9] miały pozostałość magnetyczną Br 1-1.1T i koercję Hc 20-50 kA/m, przy czym własności te uzyskiwano po utwardzeniu dyspersyjnym składającym się z przesykania w tem. 1300 °C i starzenia w tem. 700 °C.

Na Rys. 3 przedstawiono wpływ temperatury starzenia na własności magnetyczne i twardość stopu Fe-15% Co-9% W [1].



Rys.3

Wpływ temperatury starzenia na własności magnetyczne i twardość stopu Fe-15%Co-8%V po przechłodzeniu z temperatury 1300° C.



## STOPY ALNICO

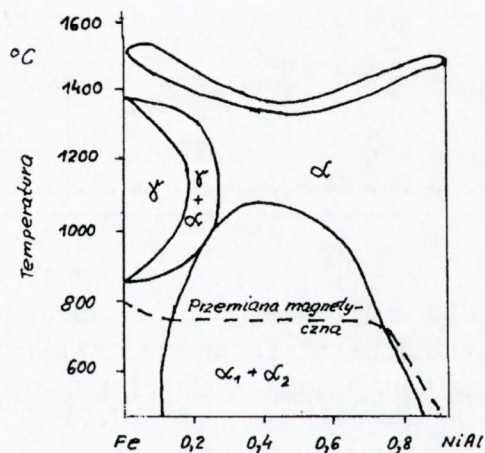
Do grupy stopów ferrytycznych utwardzanych dyspersyjnie należą również stopy alnico, których prototyp opatentował Mishima w r. 1932 [10].

Właśnie od odkrycia dokonanego przez profesora Uniwersytetu w Tokio T.Mishimy datuje się początek rozwoju nowoczesnych materiałów magnetycznie twardych. Informacja podana w lipcu 1932 r. w Iron Age o nowym stopie, który pod względem energii magnetycznej 9-krotnie przewyższa popularne magnesy wykonane z hartowanej stali wolframowej, a prawie 3-krotnie magnesy ze stali kobaltowej była punktem zwrotnym dla rozwoju magnesów. Stop opatentowany przez Mishimę był stopem



żelaza z niklem (25%), aluminium (10%) i został nazwany stopem "AlNi". Charakteryzował się przy tym nie tylko wyższą koercją od stali kobaltowej, lecz również był od niej tańszy, gdyż nie zawierał w swym składzie kobaltu. Wysokie własności magnetyczne, stopy te uzyskiwały po utwardzeniu dyspersyjnym, przy czym szybkość przechładzania z temp. około 1300 °C miała tu zasadniczy wpływ na własności magnetyczne. Przemiany fazowe w tym stopie i strukturę stopu utwardzonego dyspersyjnie jako pierwsi badali Bradley i Taylor [11], przy czym wg. ich oceny stop ten charakteryzuje się po obróbce cieplnej dwoma fazami będącymi roztworami stałymi o sieci A1, jednym na bazie żelaza, drugi na bazie niklu.

Pseudo podwójny układ Fe-NiAl został opublikowany w kilka lat później i jest przedstawiony na Rys. 4 [2].



Rys.4  
Układ równowagi Fe-NiAl.

Jak wynika z tego układu możemy obecnie powiedzieć, iż podczas przesycania tego stopu następuje rozpad spinodalny na dwa wyżej podane roztwory. Stopy AlNi przesycane dyspersyjnie charakteryzowały się koercją  $H_c$  50 kA/m i energią magnetyczną 10 kJ/m<sup>3</sup>. Opatentowanie przez Mishumę stopu AlNi zapoczątkowało 20 letni okres wzmożonych badań nad wpływem różnych domieszek i różnych technologii na własności magnetyczne, a zwłaszcza na maksymalną energię magnetyczną. Niewątpliwie najbardziej atrakcyjną domieszką okazał się kobalt i stopy AlNi

z dodatkiem kobaltu nazwane zostały stopami alnico. W Tabeli 3 podane są składy chemiczne i własności magnetyczne stopów alnico [14] [2].

Tabela 3. Skład chemiczny i własności magnetyczne stopów alnico [14].

Nazwa stopu	Skład chemiczny				Własności magnetyczne			
	Al %	Ni %	Co %	Cu %	Temp. Curie °C	Br T	Hc kA/m	(BH) <sub>max</sub> kJ/m <sup>3</sup>
Alnico 1	12	20	5	-	780	0,71	50	13,0
Alnico 2	10	17	12,5	6	815	0,72	60	16,5
Alnico 3	12	25	-	-	760	0,71	50	13,8
Alnico 4	12	28	5	-	800	0,52	80	12,5
Alnico 5	8	14	24	3	890	1,2	70	45,0

Bardzo istotnym odkryciem był wynik badań Olivero i Sheddona [13], którzy stwierdzili, iż chłodzenie w polu magnetycznym powoduje anizotropię magnetyczną i wzrost własności w kierunku przyłożonego pola [12]. W r. 1952 zaczęto produkcję anizotropowych magnesów alnico. Po chłodzeniu magnesów o składzie Fe-18% Ni, 6% Al, 35% Co, 8% Ti od temperatury 1200 °C w polu magnetycznym uzyskano po starzeniu własności Br = 1,2 T Hc = 75 kA/m, (BH)<sub>max</sub> do 50 kJ/m<sup>3</sup> [14]. Technologię tę szybko opanowano w Polsce i K. Pogorecki w Instytucie Metalurgii Żelaza magnesy takie produkował na skalę półtechniczną już w r. 1953.

Próbowano również wytwarzania materiałów anizotropowych na drodze kierowanego krzepnięcia (odlewanie w formy jednostronnie chłodzone) powodującego ułożenie się osi [100] krystalitów równoległe do późniejszego uprzywilejowanego kierunku, który narzucała obróbka cieplna w polu magnetycznym. W ten sposób dla magnesów alnico uzyskiwano wartości energii magnetycznej (BH)<sub>max</sub> nawet do 80 kJ/m<sup>3</sup>, ale magnesy tego typu nie były produkowane na małą skalę, z przeznaczeniem do maszyn i aparatów pracujących w dużych przedziałach zmian temp. (np. od 200 do 180 °C) w raketach i samolotach.

W Polsce Bohdan Ciszewski proponował zmodyfikowaną obróbkę cieplną dla tych magnesów, polegającą na podwójnym utwardzaniu dyspersyjnym, a więc starzenie wysokotemperaturowe powodujące utwardzenie dyspersyjne fazą niemagnetyczną i niskotemperaturowe powodujące zarodkowanie fazy ferromagnetycznej [2]. Zaproponowana obróbka cieplna powodowała nieznaczny wzrost koercji. W latach późniejszych De Vos [1] badał struktury anizotropowych magnesów alnico w mikroskopie elektronowym i ustalił, iż wydzielenia ferromagnetycznej fazy bogatej w Fe i Co mają położenie ukierunkowane zgodnie z przyłożonym natężeniem pola.

### NADSTRUKTURY

Inną rodziną materiałów magnetycznie twardych, które zostały opatentowane w latach międzywojennych były stopy o strukturze roztworu uporządkowanego, a więc nadstruktury.

W r. 1928 Heusler [15] badając stopy z układu Cu-Mn-Al, stwierdził, iż stopy z tego układu o składzie  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , mają dobre własności magnetycznie twarde. Było to spostrzeżenie o tyle interesujące, iż wszystkie pierwiastki tworzące ten stop są paramagnetykami. Odkrycie Heuslera inspirowało nawet hipotezę Kurdimova [16], iż reakcja uporządkowania mało dotychczas znana, wywołuje intensywny wzrost wartości natężenia powściągającego. Hipotezę tę potwierdzały wysokie wartości  $H_c$  uzyskiwane w innych, zidentyfikowanych w tym okresie nadstrukturach  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  i  $\text{Co}_3\text{Pt}$ , których składy chemiczne i własności magnetyczne przedstawia Tabela 4.

Tabela 4. Własności magnetyczne nadstruktury  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  i  $\text{Co}_3\text{Pt}$  [2], [14].

Skład stopu		Własności magnetyczne		
		Br T	$H_c$ kA/m	$(BH)_{\max}$ kJ/m <sup>3</sup>
77,8% Fe	22,2% Pt	0,58	15,7	30
76,7% Co	23,3% Pt	0,45	26,5	30

Hipoteza ta jednak dość szybko została zakwestionowana, poprzez odkrycia innych niemagnetycznych nadstruktur [14], [17].

## STOPY DWUFAZOWE A1 + A2

Jeszcze inną grupę materiałów magnetycznie twardych o strukturze dwufazowej (A1+A2) opatentowano w okresie międzywojennym i podczas wojny [18] [19]. Są to magnesy o niższych własnościach magnetycznych, lecz dobrych własnościach plastycznych, dające się łatwo kształtować na blachy i pręty. Największe zainteresowanie z tej grupy wzbudzały stopy z układu Fe-Ni-Cu tzw. cunife [18] i stopy z układu Fe-V-Co - tzw. vicalloy [19]. Skład chemiczny i własności magnetyczne tych stopów podane są w Tabeli 5.

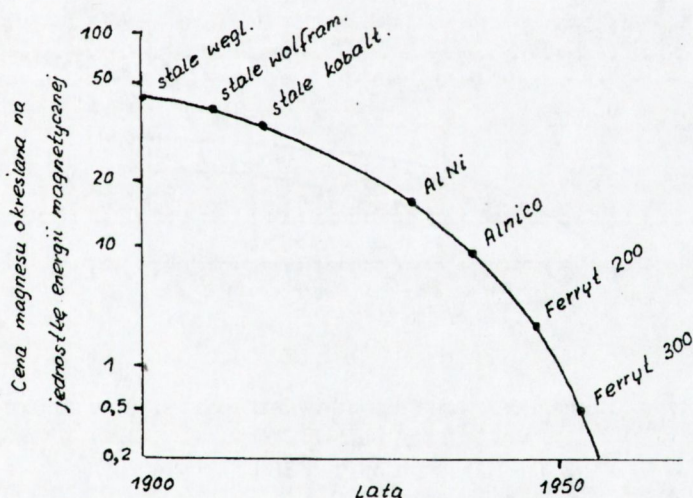
Tabela 5. Skład chemiczny i własności stopów dwufazowych (A1+A2) [18] [19].

Nazwa stopu	Skład chemiczny						Własności magnetyczne		
	Cu %	Ni %	Co %	Fe %	V %	Mo %	Br T	Hc kA/m	(BH) <sub>max</sub> kJ/m <sup>3</sup>
Cunife 1	60	20	-	20	-	-	0,58	60	10,6
Cunife 2	50	20	2,5	27,5	-	-	0,73	26	7,8
Cunico	50	21	29	-	-	-	0,34	66	8,0
Vicelloy 1	-	-	-	52	38,5	9,5	0,40	30	10,0
Vocelloy 2	-	-	-	52	34	14	1,0	52	20-35
Comal	-	-	12	69	-	19	1,05	28	10,0

Stopy te mają w wysokich temperaturach strukturę roztworu stałego o sieci A1 i podlegają utwardzeniu dyspersyjnemu przy czym fazą przesycającą jest faza o sieci A2.

## FERRYTY

Przełomowym również rokiem w rozwoju materiałów magnetycznie twardych był rok 1950, w którym zakłady Philipsa opatentowały ferryt barowy [20]. Ferryt charakteryzował się co prawda zdecydowanie niższą energią magnetyczną niż najpopularniejsze dotychczas magnesy alnico, ale przewyższał je wielkością koercji i przede wszystkim był od nich znacznie tańszy. Nie zawiera on w swym składzie metali deficytowych takich jak kobalt czy nikiel, a także produkowany był wg znacznie tańszej technologii. Technologia ta bowiem oparta na metalurgii proszków nie wymagała atmosfer ochronnych, a otrzymane spieki były wolne od wad odlewniczych (jam usadowych i pęcherzy gazowych) tak typowych dla odlewanych magnesów alnico; względnie cunife. Spowodowało to istotną redukcję w cenie magnesów, szczególnie w przeliczeniu na jednostkę energii magnetycznej (rys.5), co oczywiście miało podstawowe znaczenie z punktu widzenia ekonomiki.



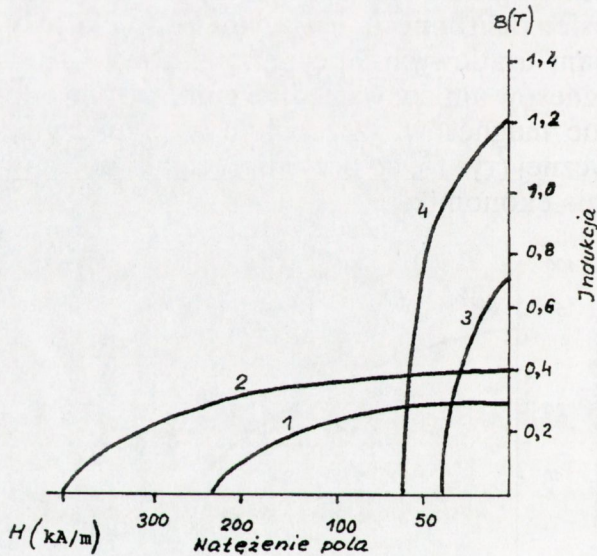
Rys.5

Zmiana cen magnesów w pierwszej połowie wieku XX [1].

Charakteryzując własności magnetyczne ferrytu barowego  $\text{Ba-Fe}_{12}\text{O}_{19}$  należy stwierdzić, iż posiadał on duże niespotykane dotąd wśród powszechnie stosowanych materiałów magnetycznie twardych - wartości natężenia powściągającego  $H_c$ , przy stosunkowo małych wartościach po-

zostałości magnetycznej  $B_r$ . I tak ferryt barowy izotropowy  $Ba Fe_{12}O_{19}$  miał pozostałość magnetyczną zbliżoną do 0,2 T, a natężenie powściągające  $H_c$  powyżej 150 kA/m, a ferryt anizotropowy (chłodzony po spiekaniu w polu magnetycznym) miał w kierunku uprzywilejowanym  $B_r$  do 0,4 T, a  $H_c$  do 300 kA/m [21].

Wysokie wartości natężenia powściągającego zapewniają magnesom ferrytowym małą wrażliwość na pola odmagnesowujące. Natomiast temperatura Curie ferrytu barowego wynosząca około 450 °C jest zdecydowanie niższa niż stopu alnico [21].



Rys.6

Krzywe odmagnesowania ferrytów barowych i stopów alnico:

- 1) ferryt barowy 200 ,
- 2) ferryt barowy 300 ,
- 3) alnico 1,
- 4) alnico 5.

Na rysunku 6 przedstawione są krzywe odmagnesowania ferrytu barowego  $Ba Fe_{12}O_{19}$  izotropowego i anizotropowego w porównaniu do odlewanych stopów alnico [22].

Ferryt barowy  $Ba Fe_{12}O_{19}$  otrzymuje się poprzez syntezę tlenku baru  $BaO$  i tlenku żelazowego  $6Fe_2O_3$ . Po dokładnym wymieszaniu tych substratów w podanych powyżej proporcjach, poddaje się je prasowaniu i

spiekaniu wstępnemu. Otrzymane ferryty spieczone wstępnie miele się w młynach ponownie na proszek o dużej dyspersji, który prasuje się i spieka ostatecznie. Prasowanie wstępne przeprowadza się pod małym ciśnieniem  $\sim 100$  MPa i wartość tego ciśnienia nie ma zasadniczego znaczenia na późniejsze własności magnetyczne. Spiekanie wstępne przeprowadza się najczęściej w temperaturach  $1000$  °C w ciągu 2 godzin w atmosferze powietrza. Po tej operacji otrzymane spieki z racji dużego skurczu liniowego są popękane i porowate, co powoduje konieczność ich ponownego rozdrobnienia w młynach kulowych do ziarnistości około  $1 \mu\text{m}$ . Ta duża dyspersja ma istotny wpływ na wielkość koercji gotowych magnesów ferrytowych. Proszek ten jest prasowany ostatecznie pod ciśnieniem  $300\text{-}500$  MPa, a otrzymane kształtki spiekane końcowo w temperaturze  $1250\text{-}1300$  °C w atmosferze powietrza [22]. Spiekanie to, które trwać powinno około 1-2 godzin jest niewątpliwie operacją o zasadniczym wpływie na własności mechaniczne i magnetyczne ferrytu. Technologia ta opracowana przed 40 laty praktycznie nie uległa zmianom do dnia dzisiejszego.

Ferryt barowy  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  krystalizuje w sieci heksagonalnej, w której występują dwa bloki spinelowe. Wyróżniamy dwie uporządkowane sieci regularne płaskocentryczne. Jony tlenu zajmują pozycje węzłowe, jony żelaza są w lukach okta- i tetraedrycznych. Jon baru zajmuje miejsce jednego jonu tlenowego.

Parametr  $c$  sieci heksagonalnej wynosi  $23,17$  Å, parametr  $a$   $5,88$  Å [21]. Taka struktura krystaliczna zapewnia własności ferromagnetyczne, gdyż momenty magnetyczne jonów w sieci elementarnej nie są równoważone. W odróżnieniu od magnesów alnico, w których duża koercja związana jest z anizotropią dyspersyjnych ferromagnetycznych faz, w ferrytach barowych koercja jest wynikiem magnetokrystalicznej anizotropii fazy bazowej heksagonalnej. Ośią łatwego magnesowania jest oś heksagonalna, natomiast w kierunku prostopadłym do niej magnesowanie jest znacznie trudniejsze. Anizotropia magnetyczna kryształu polega na utrudnieniu rotacji momentu magnetycznego wokół osi innych niż oś heksagonalna. Z tego też powodu obniżanie się indukcji magnetycznej w przeciwnym polu magnetycznym jest hamowane.

Magnetokrystaliczna anizotropia jest więc odpowiedzialna za dużą koercję ferrytu barowego. Natomiast niższa remanencja ferrytu w porównaniu do stopów alnico tłumaczona jest faktem, iż momenty magnetyczne

jonów żelaza umieszczonych w lukach sieci heksagonalnej są antyrównoległe [1].

Oprócz trzech podstawowych zalet - takich jak wysoka koercja, niska cena i gęstość ( $4,7 \text{ g/cm}^3$ , ferryty charakteryzują się jeszcze dodatkowo dużą opornością, a przez to małymi stratami na prądy wirowe, co jest bardzo istotne przy pracy w zmiennych polach. Natomiast wadą ferrytów jest wysoki współczynnik temperaturowy indukcji ( $0,2\%$  na  $1^\circ\text{C}$ ) i stosunkowo niska temperatura Curie, co powoduje spadek remanencji i koercji ze wzrostem temperatury podczas eksploatacji. Poza tym ferryty mają typową dla materiałów tlenkowych niską wytrzymałość na rozciąganie i kruchość. Ferryty znalazły bardzo szybko duże zastosowanie np. przy budowie alternatorów w przemyśle motoryzacyjnym, głośników, separatorów, a także na magnesy pułapek jonowych w telewizorach, sprzęgła, przeznaczone do maszyn i pomp, itp. Już w latach 60-tych ferryty tonażowo stanowiły ok.  $90\%$  produkcji magnesów na świecie, co jednak ze względu na ich niską cenę stanowiło tylko  $50\%$  wartości produkcji liczonej w dolarach.

Ferryt  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  nie jest jedynym ferrytem barowym o eksploatowanych własnościach magnetycznie twardych. W r. 1952 Braun [23] opublikował również informację o własnościach ferrytu barowego  $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$  ( $\text{BaO} + 9\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), który nie znalazł jednak szerszego zastosowania. Poza tym są jeszcze w literaturze wzmianki o pracach nad wymianą jonów baru jonami strontu [1], które jednak również nie znalazły większego zainteresowania. Należy stwierdzić z uznaniem, iż w Polsce prace nad technologią ferrytów barowych rozpoczęły się bardzo szybko po opublikowaniu o nich pierwszych informacji. Prace te prowadzone były początkowo w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach i Zakładach Radiowych im. M. Kasparzaka w Warszawie. Zorientowano się, iż ferryty dają szansę na wyeliminowanie z pewnych dziedzin znacznie droższych magnesów alnico. W efekcie w r. 1953 uruchomiono F-kę Materiałów Magnetycznych w Warszawie, gdzie produkowano ferryty barowe dla odbiorców krajowych i zagranicznych.

## MAGNESY Z METALAMI ZIEM RZADKICH

### Stopy Fe-Nd

W 1935 r. Drozzina i Jamos [24] stwierdzili, iż stop eutektyczny Fe-Nd charakteryzuje się koercją powyżej  $340 \text{ kA/m}$ , ale dopiero ponad 50 lat upłynęło, kiedy badania te zostały powtórzone [25] i stopy Fe-Nd



zostały opatentowane jako wysokiej klasy materiały magnetycznie twarde. Autorzy tych badań uzyskali wartości koercji dla stopu eutektycznego Fe-Nd topionego łukowo  $\sim 400$  kA/m i wynik ten stworzył podstawy do dalszych badań nad stopami z układu Fe-Nd. W efekcie zidentyfikowano dwie ferromagnetyczne fazy  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$  i  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , które są odpowiedzialne za wysoką koercję stopów Fe-Nd [26]. Faza  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ , która powstaje poniżej  $1050$  °C jest składową eutektyki Fe-Nd. Ma ono sieć heksagonalną złożoną o parametrach:  $a = 2.0214$  nm i  $c = 1.2339$  nm. Sieć ta składa się z 12 komórek elementarnych i zbudowana jest z 264 atomów. Charakteryzuje się ona wysoką koercją ok. 500 kA/m i niską temperaturą Curie ok.  $230$  °C. Najciekawszą jednak informacją było stwierdzenie, iż wyższe własności magnetyczne uzyskuje się, gdy neodym zamienia się samarem [27].

### Stop $(\text{Fe Ti})_{17}\text{Sm}_5$

Pierwsze informacje o bardzo dobrych własnościach magnetycznie twardego stopu FeTiSm przekazali cadun i współpracownicy w r. 1988 [1], [26]. Taśma o składzie 73% Fe, 8% Ti i 19% Sm po napyleniu i wyżarzeniu osiągnęła koercję  $H_c$  do 500 kA/m, a w warunkach laboratoryjnych dla stopu 70% Fe, 10%Ti i 20% Sm - 580 kA/m. W tym przypadku materiał był otrzymywany drogą mechanicznego stopowania, a następnie wyżarzany w temp.  $500$  °C. Podobnie wysokie wartości koercji uzyskiwano dla taśmy stopu Fe - 65,6%, Ti - 9,4%, Sm - 25%, szybko chłodzonego z fazy ciekłej (splat cooling). Badania struktury tego materiału przeprowadzone przez Stadelmaiera [26] wykazały, iż wysokie własności magnetyczne tych stopów zawdzięcza się obecności fazy  $(\text{Fe Ti})_{17}\text{Sm}_5$ .

Autor tego opracowania nie znalazł w literaturze informacji na temat wpływu tytanu na własności magnetyczne tej fazy i jakie są granice ilości tytanu korzystnie wpływającego na własności magnetyczne fazy  $(\text{FeTi})_{17}\text{Sm}_5$ . Własności mechaniczne faz  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_5$ ,  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$  i  $(\text{Fe Ti})_{17}\text{Sm}_5$  zwróciły uwagę na rolę metali ziem rzadkich w stopach magnetycznie twardego i na ich wpływ na anizotropię magnetokrystaliczną. Stopy te charakteryzują się dużą koercją i małą pozostałością magnetyczną, która np. dla taśm o składzie 65.6% Fe, 9,4% Ti, 25% Sm wynosi tylko 0,24 T, a dla stopu 70% Fe - 10%Ti, 20% Sm - 0,3T.

## Stopy $\text{Co}_5\text{R}$

Rola metali ziem rzadkich w materiałach magnetycznie twardych została potwierdzona również własnościami magnetycznymi faz typu  $\text{Co}_5\text{R}$  (gdzie R jest metalem ziem rzadkich) [26]. Już wcześniej publikowano informację, iż faza  $\text{Co}_5\text{Cd}$  ma koercję  $H_c = \text{ok. } 640 \text{ kA/m}$  [27], ale niska energia magnetyczna tego stopu nie spowodowała większego nim zainteresowania. Faza  $\text{Co}_5\text{Cd}$  opisana została dokładniej już w r. 1967 [28], ma również sieć heksagonalną, której oś stanowi oś łatwego magnesowania. Natomiast rewelacyjną wartość koercji  $H_c = 4000 \text{ kA/m}$  zidentyfikowano dla izomorficznej fazy  $\text{Co}_5\text{Sm}$ , uzyskanej drogą metalurgii proszków (spiekanie z fazą ciekłą). Faza ta poza niespotykanie wysoką koercją, charakteryzowała się wysoką energią magnetyczną  $200 \text{ kJ/m}^3$ , wartością remanencji  $B_r = 0,9 \text{ T}$  i temperaturą Curie  $700 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$ , charakterystyczną dla wszystkich faz typu  $\text{Co}_5\text{R}$  [38],[39]. Oczywiście podane powyżej własności uzasadniały jej szerokie zastosowania i należne zainteresowania przemysłu.

## Faza $(\text{FeCo})_{17}\text{R}_2$

Faza  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  zidentyfikowana i opisana przez Stadelmajera [26] miała wyższą indukcję nasycenia i remanencję niż faza  $\text{Co}_5\text{R}$ . Również ferromagnetycznymi okazały się fazy izomorficzne, w których żelazo zastępowano kobaltem, a neodym gadolinem lub samarem. Wstępne badania tych faz nie wykazywały jednak własności rokujących zastosowanie techniczne. Dopiero prace technologiczne, których celem była maksymalna dyspersja budowy ziarnistej i wprowadzenie w tym celu dodatku stopowego miedzi zapobiegającemu rozrostowi ziaren, doprowadziły do nowej generacji magnesów z metalami ziem rzadkich, z których najpopularniejszym okazał się magnes  $(\text{CoFe})_{17}\text{Sm}_2$ , charakteryzujący się koercją  $H_c \text{ ok. } 1000 \text{ kA/m}$ ,  $B_r - 1,08 \text{ T}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}} - 260 \text{ kJ/m}^3$  i temperaturą Curie  $800-850 \text{ }^\circ\text{C}$  [38], [39]. Rozwój i własności magnesów ziem rzadkich opartych na fazach typu  $\text{Co}_5\text{R}$  i  $(\text{Co Fe})_{17}\text{R}_2$  jest opisany dokładniej przez Kumar'a [29].

## Węglik i azotki bazujące na fazie $(\text{FeCo})_{17}\text{R}_2$

W roku 1990 Coey [30] [26] stwierdził, iż fazy  $(\text{FeCo})_{17}\text{R}_2$  wykazują zdolność do włączania do swojej sieci atomów węgla, boru i że związki te posiadają również wysokie własności magnetycznie twarde. Szczególnie

starannie została zbadana faza  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2\text{C}$ , która miała zdecydowanie wyższą temperaturę Curie, od macierzystej  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  [26]. Badania te wykazały, iż drobne atomy węgla wchodzące w międzywęzła powodują ekspansję sieci, czemu towarzyszy korzystne ich orientowanie. Lokalizację atomów węgla identyfikowano metodą dyfrakcji neutronów i stwierdzono, iż atomy węgla w międzywęzłach są zawsze w bliskim kontakcie z dwoma atomami metali ziem rzadkich, co podwyższa anizotropię magnetyczną. Natomiast wzrost temperatury Curie jest wynikiem ekspansji sieci.

Najbardziej interesującą okazała się faza  $(\text{FeCo})_{17}\text{Sm}_2\text{C}$  przy czym wzrost zawartości kobaltu podwyższa indukcję nasycenia. Równolegle prowadzono prace nad wprowadzeniem do tych sieci atomów azotu [26]. Prace te polegały na wyżarzaniu proszku tej fazy w atmosferze zdysocjowanego amoniaku w temperaturze niższej od  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Uzyskany azotek  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{N}$  charakteryzował się temperaturą Curie  $470\text{ }^\circ\text{C}$ , a więc wyższą o  $116\text{ }^\circ\text{C}$  od temperatury Curie fazy  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ . Indukcja nasycenia wzrosła do  $1,54\text{ T}$ , a w warunkach laboratoryjnych uzyskiwano nawet wartości do  $2,0\text{ T}$ .

Systematyczne badania fazy  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{N}_x$  [26] wykazały, iż faza azotkowa z wartością  $x = 2.6$  występuje w dużej objętości próbki. Przy czym, przy tej ilości azotu sieć elementarna zwiększa swoją objętość o  $6-7\%$ , co powoduje istotny wzrost temperatury Curie, przypisywany wzrostem oddziaływań pomiędzy jonami żelaza umiejscowionymi w węzłach sieci. Stwierdzono również, że w odróżnieniu od węglików, gdzie płaszczyzna łatwej magnetyzacji nie ulega zmianie ze wzrostem zawartości węgla, w azotkach następuje przemieszczenie atomów budujących sieć, co wpływa korzystnie na własności magnetyczne. Należy tu jeszcze dodać, iż azotki fazy  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  mimo bardzo korzystnych wyników badań nie znalazły dotychczas szerszych zastosowań [26].

### Stopy Fe-Nd-B

Badania nad wpływem atomów międzywęzłowych w sieciach faz z układu Fe-Nd poza węglem i azotem objęły również bor. Wprowadzenie atomów boru do faz  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  i  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$  nie dawały początkowo zachęcających wyników. Jednak bor, który dawał tak dobre wyniki jako dodatek stopowy do szkieł metalicznych budził duże nadzieje na poprawę dyspersji w stopach magnetycznie twardych i tym samym na wzrost koercji.

Dalsze badania przyniosły sukces. W r. 1983 zidentyfikowano stabilną fazę  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  o bardzo wysokiej koercji [26, 31, 38, 39].

Ponieważ w latach 83/84 powstały na rynku światowym duże trudności w dostawach kobaltu i cena tego metalu była bardzo wysoka, zainteresowanie magnesami bezkobaltowymi gwałtownie wzrosło. Z tej też racji firmy: japońska Sumitoma i amerykańska General Motors b. szybko zaczęły te magnesy produkować na skalę przemysłową. Technologia japońska wg. danych literaturowych [26] wykorzystywała metalurgię proszków i była podobna do technologii ferrytów, ale spiekanie przeprowadzano w atmosferze redukującej. Wg tej technologii - po wstępnym spiekaniu kształtki proszkowano, aż do otrzymania dyspersyjnego proszku, a następnie prasowano i spiekano końcowo, tak by wielkość ziarna w spieku nie przekraczała  $10\ \mu\text{m}$ . Energia magnetyczna takich magnesów przekraczała nawet  $400\ \text{kJ/m}^3$ , koercja  $H_c = 1250\ \text{kA/m}$ , a pozostałość magnetyczna  $B_r = 1,22\ \text{T}$  [38, 39].

Magnesy General Motors produkowane były wg innej technologii. Metalurgię proszków zastąpiono prasowaniem wypływowym z fazy ciekłej, co zabezpieczało bardziej dyspersyjną strukturę niż w spiekach. Pętle histerezy tych magnesów - przedstawione schematycznie na rys.1b, wykazują, iż o maksymalnej energii magnetycznej tych magnesów decyduje w znacznie większym stopniu nasycenie magnetyczne, a więc i remanencja ( $B_r$ ), niż w przypadkach konwencjonalnych, klasycznych materiałów magnetycznych o mniejszej koercji, takich jak stale i stopy alnico (Rys. 1a).

W izotropowych magnesach Fe-Nd-B remanencja przeważnie nie przekracza połowy indukcji nasycenia, co wpływa na to, iż energia magnetyczna ograniczona jest do około  $100\ \text{kJ/m}^3$ . Natomiast w magnesach anizotropowych remanencja jest wysoka  $B_r = 1,2\ \text{T}$  i maksymalna energia magnetyczna dochodzi do  $400\ \text{kJ/m}^3$ . W literaturze zwraca się również uwagę, iż odkształcenie plastyczne magnesów podwyższa energię magnetyczną.

Z punktu widzenia inżynierii materiałowej magnesy  $\text{Fe}_{14}\text{R}_2\text{B}$  są trudnym materiałem badawczym, ponieważ relacja pomiędzy strukturą, a ich własnościami magnetycznymi musi być tłumaczona z wykorzystaniem potrójnych układów równowagi, a także nakładający się nań układy faz metastabilnych. Powstawanie tych faz jest uzależnione od szybkości chłodzenia i zróżnicowany wpływ dodatków stopowych. W układzie potrójnym Fe-Nd-B faza  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  powstaje z fazy ciekłej jako faza stabilna.

Podczas spiekania faza ta jest stabilna w temperaturach wyższych od 1050 °C [32].

Częściowo wymiana neodymu w tych stopach dysprozem lub terbem powoduje, iż podczas krzepnięcia pojawia się inna faza  $Fe_{17}R_2B_x$  [32]. Jest to istotna informacja, gdyż np. dysproz korzystnie wpływa na wzrost koercji. Innymi pierwiastkami, które są wymienione jako korzystne dodatki stopowe do magnezów  $Fe_{14}Nd_2B$ , są kobalt i aluminium. Kobalt wymieniający żelazo podnosi temperaturę Curie i z racji poprawy dyspersyjności również podwyższa koercję. Również aluminium dodawane nawet w ilościach do 30% podwyższa koercję. Jednak ten wpływ tłumaczony jest pojawieniem się nowych faz typu  $(FeAl)Nd_6$ ,  $(FeAl)_{17}Nd_2$  i  $(FeAl)_2Nd$ .

Trudności napotymane przy badaniach strukturalnych potęgują się z racji pojawienia się w stopach Fe-Nd-B jeszcze dodatkowych dyspersyjnych faz lokalizujących się na granicach ziaren i bardzo trudnych do wyodrębnienia.

Zidentyfikowano [26] fazy magnetycznie twarde i magnetycznie miękkie, a nawet paramagnetyczne o sieciach regularnych i heksagonalnych, ale badania te nie są jeszcze zakończone. Fazy te wpływają niekorzystnie na własności magnetyczne i proces technologiczny powinien być uzupełniony wyżarzaniem po spiekaniu w temperaturze 600 °C, który powoduje ich eliminację.

Magnezy Fe-Nd-B są niewątpliwie bardzo atrakcyjne. Ich główną zaletą jest wysoka energia magnetyczna i znacznie niższa cena niż magnezów Co-Sm. Natomiast ich wadą jest stosunkowo niska temperatura Curie i dlatego prace nad jej podwyższeniem poprzez dodatki stopowe, czy zmodyfikowaną technologię są intensywnie prowadzone.

W ostatnim okresie technologię tych magnezów w skali półtechnicznej opanował zespół pracowników Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej kierowany przez prof. Stefana M. Wojciechowskiego.

### Stopy $Fe_{12}R$

Magnesy o tym składzie chemicznym wykazują najwyższą koercję do 10000 kA/m [26], z wszystkich obecnie znanych materiałów ferromagnetycznych. Prototypem tych stopów jest faza  $Fe_{11}TiSm$ , która uzyskana drogą metalurgii proszków ma koercję ok. 1000 kA/m, ale w stanie lanym i bardzo szybko chłodzonym z fazy ciekłej koercja szybko rośnie. W stopie 83% Fe, 9% Ti i 8% Sm  $H_c = 5600$  kA/m [33]. Jeszcze lepsze rezultaty uzyskano przez dodatek wanadu, a mianowicie w superszybko chłodzonym stopie Fe - 76%, Ti - 8%, V - 8% i Sm - 8% uzyskano koercję 10200 kA/m, a w stopie Fe-70%, V-15% i Sm-15% uzyskanym drogą mechanicznego stopowania  $H_c$  osiągnęła wartość 11700 kA/m [34]. Jest to najwyższa koercja uzyskana dotychczas w znanych materiałach. Natomiast pozostałość magnetyczna tych magnesów wynosi  $B_r$  ok. 0,5 T, a więc jest niższa niż w magnesach Fe-Nd-B.

### Inne magnesy

Mimo faktu, iż obecnie rynek opanowany jest przez 4 gatunki magnesów - stopy alnico, ferryty, stopy Co-Sm i Fe-Nd-B - w wielu laboratoriach prowadzone są prace nad nowymi stopami nie zawierającymi w swym składzie drogich i trudno dostępnych dodatków metali ziem rzadkich.

W literaturze z lat ostatnich są informacje na temat magnesów Co-Zr-B lub Co-Zr-B-Si, które uzyskują wysokie własności magnetycznie twarde ( $H_c$  ok. 6700 kA/m i temp. Curie ok. 500 °C) po gwałtownym przechłodzeniu z fazy ciekłej, a więc o strukturze mikrokrystalicznej [35, 36]. Pozostaje jednak otwartym problemem, jaka faza odpowiedzialna jest w tych stopach za te własności. Badania rentgenowskie sugerują, iż jest to faza  $Co_{23}Zr_6$  o sieci złożonej układu regularnego, która jednak jest obecna również w tym stopie w stanie wyjarzonym, gdy koercja jest znacznie niższa. Są również koncepcje, iż jest to faza  $Co_5Zr$  [36], lub  $Co_{11}Zr_2$  [32], obie jednak nie zostały dotychczas potwierdzone.

Magnesy ze stopów Co-Zr mają tę wadę, iż oparte są na kobaltcie, znacznie droższym od żelaza, które ze względów ekonomicznych jest preferowane jako podstawa stopów magnetycznie twardych. W efekcie magnesy te nie są wcale tańsze od magnesów Fe-Nd-B.

Inną interesującą grupą magnesów nie zawierających w swym składzie metali ziem rzadkich są magnesy Fe-Cr-Co typu Crovac produkowane przez firmę Vacuumschmelze. Magnesy te mają bardzo wysoką wartość energii magnetycznej  $(BH)_{\max}$  lecz niższą koercję. Składy i własności tej grupy materiałów przedstawia Tabeli 6.

Tabela 6. Skład chemiczny i własności magnetyczne stopów Crovac [38] [39].

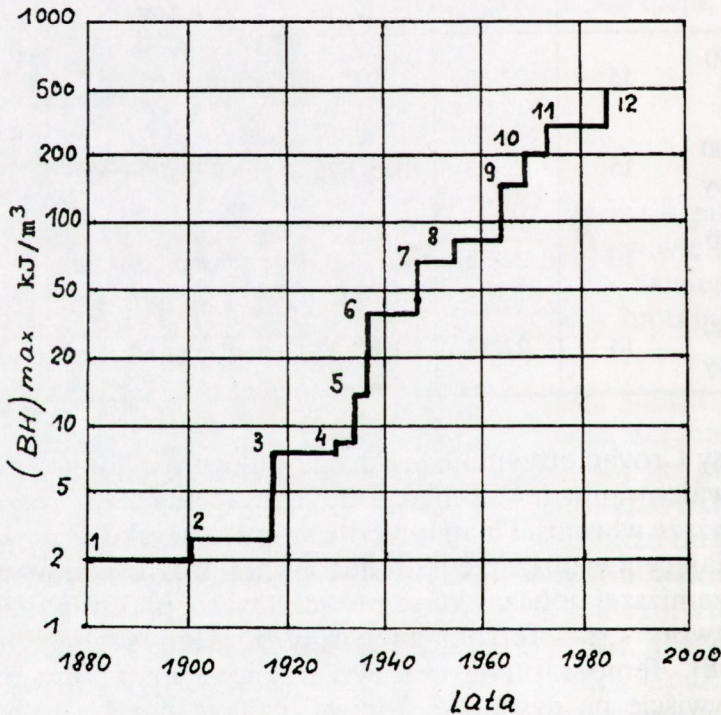
Nazwa i typ magnesu	Zawartość składu		Własności magnetyczne		
	Co %	Cr %	Br T	Hc kA/m	$(BH)_{\max}$ kJ/m <sup>3</sup>
Crovac 15/150 izotropowy	15	22-33	0,9	poniżej 100 kA/m	110-150
Crovac 16/400 anizotropowy	15	22-23	1,15-1,25	poniżej 100 kA/m	350-400
Crovac 10/130 izotropowy	10	22-33	0,9-1,0	poniżej 100kA/m	120-130
Crovac 10/380 anizotropowy	10	22-33	1,2-1,3	poniżej 100kA/m	300-380

Magnesy Crovac otrzymuje się drogą odlewania, ale odlewy można poddawać walcowaniu i w wyniku otrzymywać blachy, pręty, a nawet druty. Najwyższe własności magnetyczne stopy te uzyskują po wyżarzeniu ujednorodniającym w obszarze jednofazowym i ponownym wyżarzeniu w temperaturze niższej podczas którego zachodzi rozpad spinodalny fazy  $\alpha$  na dwa roztwory -  $\alpha_1$  - ferromagnetyczny bogaty w kobalt i  $\alpha_2$  bogaty w chrom [38]. Temperatury i czas wyżarzeń, szybkość przechładzania wpływa oczywiście na dyspersję stopów, a także na skład chemiczny i udział obu faz, co w konsekwencji uzależnia właściwości magnetyczne. W Polsce technologia magnesów Fe-Co-Cr jest również opanowana i Huta Baildon jest przygotowana do uruchomienia produkcji. Magnesy te uważa się za potencjalne zamienniki magnesów alnico [39], [38].

## ZAKOŃCZENIE

Informacje o rozwoju materiałów magnetycznie twardych mają charakter przeglądowy, a ich celem jest zwrócenie uwagi czytelnikowi, jak ogromny rozwój tej wąskiej grupy materiałów nastąpił w wieku XX.

Na Rys. 7 przedstawiony jest schemat tego rozwoju, z którego wynika, iż energia magnetyczna produkowanych obecnie magnesów jest ponad 100-krotnie wyższa od magnesów produkowanych na początku wieku XX. Oczywiście postęp w materiałach magnetycznie twardych nie zostanie zahamowany. Wydaje się, że obecnie główne badania są skiero-



Rys.7

Rozwój materiałów magnetycznie twardych [1]:

Punkty 1-3 - stal,

Punkty 4-8 - alnico ,

Punkty 9-12 - stopy z metalami ziem rzadkich.



wane nad modyfikacją składu i technologii magnesów  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ , które pozwolą na uzyskanie wyższej temperatury Curie i wyższej energii magnetycznej. Livingston [1] sugeruje, iż tą drogą można uzyskać nawet maksymalną energię  $(\text{BH})_{\text{max}}$  do  $800 \text{ kJ/m}^3$ . Bardziej sceptycznie wypowiada się odnośnie istotnego wzrostu temp. Curie tej grupy stopów, co rzeczywiście wydaje się problematyczne.

Jest oczywistym, iż celem nowych badań będzie materiał tańszy, wysokokoercyjny, o energii magnetycznej i temperaturze Curie wyższej od ferrytów. Istnieje możliwość, by dyspersyjny proszek magnesów z metalami ziem rzadkich wiązać masą plastyczną, lub innym niemagnetycznym lepiszczem [1], co uniemożliwi rozrost ziaren i obniży koszty procesu technologicznego. I takie jednak rozwiązanie może być za kosztowne do wielu zastosowań.

Jestem przekonany, iż przed metalurgami i ceramikami, a zwłaszcza przedstawicielami inżynierii materiałowej są duże możliwości, i że wiele ich badań z tej specjalności zakończy się sukcesem.

Należy zdawać sobie sprawę, iż podobnie intensywny rozwój nastąpił i w innych grupach materiałów konstrukcyjnych, narzędziowych i specjalnych.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Livingston J.: The history of permanent magnet materials. Journal of Metals 2 1990 30
- [2] Ciszewski B.: Badania nad technologią, obróbką cieplną, strukturą i własnościami quasiizotopowych magnesów spiekanych typu "Alnico" Biuletyn WAT 11/12 1956 1-61
- [3] O.H.Wyatt D. Dew-Hughes: Wprowadzenie do inżynierii materiałowej WNT 1978
- [4] M.Curie Acad. Sci. Paris 125, 1897, 1165
- [5] PN-53/H - 840038
- [6] Honda K.: Sci. Repts. Tohoku Imp. Uniw. 15, 1926, 753
- [7] Köster W.: Stahl u. Eisen 52, 1933, 692
- [8] Köster W.: Stahl u. Eisen 52, 1933, 849
- [9] Seliaseter K. i Rogers B.: Stahl und Eisen 52, 1933, 694

- [10] Mishima T.: *Iron Age* 130, 1932, 346
- [11] Bradley A. i Taylor A.: *J.Inst. of Metals* 66, 1940, 53
- [12] Guy A.G.: *Wprowadzenie do nauki o materiałach*. Warszawa: PWN 1977
- [13] Oliver D. i Sheddon J.: *Nature* 142, 1938, 208
- [14] Mazurkiewicz M., Mierzejewski A.: *Materiały Magnetyczne WGH* 1954
- [15] Heusler. *Zeitung Anorg. Chemie.* 171, 1928, 126
- [16] Kurdiumow. *J.Tech.Phys. USSR.* 30, 1935, 64
- [17] Geisler A.: *Trans. Am.Soc.Metals* 43, 1951, 70
- [18] Legat: *Metal Wirtschaft* 16, 1937, 74
- [19] Nesbitt i Kelsall: *Bull.Amer.Phys.* 15, 1940, 14
- [20] Went J.J., Rathenau G., Goster R.: *Philips Technische Rundschau* 13, 1952, 361
- [21] Ciszewski B., Szypulski R.: *Badania nad technologią, strukturą i własnościami izotopowego ferrytu barowego BaFe<sub>18</sub>O<sub>27</sub>*. *Biuletyn WAT* 89, 1959, 106
- [22] Łappa R.: *Łumiki zbudowane na opornikach drutowych*. *Prace Inst. Tele i Radio-techniki.* 2, 1958, 44
- [23] Braun P.B.: *Nature* 170, 1952, 708
- [24] Drozzina V. i Janis R.: *Nature* 135, 1935, 36
- [25] Schneider G., Martinek G.: *High magnetic coercivity due to a new phase in cart eutectic Fe-Nd alloys*. *Materials Letters* 7, 1988, 215
- [26] Stadelmaier H.H. i Henning E.T.: *Permanent Magnet Materials Development during the last 18 Months - Journal of Metals* 2, 1991, 326
- [27] Hubbard W. i in.: *J.Appl.Phys.* 31, 1960, 3885
- [28] Strnet K. i in.: *J.Appl.Phys.* 38, 1967, 1001
- [29] Kumor K.: *J.Appl.Phys.* 61, 1988
- [30] Coey J.M. i in.: *Magnetism u. Magnetische Materials* 87, 1990, 251
- [31] Sagawa M. i in.: *J.Appl.Phys.* 55, 1984, 2525
- [32] Grieb B. i in.: *Structural investigations nd constitution along Fe<sub>14</sub>(Nd<sub>1-x</sub>(Tb or Dy)<sub>x</sub>)<sub>2</sub>B*: *Metallkunde* 80, 1989, 515-9
- [33] Wang Y. i in.: *J.Appl.Phys.* 67, 1990, 4954
- [34] Schultz L. i in.: *High coercivity in mecnically alloyed Sm-Fe-V mangnets with a ThMn<sub>12</sub> crystal structure*. *Appl.Phys. Letters* 56, 1990, 868
- [35] Mitra A. Ghemawat i in.: *Surface impedance studies of the high-Tc oxide superconductors*. *IEEE Trans.Magn.* 25, 1989, 812
- [36] Stroink G. i in.: *J.Appl.Phys.* 67, 1990, 4963

B. Ciszewski

[37] Gao C. i wsp.: J.Appl.Phys. 67, 1990, 4960

[38] Wojciechowski S., Frączkiewicz A., Leonowicz M.: Materiały na magnesy trwałe - Ekspertyza Komitetu Nauki o Materiałach PAN Rozwój nowoczesnych materiałów - pod red. Z.Bojarskiego.

[39] Ciszewski B., Przetakiewicz W.: Nowoczesne materiały stosowane w technice. WAT 1989