

TEHNIČNE NOVICE

Amorfne kovine in tehnologija hitrega strjevanja na Metalurškem inštitutu v Ljubljani

B. Šuštaršič,* J. Rodič**

1. UVOD

V maju leta 1989 je Metalurški inštitut Ljubljana dobil moderno laboratorijsko napravo za ulivanje amorfnih trakov, podjetja Marco Materials Inc., model 10M Melt-Spinner, in drobilec za upraševanje amorfnih trakov, model 10M Ribbon Pulverizer. Napravi sta nabavljeni s pomočjo lastnih sredstev, sredstev združenega dela in RSS v okviru uvoza raziskovalne opreme »paket IV/1987«. Skupaj z napravo za vodno atomizacijo, vročo izostatsko stiskalnico in vakuumsko pečjo za toplotno obdelavo tvori ta naprava osnovno opremo za raziskovalni program, usmerjen v sodobne kovinske materiale, izdelane po postopkih metalurgije prahov oziroma hitrega strjevanja kovinskih talin.

2. AMORFNE KOVINE IN TEHNOLOGIJA HITREGA STRJEVANJA

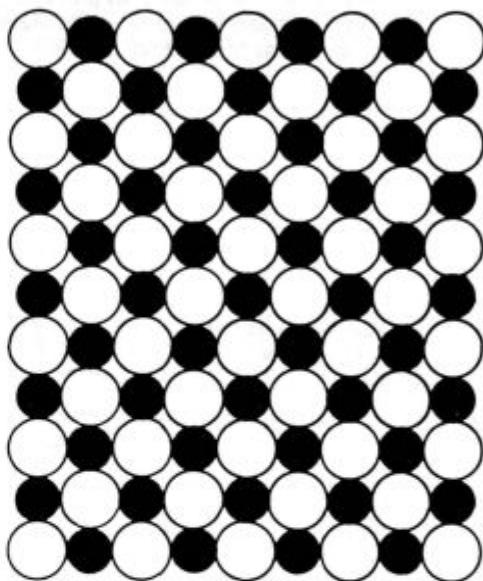
Amorfne kovine so skupina zlitin z lastnostmi, značilnimi za kovine, vendar nimajo normalne kristalinične zgradbe z ureditvijo atomov v redu dolgega dosega kot konvencionalni kovinski materiali. Amorfnе kovine imajo atome urejene v tako imenovanem redu kratkega dosega (angl.: short range order, glej **slika 1**), kar je značilnost vseh amorfni materialov in tudi stekla. Zato jih nekateri tudi imenujejo kovinska stekla (angl.: metallic glasses).

Leta 1960 je A. I. Gubanov²¹ napovedal obstoj amorfni feromagnetnih materialov in res sta R. H. Willens in P. Duwez^{2,31} s skupino raziskovalcev v tem času izdelala prve amorfne kovinske zlitine (Au-Si) s pomočjo hitrega ohlajanja taline z metodo puške. V tem času, in celo že nekaj prej, je močno naraslo zanimanje za amorfne materiale. Tako je že v letu 1959 Turn podal pogoje za oblikovanje amorfne strukture. V naslednjih letih je vrsta znanstvenikov (H. A. Davies, Luborsky, Uhlman, Osipov, itd.) študirala pogoje ostekljevanja, na osnovi katerih so izdelani tudi različni teoretični modeli, matematične rešitve in empirične enačbe³¹. Natačneje je poročal o amorf-nem magnetnem železu z dodatki (posebej Si) W. Felsch²¹ v letu 1966.

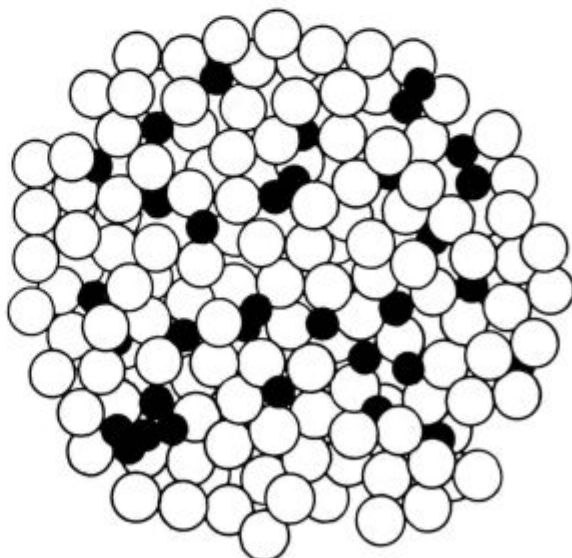
Nadaljni napredek na tem področju je v letu 1970 dosegel P. Duwez^{2,3}, ki je ugotovil, da je možno hitrosti ohlajanja za doseg amorfne strukture močno znižati, če osnovni kovini, ki je običajno ena od prehodnih kovin (Fe, Co, Ni), dodamo metaloide, kot so B, Si, C, Ge. V letu 1978 sta H. Hillman in Hilzin³¹ v Brightonu razvila še nov postopek izdelave amorfni litih trakov na hitro vrtečem se valju. S tem je bila odprta pot do danes že dobro uveljavljeni industrijski tehnologiji izdelave litih trakov amorfni kovin oziroma zlitin.

Danes v svetu obstaja že vrsta proizvajalcev^{2,6,91} (npr.: v ZDA — Allied Corporation, v ZRN — Vacuumsmelze GmbH, F. Krupp GmbH, na Japonskem —

Toshiba, Jokohama Magnetics, Sumitomo Metals, TDK, Matsushita, Hitachi in v vzhodni Evropi — SZ, ČSSR), ki prodajajo v relativno velikih količinah amorfne kovinske trakove in seveda tudi končno uporabne izdelke.



a)



b)

Slika 1:

Primerjava razporeditve atomov pri a) kristaliničnih in b) amorfni materialih¹¹.

* Borivoj Šuštaršič, dipl. ing. met., Metalurški inštitut Ljubljana

** dr. Jože Rodič, dipl. ing. met., Metalurški inštitut Ljubljana

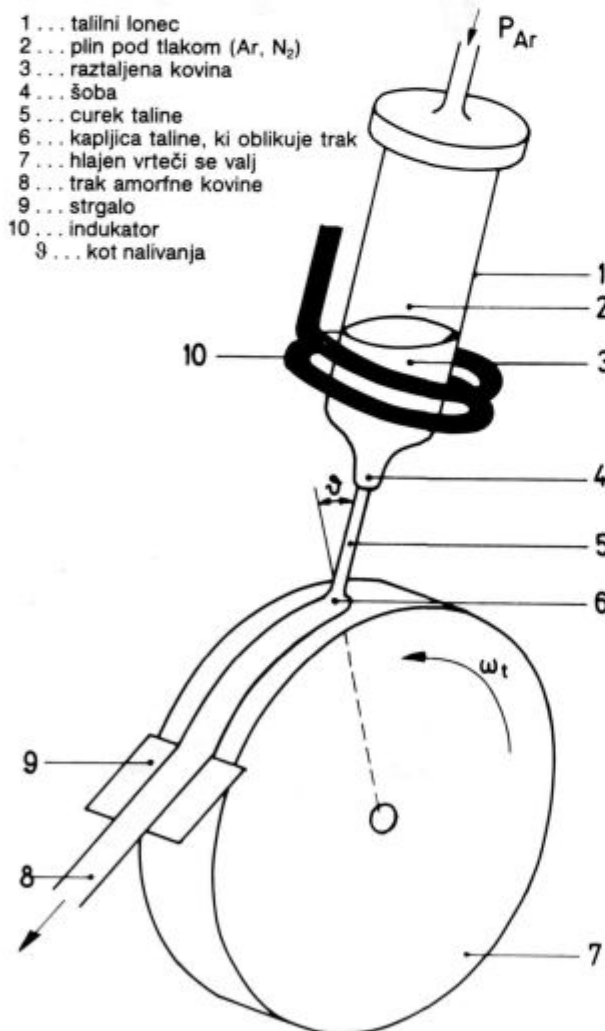
*** Originalno publicirano: ŽZB 23, 1989, 4

Rokopis prejet: avgust 1989

3. POSTOPEK IZDELAVE LITIH AMORFNIH TRAKOV

Do sedaj je bila razvita vrsta postopkov izdelave mikrokristaliničnih in amorfnih kovin⁷⁾, vendar se je v svetu najbolj tržno uveljavil postopek ulivanja amorfnih trakov na hitro vrtečem se valju (angl.: Melt Spinning Process, nem.: Schmelz — Spinnverfahren), ki ga bomo zato na kratko tudi opisali. Kovino, raztaljeno v indukcijski talilni peči (običajno v zaščitni atmosferi Ar ali N₂), pod tlakom brizgamo (nalivamo) skozi šobo talilnega lonca na hitro vrteči se valj oziroma boben. Pri tem se kovina ohlaja z veliko hitrostjo ($\approx 10^6$ K/sek.) in oblikuje tanek strjen amorfni trak, ki se zbira v zbiralniku ali že neposredno avtomatsko navija na zbiralnem kolotu. Na **sliki 2** je shematično prikazan postopek.

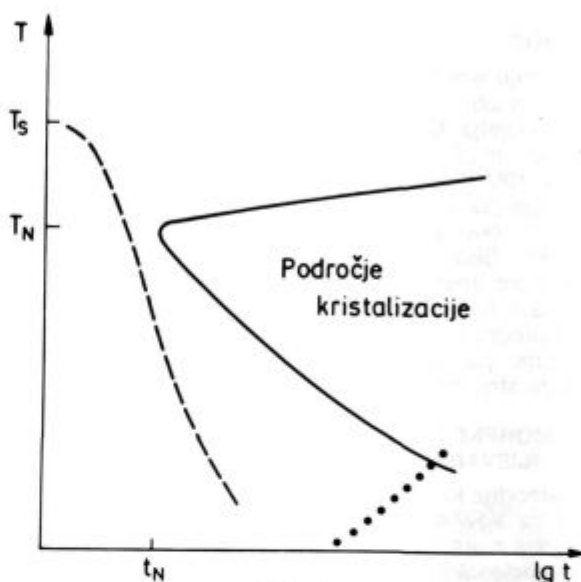
Debelina izdelanega traku je zaradi zahtevane velike hitrosti ohlajanja do maksimalno 40 μ m. Značilnosti izdelanega amorfnega traku je tudi ta, da prehaja v kristalinično stanje, če presežemo določeno kritično temperaturo (običajno 400—500°C). Glavne vrste amorfnih mehkomagnetnih zlitin so izdelane na osnovi Fe, Ni in Co z dodatki 5—15% metaloidov (B, Si), ki v bistvu znižujejo kritično hitrost ohlajanja, potrebno za prehod v amorfno oziroma steklasto stanje, ker so premeri atomov osnovne kovine mnogo večji od atomov dodanih metaloidov. Za določitev pogojev ohlajanja so za



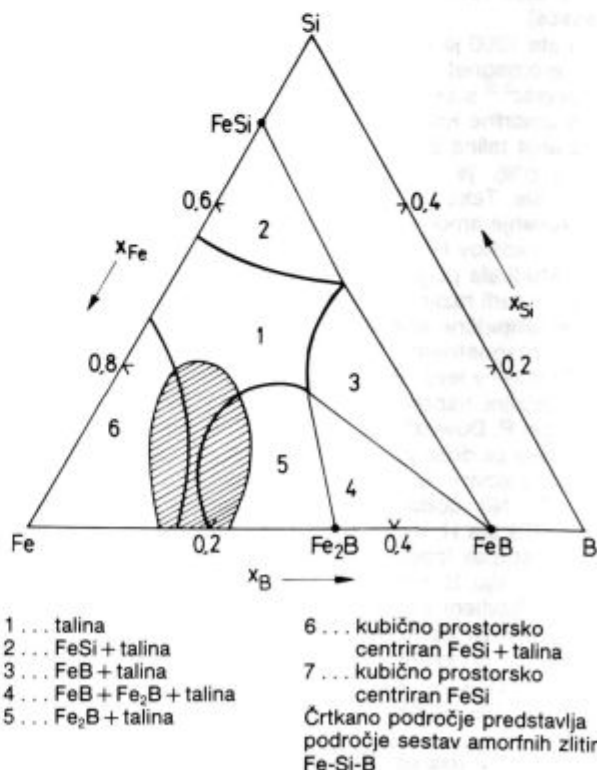
Slika 2:
Postopek izdelave kovinskih amorfnih trakov¹⁾.

posamezne zlitinske sisteme pričeli na osnovi preiskov izdelovati izotermne diagrame ali tudi kontinuirne TTT (angl.: time — temperature — transformation diagrams, glej **sliko 3**), ki so v metalurgiji poznani predvsem za določevanje pogojev strukturnih premen.

Najpogosteje so zlitine Fe-Si-B v področju sestav, ki so prikazane v ternarnem faznem diagramu na **sliki 4**. Z mešanjem kovin in metaloidov lahko tako oblikujemo različne zlitine z lastnostmi, ki so prilagojene posebnim namenom uporabe.



Slika 3:
Shematični TTT diagram za prehod taline v amorfno stanje (---) in pogoji toplotne obdelave (...)¹⁾.



Slika 4:
Ternarni fazni diagram Fe-Si-B pri 1500°C^{1,7)}.

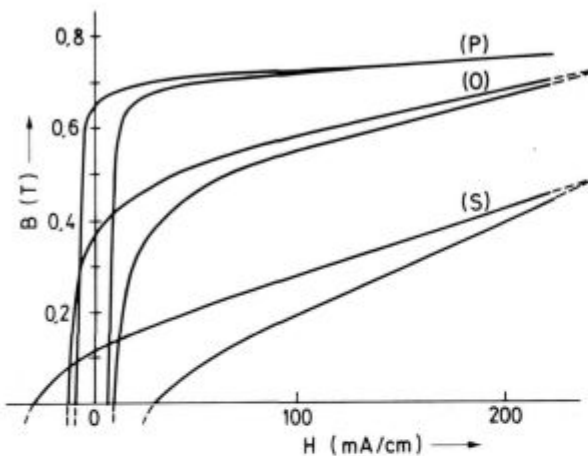
4. LASTNOSTI IN UPORABA AMORFNIH KOVINSKIH TRAKOV

Amorfne zlitine danes uporabljajo predvsem v elektroniki in elektrotehniki kot mehkomagnetne materiale in kot dele različnih mehanskih sklopov. Kot magnetni sklopi se največ uporabljajo v obliki navitih lameliranih toroidnih jeder ali jeder drugih oblik (C, U, E jedra) za transformatorje (miniaturni, 400 Hz močnosti in transformatorji za impulzne napetostne pretvornike). Uporabljajo se tudi kot magnetni oklopi, dušilke, magnetoelastična čutila, audio in video rekorderske glave, merilni pretvorniki, itd. Materiali so frekvenčno izredno stabilni in so v splošnem uporabni od 50 Hz do 100 kHz. Kot mehanski sklopi se uporabljajo predvsem za magnetne in nemagnetne vzmeti zaradi odličnih vzmetnih lastnosti.

Mehkomagnetne amorfne materiale je potrebno za doseganje optimalnih lastnosti toplotno obdelati v magnetnem polju. V odvisnosti od jakosti in smeri magnetnega polja je možno dobiti za dano kemično sestavo zlitine različne oblike histerezne zanke. Temperature toplotne obdelave so 50 do 100° C pod temperaturo prehoda v kristalinično stanje, običajno v zaščitni atmosferi. Najbolj značilne oblike statične histerezne zanke (glej **sliko 5**), dobljene po toplotni obdelavi na navitem toroidnem jedru iz zvitega amorfnega traku, so:

- ovalna (O),
- pravokotna (P),
- sploščena (S).

Oblika histerezne zanke določa velikost maksimalne permeabilnosti (μ_{max}), začetne permeabilnosti (μ_0) in magnetnih izgub (P_v) pri visokih frekvencah in gostotah magnetnega polja. Najvišje μ_{max} daje kvadratna oziroma pravokotna histerezna zanka, najvišje μ_0 in najnižje P_v pa daje sploščena histerezna zanka. Na **sliki 5** prikazujemo značilne oblike histereznih zank tržno dosegljivega amorfnega materiala na osnovi Fe in Ni v odvisnosti od vrste toplotne obdelave.



Slika 5:

Značilne oblike histereznih zank amorfne zlitine na osnovi Fe-Ni po različnih vrstah toplotne obdelave v magnetnem polju²⁾.

V splošnem imajo mehkomagnetne amorfne zlitine na osnovi Fe visoko gostoto magnetnega polja pri nasičenju (B_s), nizke magnetne izgube in relativno veliko magnetostrikcijo (λ), ki določa dimenzijske spremembe med magnetenjem. Zlitine na osnovi Fe in Ni imajo pri srednjih B_s višje permeabilnosti in zelo nizke magnetne izgube v primerjavi z zlitinami na osnovi Fe. Enako velja tudi za magnetostrikcijo. Zlitine na osnovi Co praktično

nimajo magnetostrikcije in so zato skoraj neobčutljive na mehanske obremenitve. Obstajajo tudi nemagnetne amorfne zlitine na osnovi Ni.

V primerjavi s kristaliničnimi materiali imajo amorfne kovine visoko mejo elastičnosti, ki je skoraj enaka natezni trdnosti. Imajo tudi dobro trajno dinamično upogibno trdnost in veliko trdoto. Takšne mehanske lastnosti pa so pogoj za dober (idealni vzmetni material). Visoke vsebnosti Ni zagotavljajo tudi dobro korozijsko obstojnost.

Amorfne zlitine so na voljo v obliki tankih trakov, širine 10—25 mm (50 mm), debeline 20 do 40 μ m, navite v svitke standardiziranih dimenzij, teže približno 0.5 kg. Seveda mnogi tuji proizvajalci^{2,9)} nudijo tudi končne izdelke, bodisi da so to jedra zalita v termoplaste ali že kompletni sklopi (na primer: impulzni napetostni pretvorniki, alarmne naprave itd.). Toplotna obdelava se lahko izvede po želji končnega uporabnika pri proizvajalcu ali kupcu.

Kot smo že dejali, so lastnosti amorfne kovine oziroma zlitin predvsem odvisne od njihove sestave, oblike in dimenzij izdelka ter pogojev toplotne obdelave v magnetnem polju. V **tabeli 1** so podane značilne vrednosti fizikalnih lastnosti amorfne zlitine²⁾, ki so seveda odvisne od prej naštetih pogojev:

TABELA 1: Fizikalne in mehanske lastnosti tržno dosegljivih amorfne zlitine²⁾

Lastnosti	Enota	Vrednost
Gostota	g/cm ³	7.1—8.0
Sp. el. upornost	Ω mm ² /m	0.9—1.35
Koeficient toplotnega širjenja	10 ⁻⁷ /K	80—130
Vickersova trdota	HV ₀₂	800—1000
Modul elastičnosti	kN/mm ²	150
Natezna trdnost (meja elastičnosti)	N/mm ²	1500—2000
Trajna dinamična upogibna trdnost (10 ⁷ ciklov)	N/mm ²	\pm 700 do \pm 800
Temperatura začetka kristalizacije	°C	450—500
Mejna temperatura uporabnosti	°C	100 do 200° C

V **tabeli 2** so navedene značilne vrednosti magnetnih lastnosti amorfne zlitine, izmerjenih na navitih toroidnih jedrih z zunanjim premerom 20 mm iz zvitega amorfnega traku, debeline 25 μ m.

Meritve amorfne trakov Fe-Ni-Si-B na Metalurškem inštitutu Ljubljana in v ISKRA Elementi TOZD Feriti so pokazale, da imajo amorfni trakovi lastnosti v okviru podatkov tujih proizvajalcev, ki so navedeni v tabelah 1 in 2. Na **sliki 6** je podan diagram sila — raztezek za natezni preizkus litega amorfnega traku, debeline 24 μ m in širine 20 mm. Iz diagrama vidimo, da je obnašanje traku pri natezanju povsem togo elastično, brez vsake plastične deformacije. Meja elastičnosti in natezna trdnost praktično sovpadata, kar je značilnost stekla oziroma amorfne materialov. Izmerjene natezne trdnosti so bile med 1500 in 1600 N/mm². Izmerjeni elastični razteзки so se gibali med 4 in 5 %, kar je neprimerno več kot pri steklu. Meritve torej potrjujejo uporabnost amorfne trakov na področju mehanskih vzmeti.

TABELA 2: Značilne magnetne lastnosti toroidnih jeder, izdelanih iz tržno dosegljivih amorfnih trakov²⁾

Lastnosti	Enota	Vrednost	Oblika histerezne zanke
Magnetna indukcija pri nasičenju B_s	T	0.6—1.5	
Curiejeva temp. T_c	°C	250—400	
Magnetostrikcija pri nasičenju λ_s		0.3—30·10 ⁻⁶	
Statična koercitivnost H_c	A/m	0.4—4	
Remanenca B_r	T	0.5—1.2	
B_r/B_s		0.8—0.9	(P)
M_i (50 Hz)		3·10 ³ — —150·10 ³	
M_{max} (50 Hz)		10 ⁵ —6·10 ⁵	
B_{max}		0.4—0.7	
Magnetne izgube W/kg oz. nW/g		4—10	(S)
P_s pri 0.2 T in 20 kHz	mW/cm ³	30—70	

Meritve magnetnih lastnosti (glej slike 7 do 10) kažejo, da so mehkomagnetne amorfne zlitine po lastnostih do frekvece 20 kHz, v nekaterih primerih pa tudi višje, primerljive z mehkomagnetnimi MnZn feritnimi materiali, kar jim ob višjih B in μ daje vsekakor bistvene prednosti (miniaturizacija, manj bakrenega navitja itd.). Magnetne izgube so nižje, istočasno pa so temperaturno praktično neodvisne⁵⁾, kar napoveduje prodor jeder, izdelanih iz amorfnih trakov, na področje impulznih napetostih pretvornikov (angl.: Switch Mode Power Supply — SMPS)^{2,5,7}.

SPECIMEN DATA

TEST TYPE	TENSION	UP
MATERIAL	AMORF. FE-NI	
BATCH	2 NSR	
GAUGE LENGTH	50	MM
CROSS SECTION	RECTANGULAR	
— WIDTH	19.2	MM
— THICKNESS	0.024	MM
TEMPERATURE	23	°C
HUMIDITY	74	%

RESULTS SET-UP 1

MODULUS	BEST FIT 1	
MOD POINT1	200	N
MOD POINT 2	700	N
SET POINT 1	OFF	

RESULTS

ADJUSTED GAUGE LENGTH	150.00	MM
MODULS	1	
BEST FIT 1	N/MM ²	
	3.850E + 04	
AT PEAK	N/MM ²	%
	1.535E + 03	4.400

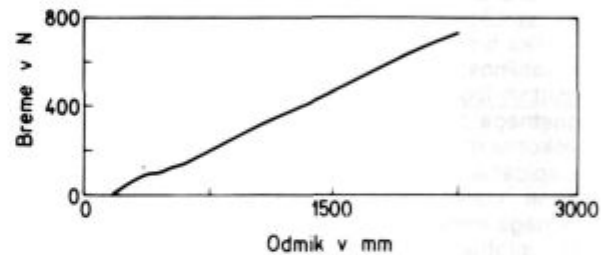
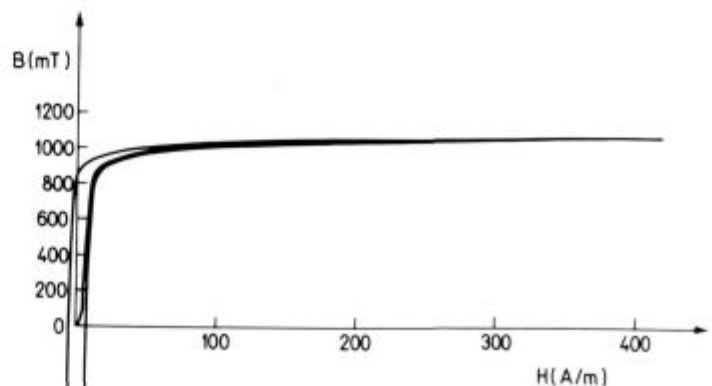
**Slika 6:**

Diagram sila — raztezek nateznega preizkusa izdelanega na amorfnem traku Fe-Ni-Si-B, širine 20 mm in debeline 24 μ m (MI in Tekstilna fakulteta Ljubljana, 1989).

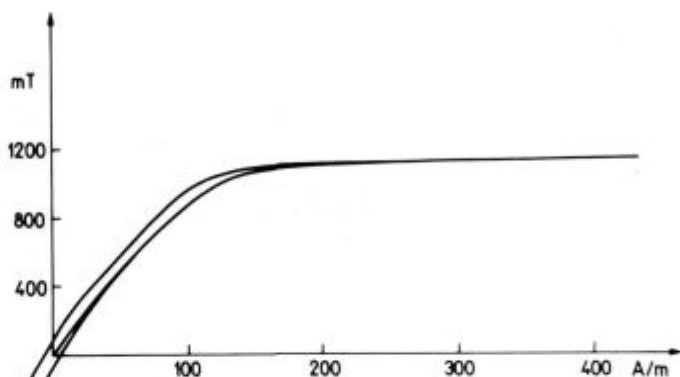
a)

Material: 2NSR (amorfnа zlitina na osnovi Fe)
 Termomagnetna obdelava: II mag. polje
 Koercitivnost $H_c = 7$ A/m
 Remanenca $B_r = 880$ mT



b)

Material: ZNSR (amorfna zlitina na osnovi Fe)
 Termomagnetna obdelava: 1 mag. polje
 $H_C = 7,3 \text{ A/m}$
 $B_r = 100 \text{ mT}$

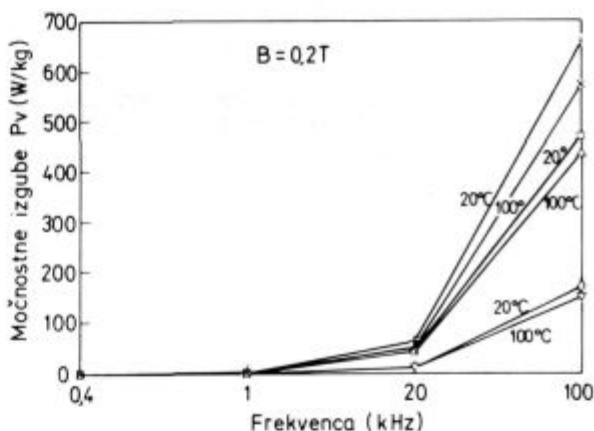
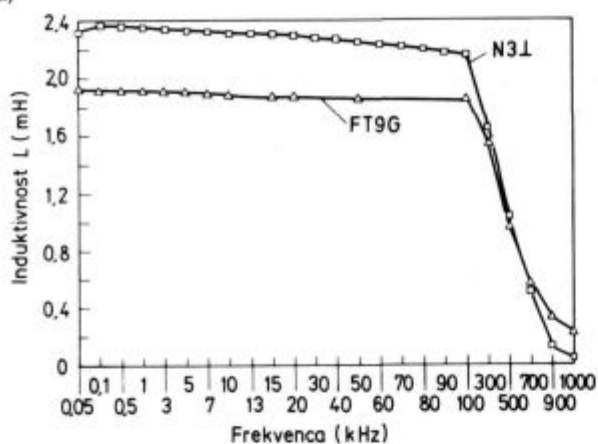


Slika 7:

Statične histerezne zanke toroidov, izdelanih iz amorfnega traku Fe-Ni-Si-B: a) toplotno obdelano v vzdolžnem in b) pre-

čnem magnetnem polju. Merjeno v ISKRA Elementi TOZD Feriti (april 1989).

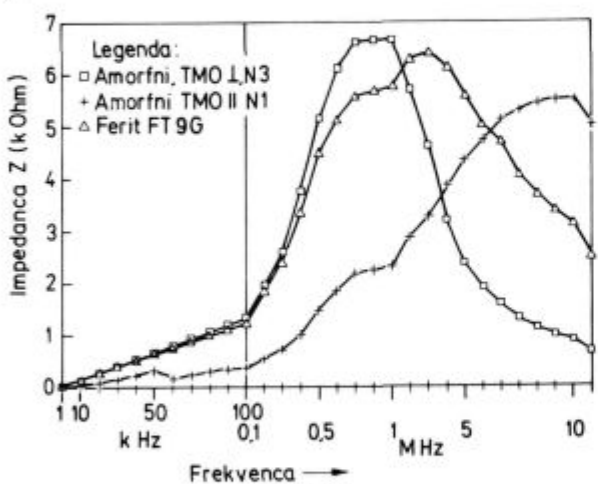
a)



Slika 9:

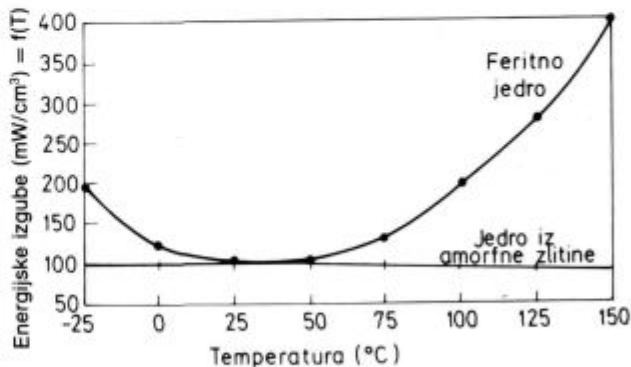
Magnetne izgube P_v v odvisnosti od frekvence za toroid dimenzij $D_e = 30 \text{ mm}$, $D_n = 20 \text{ mm}$ in $h = 20 \text{ mm}$ s 30 ovoji izdelan iz amorfnega traku Fe-Ni-Si-B in toplotno obdelan v vzdolžnem oziroma pravokotnem magnetnem polju. Iz diagrama vidimo, da so magnetne izgube najmanjše ($P_{v(0,2 \text{ T}, 20 \text{ kHz})} \approx 10 \text{ W/kg}$) pri vzorcu, ki je bil toplotno obdelan v pravokotnem magnetnem polju. Merjeno v ISKRA Elementi TOZD Feriti (april 1989).

b)



Slika 8:

a) Induktivnost in b) impedanca v odvisnosti od frekvence. Primerjava toroid izdelan iz amorfnega traku in ferit približno enake velikosti. Merjeno v ISKRA Elementi TOZD Feriti (april 1989).



Slika 10:

Primerjava magnetnih izgub v odvisnosti od temperature za amorfni in feritni material⁽⁵⁾.

V naši informaciji smo se zaenkrat omejili le na mehkomagnetne amorfne materiale, vendar številne študije po svetu⁶⁾ kažejo, da je tehnologijo hitrega strjevanja in amorfne materiale možno uporabiti tudi na številnih drugih področjih. Najbolj zanimivo je vsekakor področje metalurgije prahov. Izdelava super trdomagnetnih materialov Fe-Nd-B preko drobljenja litih amorfni oziroma mikrokristiliničnih trakov v zaščitni atmosferi in vroče ekstruzije ali stiskanja prahu v magnetnem polju obeta cenejšo in produktivnejšo tehnologijo izdelave te vrste magnetov^{4, 8)}. Nova Melt Spinner naprava na Metalurškem inštitutu v Ljubljani vsekakor obeta naše razvojno raziskovalno vključevanje tudi na tem področju.

5. ZAKLJUČKI

V okviru pilotne proizvodnje in mednarodnih kooperacijskih povezav lahko Metalurški inštitut Ljubljana že v letu 1989 dobavlja mehkomagnetne amorfne trakove na osnovi železa (zlitine Fe-Si-B oziroma Fe-Ni-Si-B), debeline 25 μm in širine 10, 20 ter 50 mm. V začetni fazi našega razvojno-raziskovalnega dela na področju amorfni materialov smo osvojili osnovno metodologijo določevanja bistvenih mehanskih in magnetnih lastnosti tankih amorfni trakov. Z zagonom nove pilotne naprave Melt Spinner pa bo možno v nadaljevanju osvojiti lastno

tehnologijo izdelave mehkomagnetni amorfni trakov s posebnimi lastnostmi (zlitine na osnovi Ni in Co) in trdomagnetne prahove Fe-Nd-B.

6. LITERATURA

1. V. Jaschinski, W. Wolf, U. Koenig in J. Hartwig: Amorphe Metalle — Entwicklung einer neuen Werkstoffklasse, Tech. Mitt. Krupp, Forsch. Ber., 39, 1981, 1, 1—11.
2. Vacuumschmelze GMBH, komercialni prospekt VC001, 2/83, Vitrovac Amorphous Metals.
3. B. Šuštaršič: interni zapiski s predavanj na tretji stopnji FNT metalurgija prof. Egvina Girta, PNMF — Sarajevo, februar 1989.
4. C. J. Jang, R. Ray: Fe-Nd-B PM Magnets via Advanced Melt Spinning Technology, Marco Materials Inc., MPR, januar 1989, s. 54—58.
5. C. E. Mullet, D. M. Nathasingh: Amorphous Magnetic Materials Offer Advantages for HF Supply Filters, PCIM, julij 1988, 32—33.
6. F. H. Froes, R. Carbonara: Applications of Rapid Solidification, Journal of Metals, 1988, 2, 20—27.
7. I. Ohnaka: State of the Art of Research and Development in RST in Japan, Transactions ISIJ, 27, 1987, 919—928.
8. J. Ormerod: PM of Rare Earth Permanent Magnets, Metals and Materials, avgust 1988, 478—482.
9. Allied Corporation: Metglass Electromagnetic Alloys, komercialni prospekt, 15M—10/81.