

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237667**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432730**

(22) Data zgłoszenia: **28.01.2020**

(51) Int.Cl.

**C22C 45/02 (2006.01)**

**H01F 1/153 (2006.01)**

**C22C 33/04 (2006.01)**

**C22C 38/00 (2006.01)**

(54)

**Masywny szybkochłodzony stop nanokrystaliczny**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**10.08.2020 BUP 17/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**17.05.2021 WUP 10/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA,  
Częstochowa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARCIN NABIAŁEK, Częstochowa, PL  
KATARZYNA BŁOCH, Cykarzew Północny, PL  
BARTŁOMIEJ JEŻ, Ręczno, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Magdalena Filipek-Marzec**

**PL 237667 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest masywny szybkochłodzony stop nanokrystaliczny sklasyfikowany jako magnetycznie miękki, mogący mieć zastosowanie w elektronice, elektrotechnice i energetyce, a w szczególności na transformatory dużej mocy dla impulsowych układów zasilania, wysokiej dokładności przekładniki prądowe dla liczników energii czy transformatory impulsowe dla komunikacji.

Znane są z opisów patentowych PL131127B1 i PL154378B1 stopy amorficzne o składach chemicznych (w udziale wagowym): 91,5–93% Fe, 3–5,9% Si, 2,6–3,7% B oraz 18–21% Co, 4–8% Bi i Si, 0,05–1% Ta, reszta Fe. Materiały te zostały wykonane w postaci taśm uzyskiwanych bardzo wysokich szybkościach chłodzenia. Metoda ich wytwarzania nazywana jest też ultraszybkim chłodzeniem a osiągnięta szybkość chłodzenia jest nawet rzędu  $10^6$  K/s. Tak duże szybkości chłodzenia nie dają możliwości wytwarzania materiału o grubości większej niż kilkadziesiąt mikrometrów. Produktem tej metody są tzw. cienkie taśmy o grubościach od kilkunastu do około stu mikrometrów. Sam kształt taśm jest czynnikiem ograniczającym ich zastosowanie. Dodatkowo, tak uzyskiwane taśmy posiadają zazwyczaj strukturę amorficzną i wymagają dodatkowej obróbki termicznej w celu uzyskania struktury nanokrystalicznej. Oznacza to, że uzyskanie materiału nanokrystalicznego wymaga dodatkowego przygotowania i wpływa na wydłużenie czasu otrzymania produktu finalnego oraz jego cenę końcową.

W materiałach tego typu do zastosowania w elektrotechnice, elektronice czy energetyce za jedne z najważniejszych parametrów użytkowych uważa się wartość pola koercji, magnetyzację nasycenia oraz wartość temperatury Curie. W przypadku takich stopów wartość magnetyzacji nasycenia powinna przekraczać 1 T, a temperatura Curie wartość  $100^\circ\text{C}$ . Wartość pola koercji powinna być jak najmniejsza, i według klasyfikacji materiałów magnetycznie miękkich nie może przekraczać 100 A/m. Nie można jednakże tak klasyfikować wszystkich tego typu materiałów, bowiem czasami wymagane jest zmniejszenie wartości temperatury Curie czy podwyższenie wartości pola koercji. Materiały będące przedmiotem wynalazku w powyżej wymienionych patentach o nr PL131127B1 oraz PL154378B1 spełniają opisane powyżej wymagania.

Jednym z powszechnie wytwarzanych materiałów wykazujących właściwości magnetyczne miękkie jest np. METGLAS 2605 CO o składzie chemicznym (w udziale wagowym): 21,2% Co, 3,04% B, 0,56% B, reszta Fe. Materiał ten, znany od ponad 70 lat, powstaje przy szybkości chłodzenia wynoszącej  $10^6$  K/s i ma postać taśmy o grubości około 35–75  $\mu\text{m}$ . Szybkość chłodzenia determinuje grubość finalnego produktu, co wpływa na zminimalizowanie jego zdolności aplikacyjnej. Proces nanokrystalizacji taśm jest drugim etapem produkcyjnym, który znacząco wpływa na wydłużenie procesu otrzymania finalnego produktu oraz co najważniejsze na jego koszt.

Celem wynalazku było otrzymanie masywnego, nanokrystalicznego szybkochłodzonego stopu żelaza, który charakteryzowałby się niską wartością pola koercji, wysoką indukcją nasycenia i dobrą stabilnością temperaturową. Sam stop jest możliwy do uzyskania w procesie jednoetapowym.

Istotą wynalazku jest masywny szybkochłodzony stop nanokrystaliczny, którego głównym składnikiem jest żelazo, charakteryzujący się tym, że ma następujący skład atomowy:  $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{8-x}\text{Co}_x\text{Nb}_2\text{B}_{20}$ , przy czym wartość  $x$  jest równa 2 albo 4 albo 6 albo 8, a dopuszczalna ilość zanieczyszczeń nie przekracza 0,09%.

Zaletą stopu według wynalazku jest to, że w stosunku do materiałów amorficznych w postaci podobnych stopów ze stanu techniki można wytwarzać z niego taśmy o grubości 0,5 mm w jednym, etapie produkcji, i przy zachowaniu niskiej wartości pola koercji, wysokiej indukcji nasycenia i dobrej stabilności temperaturowej.

Jako wynalazek zgłoszono stopy z zawartością 70% atomowych Fe i pełnym składzie chemicznym  $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{8-x}\text{Co}_x\text{Nb}_2\text{B}_{20}$ , dla których  $x = 2, 4, 6$  lub  $8$ . Otrzymywane stopy są ferromagnetykami i wykazują właściwości magnetyczne (półtwarde oraz miękkie) zależne od składu chemicznego. Ze względu na zakres wartości pola koercji materiały te mogą być wykorzystywane zarówno jako materiały na rdzenie transformatorów jak i dławików (w zależności od składu chemicznego). Stopy takie znajdują szczególnie zastosowanie w elektronice, elektrotechnice czy energetyce i wytwarzane są w jednym etapie produkcji.

Przedmiotowe stopy wytwarza się przy szybkości chłodzenia wynoszącej około  $10^2$  K/s w jednym etapie produkcji. Otrzymane próbki były w postaci masywnych płytek o grubości 0,5 mm i powierzchni 10 x 10 mm, oraz miały strukturę nanokrystaliczną i różne właściwości magnetyczne. Dlatego też dobór odpowiedniego składu chemicznego jest decydujący jeśli chodzi o finalne właściwości magnetyczne.

**Przykład 1**

Masywny szybkochłodzony stop nanokrystaliczny ma następujący skład atomowy  $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_6\text{Co}_2\text{Nb}_2\text{B}_{20}$ , przy udziale nieuniknionych zanieczyszczeń wynoszącym 0,05%.

**Przykład 2**

Masywny szybkochłodzony stop nanokrystaliczny ma następujący skład atomowy  $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{B}_{20}$ , przy udziale nieuniknionych zanieczyszczeń wynoszącym 0,01%.

**Przykład 3**

Masywny szybkochłodzony stop nanokrystaliczny ma następujący skład atomowy  $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_2\text{Co}_6\text{Nb}_2\text{B}_{20}$ , przy udziale nieuniknionych zanieczyszczeń wynoszącym 0,09%.

**Przykład 4**

Masywny szybkochłodzony stop nanokrystaliczny ma następujący skład atomowy  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_8\text{Nb}_2\text{B}_{20}$ , przy udziale nieuniknionych zanieczyszczeń wynoszącym 0,07%.

Przedstawione wyniki dla badanych zakresów składu uzyskano z kilku pomiarów, stąd ich błąd jest nie większy niż 3%. Najważniejszym było odpowiednie zaprojektowanie parametrów procesu, przy czym ich właściwy dobór zapewnia stałe uzyskiwanie materiału o takich samych właściwościach (z akceptowalnym błędem do  $\pm 3\%$ ). Wprowadzenie dodatków stopowych wpływa na stabilizację struktury ale ich wpływ nie jest liniowy, co dobitnie wskazuje, że przedmiotowy materiał jest szczególnie i trudny do opisanego poprzez samą tylko symulację komputerową. Oznacza to, że tylko wykonanie kilku eksperymentów może doprowadzić do uzyskania wiarygodnych wyników, popartych rzetelnymi pomiarami.

W badanych stopach wprowadzano Co jako dodatek wpływający na zmianę struktury, przy czym jego zawartość wynosiła 2, 4, 6 lub 8% atomowych. Zwiększenie zawartości Co do wartości 6% wpływa na zwiększenie wartości nasycenia do 1,31 T (czyli o blisko 0,3 T więcej od wartości najniższej) i zmniejszenie wartości pola koercji do 95 A/m (z 4766 A/m). Najlepsze właściwości użytkowe z pośród badanych stopów wykazywał ten z 6% atomowym dodatkiem Co i zachowanym dodatkiem Zr na poziomie 2% atomowo.

Badane stopy wykonano z polikrystalicznych wlewków, które wytwarza się w próżniowym piecu łukowym, przy prądzie roboczym podczas przetapiania na poziomie 250 A, przy czym składniki stopu przetapia się w celu ich ujednorodnienia. Uzyskane wlewki o wadze 10 g oczyszczono mechanicznie oraz przy użyciu myjki ultradźwiękowej, po czym tak oczyszczone wlewki podzielono na mniejsze porcje służące do wytopu. Tak przygotowane porcje stopu umieszczono w tyglu kwarcowym podłączonym do butli wypełnionej argonem. Materiał stopiono przy użyciu prądów wirowych a następnie wciśnięto do formy z wydrążonym rdzeniem o kształcie płytki o wymiarach 10x10x0,5 mm, gdzie wymiar 0,5 mm stanowił jej grubość, przy czym ciekły stop był wciskany w formę przy użyciu ciśnienia argonu. Zestalenie stopu następowało w miedzianej, chłodzonej wodą formie. Cały proces prowadzono w komorze próżniowej przy ciśnieniu argonu wynoszącym 0,3 atmosfery. Tak uzyskane próbki płytkowe zostały poddane badaniom strukturalnym oraz właściwości magnetycznych, co oznacza, że nie dokonano na nich żadnych zabiegów wpływających na zmianę ich struktury.

Właściwości fizyczne próbek płytkowych dla stopów z przykładów wykonania przedstawiono w poniższej tabeli, przy czym stop  $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_8\text{Nb}_2\text{B}_{20}$  był stopem wzorcowym.

		$M_s$ [T]	$H_c$ [A/m]	$\alpha_{Fe}$	$\text{Fe}_2\text{B}$	$\text{Fe}_{23}\text{B}_6$
Wzorzec	$\text{Fe}_{70}\text{Zr}_8\text{Nb}_2\text{B}_{20}$	1,23	4766	+	+	-
Przykład I	$\text{Fe}_{70}\text{Zr}_6\text{Co}_2\text{Nb}_2\text{B}_{20}$	1,04	2611	+	+	-
Przykład II	$\text{Fe}_{70}\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{B}_{20}$	1,08	202	+	+	+
Przykład III	$\text{Fe}_{70}\text{Zr}_2\text{Co}_6\text{Nb}_2\text{B}_{20}$	1,31	95	-	+	+
Przykład IV	$\text{Fe}_{70}\text{Co}_8\text{Nb}_2\text{B}_{20}$	1,62	4293	+	-	-

Przykładowe obrazy dyfrakcyjne uzyskane metodą dyfrakcji rentgenowskiej przedstawiono na rysunku.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Masywny szybkochłodzony stop nanokrystaliczny, którego głównym składnikiem jest żelazo, **znamienny tym**, że ma następujący skład atomowy:  $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{8-x}\text{Co}_x\text{Nb}_2\text{B}_{20}$ , przy czym wartość  $x$  jest równa 2 albo 4 albo 6 albo 8, a dopuszczalna ilość zanieczyszczeń nie przekracza 0,09%.

Rysunek

