

Dr. Szabó Sándor

## AMORF ÉS NANOSZERKEZETŰ ANYAGOK GYAKORLATI ALKALMAZÁSAI, ELŐÁLLÍTÁS ÉS FEJLESZTÉS

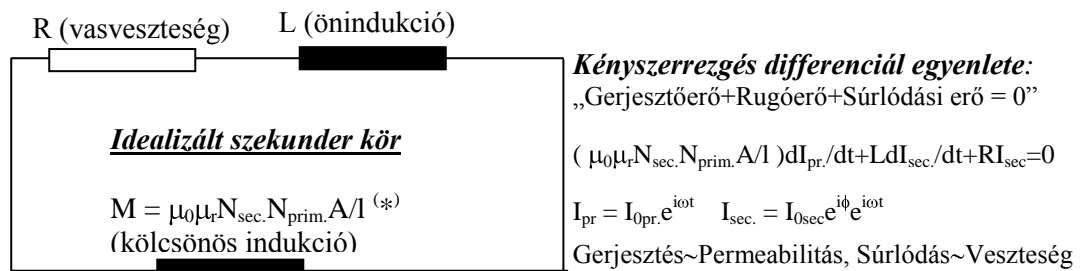
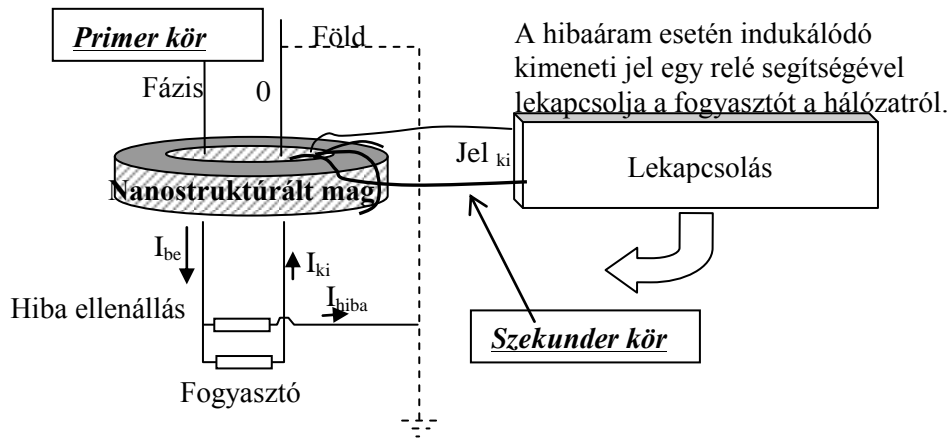
### BEVEZETÉS

Az elmúlt 15 évben számos olyan gyakorlati alkalmazás terjedt el, amely speciális amorf és nanoszerkezetű anyagokat igényel. Jelen cikkben két ilyen alkalmazásról olvashatunk. Ez után néhány olyan eljárással, tulajdonsággal, fejlesztési háttérrel ismerkedhet meg az olvasó, amely az amorf és nanokristályos anyagok előállításával illetve azok optimalizálásával kapcsolatos.

### KÉT TIPIKUS ALKALMAZÁS

A gyakorlatban régóta használjuk az elektromos hálózatok életvédelmi készülékeit, azonban az amorf-nanokristályos anyagok fejlesztése a korábbiaknál érzékenyebb, és ma már azt lehet mondani, hogy olcsóbb megoldást tesz lehetővé a korábbi anyagok adta lehetőségeknél. Az életvédelmi készülékekben az egyik leggyakrabban alkalmazott kapcsolás, az ún. áram-védőkapcsolás (FI relé, 1. ábra). A berendezés működésének a lényege a következő: Ha a fogyasztó hibátlanul működik, „nem zárlatos”, akkor a föld-vezetéken nem folyik áram. Ilyenkor a bejövő áram ( $I_{be}$ ) és a fogyasztóból kimenő áram ( $I_{ki}$ ) azonos. A bejövő és a kimenő ágat egy nagy mágneses permeabilitású, nanostruktúrált ferromágneses maggal vesszük körül. A magra egy szekunder tekercset csévélünk. Normális működés mellett  $I_{be} = I_{ki}$  ezért a szekunder tekercsben nem indukálódik feszültség. Zárlat esetén a föld-vezetéken áram folyik és ennek következtében, mivel az összes áram mennyiség megmarad, az  $I_{be} > I_{ki}$  fog teljesülni. Amikor ez bekövetkezik, a szekunder körben feszültség és áram indukálódik. Az így indukálódott jelet arra használjuk, hogy egy megfelelő módon kialakított kapcsolót működtessünk. A kapcsoló a berendezést, zárlat esetén lekapcsolja a hálózatról.

A berendezést az ábra alsó részén vázolt áramkörrel modellezhetjük. Az áramkör folyamatait lényegében, az ábrán felírt veszteséges kényszerrezgésre vonatkozó egyenlettel írhatjuk le. Az életvédelmi funkció miatt nagyon fontos, hogy a rendkívül kis hibaáramok is megbízhatóan és biztonságosan kezelhető „nagy” jeleket keltsenek a szekunder körön, és így megbízhatóan történjen a berendezés hálózattól történő eltávolítása. Tudjuk, hogy a fenti áramkör, illetve differenciálegyenlet akkor nyújtja a legnagyobb jeleket, ha a veszteség minimális, miközben a gerjesztő jel amplitúdója maximális. Esetünkben a gerjesztő jel nagyságát elsősorban a ferromágneses mag mágneses permeabilitása határozza meg, a veszteséget pedig ugyanennek a „vasvesztesége”.



1. ábra: Az életvédelmi készülék sematikus vázlatát és a hozzá tartozó ekvivalens áramkör.

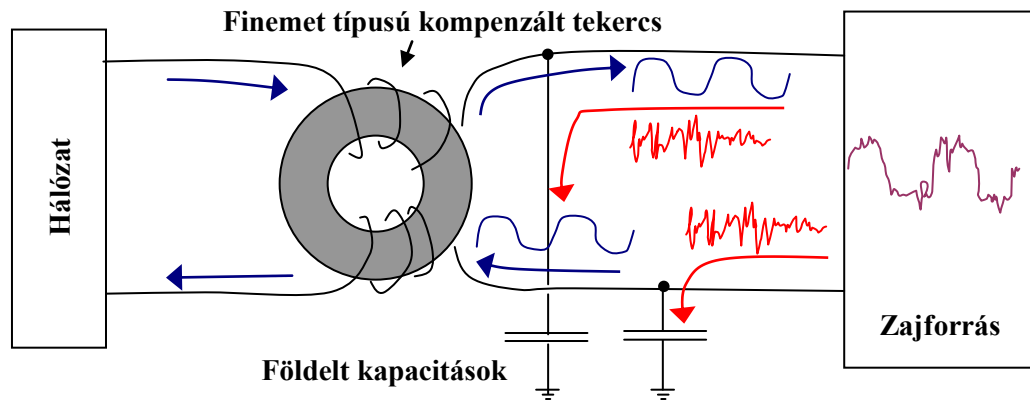
(\*) (A a ferromágneses mag keresztmetszetének felülete, l a középkör kerülete)

Ma a legnagyobb permeabilitást minimális vasvesztés mellett, az ún. finemet típusú anyagokkal lehet elérni. Ezek vas alapú anyagok, amelyek belső szerkezete nanostruktúrált. Amorf mátrixban eloszló nanokristallitok összességéről, egy nanostruktúrált vas alapú kompozitról van szó. Ma, a fenti típusú életvédelmi készülékek egyre nagyobb hányadát készítik az amorf-nanokristályos finemet típusú mag felhasználásával. A gyártás és termékfejlesztés eredményeként sok esetben nem csak érzékenyebbek az ilyen termékek a korábbi hagyományos mikrokristályos társaiknál, hanem olcsóbbak is.

A nanostruktúrált, finemet alapú anyagok másik jelentős felhasználási területe a zajszűrés. Az ilyen anyagokból készített szűrők kiválóan felhasználhatók például a járművek elektromos berendezéseinek zajszűrésére. A 2. ábrán vázoltuk a szűrők egyik tipikus kapcsolási vázlatát.

Látható, hogy működés, szűrés közben a kondenzátorokon keresztül leföldeljük a nagy frekvenciás zaj összetevőket, hiszen a kapacitások ezekre nézve csak kis ellenállást képeznek, miközben a hasznos kisebb frekvenciás jelekkel szemben nagy az ellenállásuk. Ugyanakkor, az áramkompenzált módon tekercselt Finemet alapú mag (induktivitás) nagy ellenállást képez a nagy frekvenciás zaj összetevővel szemben, és kicsi az ellenállása a hasznos, kis frekvenciás jelekre nézve. Emellett a hasznos jelek, a kompenzált tekercselés miatt nem keltenek fojtó indukált teret. Ahhoz, hogy a tekercs, hatásosan működjön szükséges, hogy a telítési mágnesszettség és a mágneses permeabilitás nagy frekvenciák

esetén is elegendően nagy legyen. Ma, a nagy telítési mágnesezettség és a nagy frekvencián is jelentős, több százszoros nagyságú mágneses permeabilitás szintén, a már fentebb említett amorf-nanokristályos finemet típusú anyaggal érhető el a legideálisabban.



2. ábra. A szűrőként alkalmazott termék egy tipikus, egyszerűsített kapcsolási vázlat.

A korábbiakban leírt két példából már látható, hogy a gyakorlatban milyen nagy jelentősége van a modern amorf és nanokristályos anyagoknak. Az alábbiakban az ilyen anyagok előállításával fizikai tulajdonságaival, azok mérés technikájával ismerkedhet meg az olvasó, majd egy-két aktuális fejlesztési kérdéstről lehet olvasni.

## AZ AMORF ÉS NANOSTRUKTÚRÁLT ANYAGOK ALŐÁLLÍTÁSA

Az amorf struktúra egyik legfontosabb jellemzője, hogy a rendszert csak ún. rövidtávú rend jellemzi. Ennek megfelelően egy kiválasztott atom körül 1-2 nm távolságig egy kváziperiodikus sűrűség ingadozás tapasztalható, azonban a rövidtávú rend hatósugarán kívül az atomok random, homogén elrendeződése a jellemző.

A nanoszerkezetű anyagok esetén legalább egy dimenzióban nanoméretű tartományokat találunk, amelyeken belül szabályos kristályos rend uralkodik. A makroszkópikus anyag ilyen nanoméretű tartományok és a köztük lévő határok összességéből áll.

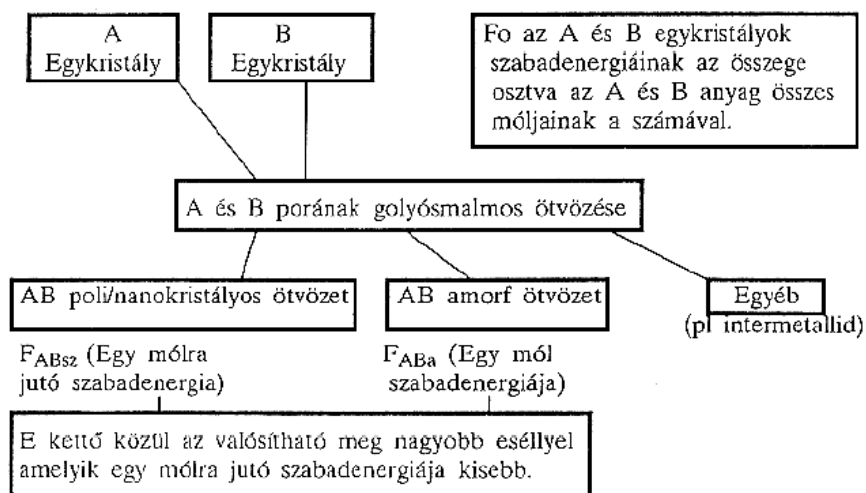
Többnyire jellemző, hogy olyan anyagokat állítanak elő amorf vagy nanostruktúrált formában, amelyek esetén ez a szerkezet befagyott instabil, vagy metastabil állapotnak felel meg. A fent említett két példában is ez a helyzet. Ez az egyik oka annak, hogy a szükséges anyagok, csak modern módszerekkel állíthatók elő. A konkrét módszer függ a konkrét anyagcsaládtól. A leggyakrabban alkalmazott módszerek között megtaláljuk a kémiai módszereket, a galvanizálást, a vákuum porlasztást, mikro szintű elektromosan aktivált robbantás módszerét, a különböző mechanikai módszereket, összetett terheléssel alakított testek módszerét, különböző golyósmalmos őrléseket és az olvadékból történő anyag-előállítást. A fent említett két alkalmazás anyagai elsősorban vasat tartalmaznak. A vas ötvözetek esetén az ipari mennyiségű anyag előállítás leginkább nagyenergiájú

golyósmalmokkal, vagy olvadékból történő kvencseléssel, majd hőkezeléssel lehetséges. A továbbiakban erre a két módszerre koncentrálnak.

### Golyósmalmos őrlés, ötvözés

A golyósmalmos őrlés és ötvözés során egy ötvözetet, vagy elemi porokat, golyók között folyamatos mechanikai ütéseknek tesszük ki [1]. Ennek során az anyag metastabil vagy befagyott instabil állapotba kerül.

A malom által indukált szerkezeti átalakulás során, végső soron az anyag szabadenergiája megnövekszik. Ezáltal jön létre a befagyott instabil, vagy metastabil állapot. Az anyag általában több ilyen állapotba is bekerülhet. A gyakorlati tapasztalatok azt mutatják, hogy a módszerrel nem lehet korlátlanul megnövelni a rendszer szabadenergiáját. Ha például A és B típusú anyagokból amorf és nanokristályos ötvözet is létrejöhét, akkor a kettő közül a kisebb szabadenergiájú jön létre [2] (3. ábra). Az őrlésnek számos gyakorlati megvalósítása ismeretes. A 4. ábrán a legismertebb típusú golyósmalmok láthatók.

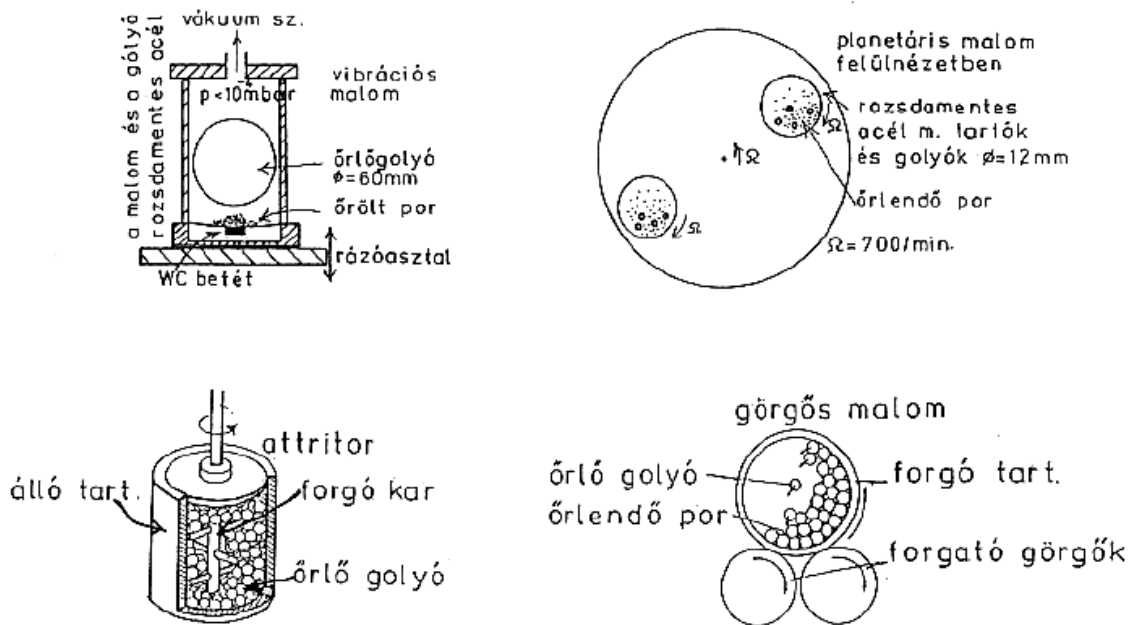


3. ábra. A golyósmalmos ötvözés lehetséges hatásai

Labor méretekben, kis anyagmennyiségek esetén a rázómalom vagy a planetáris malom a legpraktikusabb, ipari méretek esetén pedig az attritorok, vagy a forgó tartályos malmok a legelterjedtebbek.

A módszernek nagy hátránya, hogy nehéz kiküszöbölni a malomból beötvöződő szennyezőket, és nehéz elkerülni azt, hogy a környező gáz valamilyen kis mértékben reakcióba lépjen az őrlött anyaggal. Előfordul olyan eset, hogy a vákuum alatt őrlött finom por, a malomból történő eltávolítás során azonnal elég, a levegő oxigénjének a hatására.

Ezzel szemben a módszer nagy előnye, hogy olyan ötvözetek is létrehozhatók vele, amelyek a szokásos kemencében történő ötvözés során nem állíthatók elő.



4. ábra. Tipikus golyósmalom típusok.

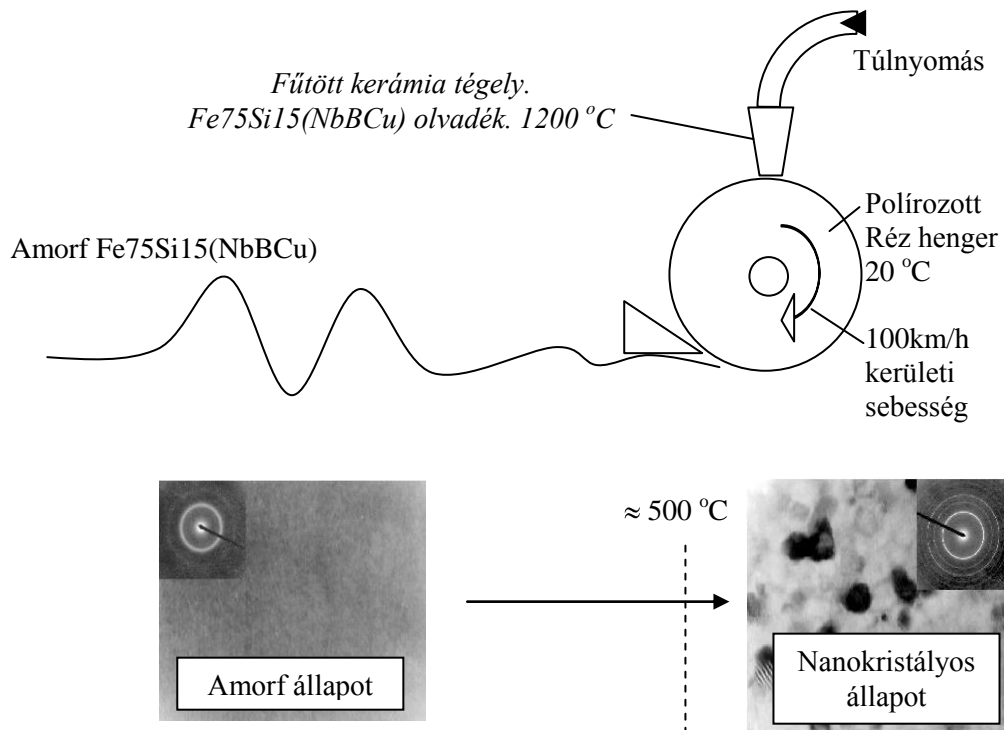
## Olvadékból történő előállítás, Finemet típusú anyagok

A vas alapú amorf és nanokristályos anyagok előállításának másik gyakran használt ipari módszere, az olvadékból történő anyagelőkészítés. Ennek részletei a Finemet típusú termékek előállításával kapcsolatban jól nyomonkövetők.

Az anyagcsaládot 1987-ben fejlesztette ki Yoshizawa, Oguma és Yamauchi a Japán Hitachi cégnél.  $\text{Fe}_{73}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_7$  összetételű olvadékból állítottak elő amorf anyagot úgy, hogy a folyadék fázist nagy szögsebességgel forgó szobahőmérsékletű réz hengerre fröccsentették, s az olvadék a rendkívül gyors hűlés következtében amorf állapotban fagyott meg (5. ábra). Az így kapott amorf szalag egy része további hőkezelések hatására nanoszerkezetűvé alakul. Az átalakulás végére amorf fázis és térközéppontos ferrit (ferrit-szilárdoldat) keveréke jön létre. A BCC vas kristallitok átmérője többnyire 10-20 nm, a mellette lévő amorf fázis pedig a szemcsehatárokon helyezkedik el, és körülbelül az anyag 20-40 térfogatszázalékát teszi ki.

Az átalakulás két lépcsőben történik meg [3]. Az első lépcsőben  $470\text{ }^\circ\text{C}$  alatt az anyag amorf állapotú, azonban fokozatosan inhomogenitások jönnek benne létre. Körülbelül 1 nanométer vagy az alatti átmérőjű, rézben gazdag helyek keletkeznek, továbbá elkezdődik a bór és nióium bedúsulása is bizonyos helyeken. A második lépcsőben  $480\text{-}520\text{ }^\circ\text{C}$ , jön létre az anyag nanokristályos átalakulása. BCC szerkezetű, ferritben gazdag, nanoméretű ( $D = 10\text{-}20\text{ nm}$ ) kristallitok válnak ki. A réz FCC szerkezetű, körülbelül 1 nm átmérőjű kiválásokat képez, és a térfogat 20-40 %-a amorf állapotú marad. Az amorf fázis bórban és nióbiumban dúsabb lesz a kiindulási összetételnél. Az anyagnak ez a része lényegében a BCC, ferrites kristallitok közötti szemcsehatárokon lesz megtalálható. Ez a szerkezet további „relaxáción” mehet keresztül körülbelül  $600\text{ }^\circ\text{C}$ -ig, azonban a nanokristallitok

mérete, az amorf, és kristályos hányad aránya lényegében nem változik. Magasabb hőmérsékleteken borid kiválások alakulnak ki, és lényeges szemcsedurvulást tapasztalunk. Az anyag mikrokristályossá alakul és a mágneses permeabilitási és veszteségi mutatók leromlanak.



5. ábra. Az amorf Finemet típusú alapanyag előállításának vázlatja. Az amorf és nanokristályos állapot transzmissziós elektronmikroszkóppal készült felvétele. Az elektronmikroszkópos képért külön köszönetemet fejezem ki Dr. Daróczy Lajosnak (DE Szilárdtest Fizika Tanszék).

## KÜLÖNLEGES TULAJDONSÁGOK, FEJLESZTÉSEK.

Miközben az anyag mikrokristályosból nanokristályossá, majd amorffá válik, számos tulajdonság lényegesen megváltozhat [4, 5].

Izolált szemcsék esetén megfigyelték, hogy miközben a részecskék nanoméretűek lesznek, az olvadáspont és a fajhő erőteljes lecsökken. A jelenség részben a felületi görbület miatti többletenergiával, részben az ún. szemcsehatár-fázis kisebb sűrűségével magyarázható.

A diffúziós tulajdonságokra vonatkozó eredmények ellentmondanak egymásnak. A szemcsehatársűrűséggel összefüggésben nagy diffúziós együtthatót várnánk, azonban egyes mérések, például nanokristályos vas, vékony rétegen végzett vizsgálatok ennek ellentmondani látszanak. Az ellentmondás oka lehet esetleg az, hogy a hordozó és a vékony réteg között intenzív mechanikai feszültségek léphetnek fel.

Mechanikai szempontból azt tapasztalták, hogy a rugalmassági modulusz 15-30%-ot csökken, miközben a mikrokristályos állapot nanokristályossá válik. Szintén fontos tapasztalat, hogy egy

kritikus szemcseméret alatt, a mikrokeménységre vonatkozó ún. Hall-Petch szabály sérül, és az egyébként rideg anyag hirtelen képlékennyé, könnyen alakíthatóvá válhat.

A kémiai tulajdonságok tekintetében fontos kiemelni, hogy a nanoszerkezetű anyagokban a szilárdoldékonyság jelentősen megnőhet. Ha a belül koherens atomi rendet mutató nanorészecskék mérete összemérhető a kiváló új fázis kritikus mag méretével, akkor a kritikus mag létrejötte blokkolt lehet, és ezáltal nem jön létre a kiválás. Ennek következtében az egyébként mikrokristályos esetben kiváló fázis, nanokristályos esetben oldatban maradhat.

Az első szakaszban tárgyalt alkalmazások szempontjából a ferromágneses tulajdonságok, ezen belül is a koercitív erő és a mágneses permeabilitás a legfontosabb. Erre vonatkozóan az a legfontosabb tapasztalat, hogy a koercitív erő először megnövekszik, majd egy kritikus krisztallit méret alatt a nanoszerkezetű tartományban hirtelen, drasztikusan lecsökkenhet. A permeabilitás ugyanekkor rendkívüli mértékben megnövekedhet. A jelenséget az ún. véletlen anizotrópia modellel magyarázhatjuk. A korábban említett két alkalmazáshoz kötődő ipari anyagfejlesztések háttérében a véletlen anizotrópia modell vizsgálata áll. A fejlesztések során számos elméleti és kísérleti feladatot kell megoldani. Tulajdonképpen az anyagi szerkezet nanoszintű tervezését és kivitelezését oldjuk meg. Mindezt a struktúrára vonatkozó számolásokkal, mérésekkel, a ferromágneses doménszerkezetre vonatkozó megfontolásokkal, mérésekkel, a konkrét ipari technológiára vonatkozó hőkezelési kísérletekkel és permeabilitásra, koercitív erőre, veszteségi tényezőre vonatkozó mérésekkel alapozzuk meg. Illusztrációként a 6. ábrán az ún. radiális eloszlásfüggvényeket és a rövid távú rend sugarát láthatja az olvasó, finemet típusú anyagban (egyes zajsűrők alapanyagában), miközben az alapanyag keresztül halad az ipari hőkezelésen, és amorfból nanoszerkezetűvé válik. A radiális eloszlásfüggvény azt mutatja meg, hogy egy kiválasztott atom körül, adott távolságban hány további atom számlálható. Jól látható, ahogy 500C felet hirtelen intenzív ingadozások jelennek meg. Ezek mutatják az amorf fázis eltűnését, és a nanostruktúra kialakulását. 500 °C alatt egy singlettel és egy triplettel jellemezhető állapot különböztethető meg. Eszerint a kiindulási amorf anyag az alacsonyabb hőmérsékletű hőkezelések során amorf állapotú átalakuláson „relaxáción” megy keresztül. Szintén jól látható, ahogy a rövid távú rend sugara, az amorf állapotra jellemző 10-20 Angströmről 500C<sup>o</sup> feletti hőkezelések esetén hirtelen megnövekszik.

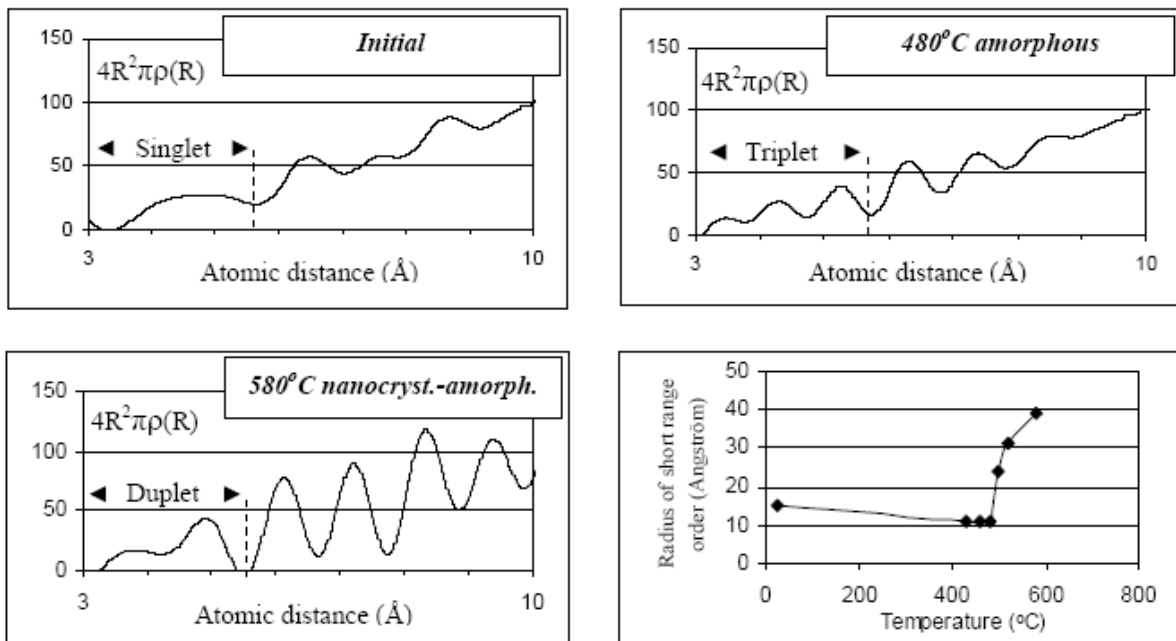
Az atomi szerkezet vizsgálata mellett rendkívül fontos, hogy milyen a finemet típusú anyagok mágneses szerkezete. Speciális, polarizációs Kerr-mikroszkópiával láthatóvá tehető a ferromágneses anyag mágneses doménjei. A 7. ábrán a kiindulási amorf anyag mágneses doménszerkezete látható, miközben a gerjesztő mágneses tér megnövekszik, majd zérusra lecsökken. A maximális a gerjesztő tér a 4. állapotban. Ekkor a kontraszt hiánya arra utal, hogy az anyag mágneses szempontból lényegében telített, az anyag minden tartományában azonos irányba mutatnak a mágneses momentumok. Jól látható az 1. és 9. kép összehasonlításából, hogy a gerjesztés megszűnésével egy másik mágneses szerkezetű állapotba került az anyag. Úgy tűnik, hogy az alapanyag több, hasonló szabadenergiájú mágneses szerkezet közül „választja ki” valamelyiket, a mágneses előéletnek

megfelelően. A megfelelően alkalmazott ipari hőkezelés hatására a mágneses permeabilitás több nagyságrenddel megnövekedhet. Jelenleg **egymillió feletti DC permeabilitást érhető el** az anyagacsalád megfelelő hőkezelésével. A permeabilitás magasabb frekvencián csökken, de még 50Hz en is 700 000 feletti értéket sikerült elérni [6, 7, 8]. Az ilyen extrém nagy permeabilitású nanostruktúrák finemet esetén fennáll a lehetősége annak, hogy a doménszerkezet lényegesen megváltozik, és a hagyományos doménkép helyett, más típusú elrendeződés, finoman struktúrált összetett szerkezet, vagy folytonosan csavarodó momentumábra alakulhat ki [9].

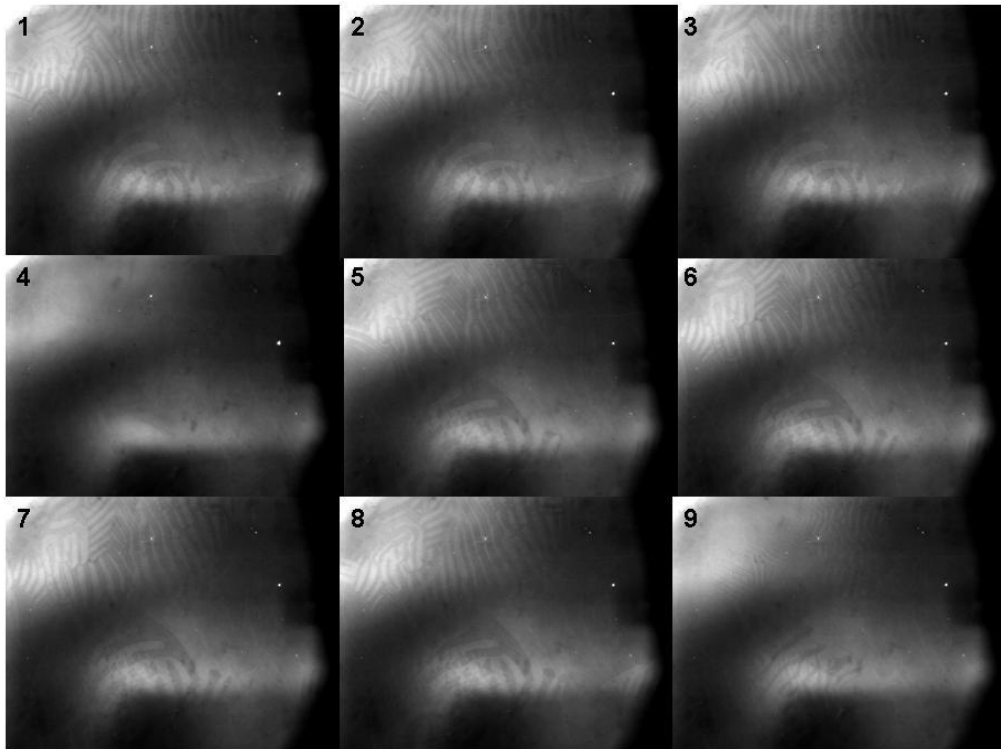
További fejlesztéssel kapcsolatos részleteket találunk az [1, 6, 7, 8] publikációkban.

## Köszönetnyilvánítás

Hasznos segítségükért köszönetemet fejezem ki a DE Szilárdtest Fizika Tanszék kollégáinak, Dr. Beke Dezsőnek, Dr. Daróczy Lajosnak, Harasztosi Lajosnak, Eszenyi Gergelynek. A Magnetec Ungarn KFT fejlesztői kollektívájának, Dr. Zámorszky Ferencnek, Dr. Nyéki Józsefnek, Dr. Csizmadia Eleknek, továbbá köszönetemet fejezem ki Juhász Róbert és Trefán György ipari fejlesztésekben résztvevő kollégáknak.



6. ábra. A finemet típusú anyag radiális eloszlásfüggvénye (atomok számának ingadozása egy kiválasztott atom körül), és az un. rövid távú rend sugara az ipari hőkezelések során. A kiértékelést diffrakciós kísérletek eredményeire alapozva készítettük [6].



7. ábra. A kiindulási finemet típusú anyag mágneses doménszerkezetének változása a külső gerjesztő mágneses tér növekedése majd csökkenése során. A tér a 4. állapotban a legnagyobb.

#### FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] CARL C. COCH, From Materials Science and Technology, A comprehensive treatment, Ed. by R. W. Cahn, VCH, Weinheim, p. 193 (1991)
- [2] D. L. BEKE, S. SZABÓ, Scripta met. 31, p. 1365, (1993)
- [3] G. HERZER, Nanocrystalline soft magnetic alloys, in: K. H. Buschow (Ed.), Handbook of Magnetic Materials Vol. 10, (Elsevier, Amsterdam 1997), p. 415
- [4] BEKE DEZSŐ, BAKKER HANS, Fizikai szemle, 43/8, 307-310, (1993)
- [5] BEKE DEZSŐ, BAKKER HANS, Natuurkunde, 59/3, 37, (1993), Holland
- [6] R. JUHÁSZ, S. SZABÓ, ZOLTÁN KÁTAI, F. BAKOS, D. L. BEKE, Materials Science Forum vol. 473-474 pp. 459-464 (2005)
- [7] S. SZABÓ, R. JUHÁSZ, L. POGÁNY, L. DARÓCZI, D. L. BEKE Excellent magnetic properties, domain and atomic structure of specially heat treated Finemet type materials, Materials Science Forum vol. 473-474 pp.477-482, (2005)
- [8] SZABÓ SÁNDOR, BEKE DEZSŐ, JUHÁSZ RÓBERT, CSIZMADIA ELEK, TREFÁN GYÖRGY, Nanostruktúrált ferromágneses termékek fejlesztése és gyártása, Elektronet 2005/3, 64-66, (2005)
- [9] G. ESZENYI, S. SZABÓ, L. HARASZTOSI, F. ZÁMBORSZKY, J. NYÉKI, D. L. BEKE, R. JUHÁSZ, Barkhausen-noise measurements on industrial Finemet type materials, OAK konferencia Siófok, 2007 október