

## PREISKAVE MEHKOMAGNETNIH PRAHOV Z RAZLIČNIMI METODAMI

### MULTI-TECHNIQUE INVESTIGATIONS OF SOFT MAGNETIC POWDERS

**Matjaž Godec<sup>1</sup>, Djordje Mandrino<sup>1</sup>, Maja Remškar<sup>2</sup>, Monika Jenko<sup>1</sup>,  
Borivoj Šuštaršič<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija  
matjaz.godec@imt.si

*Prejem rokopisa - received: 2002-11-12; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-11-26*

Mehkomagnetni prahovi so sestavni del mehkomagnetnih kompozitnih materialov (SMC), ki se za nekatere aplikacije uporabljajo namesto elektroplöčevine ali feritov. Prahovi, ki smo jih preiskovali, so bili izdelani po postopku vodne atomizacije iz Fe z dodatki Si in B ter manjšimi dodatki drugih legirnih elementov. Dodatek Si in B vpliva na pravilno obliko prahu, tako da je ta približno krogelne oblike s povprečnim radijem 28 µm. Predhodne preiskave so že pokazale, da se na površju delca tvori oksidna izolacijska plast. Velikost delca, kemijska sestava, struktura, lastnosti izolacijske plasti in porazdelitev v epoksidni matrici vplivajo na elektromagnetne lastnosti SMC-materialov. Pri tej raziskavi smo z XPS, AES, XRD in TEM analizirali mehkomagnetne prahove zunaj epoksidne matrice, za vpliv porazdelitve delcev v matrici na lastnosti SMC-materiala pa je v teku posebna študija.

Ključne besede: mehkomagnetni prahovi, SMC, Fe-Si-B, XPS, AES, XRD, TEM

Soft magnetic powders are one of the components of the soft magnetic composites (SMCs) that are currently replacing electrical steel sheets or ferrites in some applications. The powders investigated in this study were manufactured with a standard water-atomisation technique using an alloy of Fe, with Si and B, and lower concentrations of other alloying elements. The addition of Si and B tends to make the powder particles of regular shape so that they are roughly spherical with an average radius of 28 µm. Previous studies have already demonstrated that a non-conductive oxide layer is formed at the surface of the particle. The size of the particles, their chemical composition, structure, properties of the non-conductive layer and the spatial distribution inside the epoxy matrix, they all influence the electromagnetic properties of the SMC materials. In this study, XPS, TEM and XRD were used to analyse soft magnetic powders without the matrix. A separate study to investigate the influence of the distribution of the particles inside the matrix on the properties of the SMC materials is in progress.

Key words: soft magnetic powders, SMC, Fe-Si-B, XPS, AES, XRD, TEM

## 1 UVOD

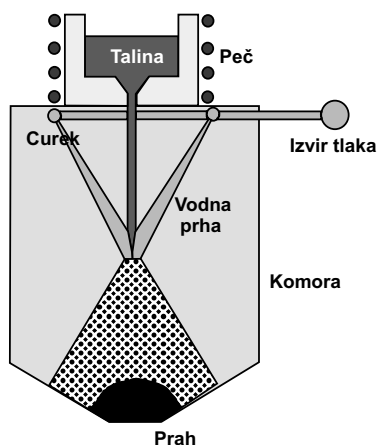
Mehkomagnetni materiali so tisti, ki postanejo magnetni ob relativno nizki poljski jakosti in se razmagnetijo, ko je le-ta odstranjena, ostane pa jim dokaj majhen zaostali magnetizem. Pomembni so predvsem v aplikacijah, ki zajemajo spremembo elektromagnetne indukcije, kot so tuljave, releji, motorji, generatorji, transformatorji, magnetni zaslони itd.<sup>1</sup> Pomembne lastnosti mehkomagnetnih materialov so velika permeabilnost, velika indukcija nasičenja, nizke histerezne izgube (ozka histerezna zanka) in nizke izgube zaradi vrtničastih tokov v primeru aplikacij v območju izmeničnih tokov. Najbolj znani predstavniki mehko magnetnih materialov so: čisto železo, nizko ogljično železo, silicijevo jeklo, železo-nikljeve zlitine, železo-kobaltove zlitine in feriti<sup>1,2</sup>. Poleg tega poznamo tudi amorfne mehkomagnetne materiale. Zelo znan predstavnik te skupine je FINEMET, zlitina na osnovi železa, silicija in bora<sup>3</sup>. Večina teh amorfnih zlitin doseže optimalne elektromagnetne lastnosti tedaj, ko ima nanokristalinično strukturo, kar pomeni, da je velikost kristalnih zrn do 100 nm. Nanokristalinični materiali tvorijo edinstveno skupino magnetnih materialov, pri katerih lahko mag-

netne lastnosti, kot so nizke izgube, velika permeabilnost in skoraj ničelna magnetostrikcija, kontroliramo s tem, da zmanjšamo velikost zrn na manj, kot je interakcijska izmenjalna dolžina. Večina vseh teh materialov je izdelanih v amornem stanju in šele z nadaljnjo toplotno obdelavo preidejo v nanokristalinično mikrostrukturno stanje, ki jim daje optimalne lastnosti. Poznamo pa še eno skupino mehkomagnetnih materialov, ki ji pravimo SMC (Soft Magnetic Composite) oziroma dielektromagnetiki<sup>4</sup>. To so stisnjeni mehkomagnetni prašni delci z epoksidnim vezivom oziroma kakšnim drugim tipom dielektrične matrice. V primeru da se ti materiali uporabljajo v območju srednjih oziroma visokih frekvenc, je treba zagotoviti dobro izolacijo vsakega posamičnega delca prahu, ker le tako ostanejo vrtničasti tokovi omejeni na posamezen prašni delec.

Z vodno atomizacijo smo izdelali zlitino podobne sestave, kot jo ima komercialna zlitina FINEMET, dodali pa smo ji še masni delež Ni 1,5 %. Mehkomagnetne prahove, velikosti manjše od 45 µm, smo analizirali z metodo rentgenske fotoelektronske spektroskopije - XPS, Augerjeve elektronske spektroskopije - AES, rentgenskega uklona - XRD in presevalne elektronske mikroskopije - TEM.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Prahove Fe-Si-B smo izdelali po postopku vodne atomizacije v pilotnem vodnem atomizerju David Mckee, tip D5/2. Shema je prikazana na **sliki 1**. Izdelali smo šaržo 10 kg, ki smo jo raztalili v indukcijski peči in jo na hitro ohladili z vodnimi šobami pod tlakom 20 MPa. Kemijska analiza prahu je bila naslednja: Fe 88,1 %, Si 6,84 %, B 3,14 %, Ni 1,45 %, Co, 0,025 % in Al 0,12 %. Velikostno porazdelitev smo določili z laserskim granulometrom in s sejalno analizo. Najfinejšo frakcijo ( $< 45 \mu\text{m}$ ) smo uporabili za izdelavo SMC-materiala. Prah smo reducirali v suhem vodiku in ga nato oksidirali v fosforni kislini ter tako dosegli optimalno izolacijo med posameznimi delci prahu. Nato smo prah stisnili s 6 % epoksidne smole in izdelali toroide iz SMC-materiala, pri katerih smo izmerili nekatere elektromagnetne lastnosti, opisane v prejšnji publikaciji <sup>5</sup>. Mikrostrukture vodno atomiziranih prahov in mikrostrukture prahov, dodatno žarjenih na zraku pri temperaturi (300, 400, 500, 600, 700, 800 in 900) °C 15 minut smo analizirali z optičnim mikroskopom tipa Microphot FXA (Nikon). Prah smo žarili z namenom določiti optimalno temperaturo za doseg nanokristaliničnega stanja. Prah, izdelan po postopku vodne atomizacije, smo reducirali pri temperaturi 500 °C v suhem vodiku. Žarjen in nežarjen prah smo preiskali z metodo XPS, pri tem pa smo uporabili VG Microlab 310-F. Vzorce za XPS-analizo smo pripravili tako, da smo prah vtisnili v čisti svinec in ga zelo previdno ter brez večje mehanske obremenitve zbrusili. Brušenje smo končali na SiC-papirju granulacije 4000. Tako nam je uspelo pripraviti prečne prereze prahu v svinčevi matrici. Delež prahu v vrhnji plasti Pb-matrice je bil okrog 30 %, kar je zadostovalo za XPS-analizo. Prahove, žarjene na zraku, smo uporabili tudi za rentgensko analizo, s katero smo spremljali kristalizacijo prahu. Uporabili smo Seeman-Bohlinovo konfiguracijo z Cu  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0,1540562 \text{ nm}$ ). Analiza v presevnem elektronskem mikroskopu zahteva zelo tanek vzorec, ki je preseven za elektrone, zato smo prah

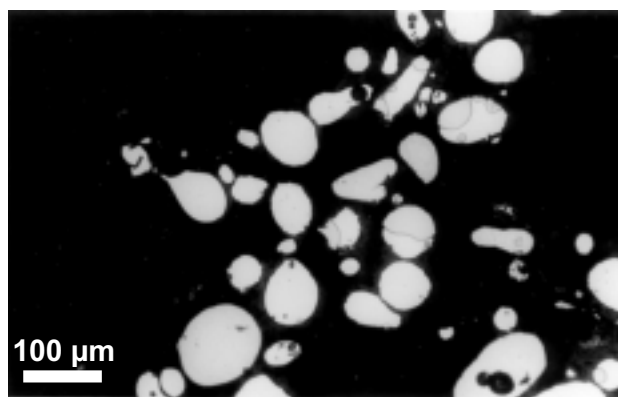


**Slika 1:** Shema naprave za vodno atomizacijo  
**Figure 1:** Scheme of water-atomisation device

zdrobili v CBN terilnici. Tako nam je uspelo pripraviti posamezne drobne delce, ki so bili presevani za elektrone. Za analizo smo uporabili mikroskop tipa JEOL JEM-2010F-TEM. Zdrobljen prah smo nasuli na amorfno ogljikovo folijo na bakreni mrežici.

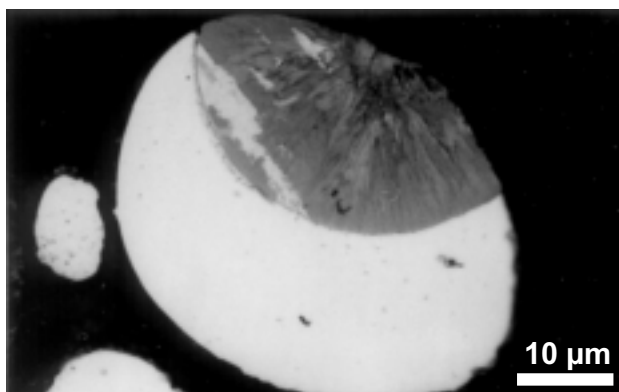
## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Železovi prašni delci, dobljeni z vodno atomizacijo, so po navadi nepravilnih oblik in imajo veliko površino proti volumnu. Legirna elementa Si in B pa močno zvečata površinsko energijo prašnih delcev, tako da je bil dobljen prah Fe-Si-B večinoma pravilnih okroglih oblik. Ker razmere v komori, v kateri poteka naglo ohlajanje taline z vodnim curkom, niso popolnoma enake (drobna frakcija lahko pride v stik z večjim prahom in tako je hitrost ohlajanja manjša), lahko pride do pojava združevanja dveh ali več delcev. Opazili pa smo tudi votle prašne delce. Na metalografskem obrusu (**slika 2**) večina prašnih delcev pri jedkanju z 2 odstotnim nitalom ostane nespremenjena, ker so v amornem stanju, kar je bilo tudi potrjeno z XRD- in TEM-analizo. Majhen del prašnih delcev pa se jedka in obarva, nekaj pa je tudi takih, ki imajo del prahu že popolnoma rekristaliziran, dugi del pa je amorfni. Tak je prašni delec, prikazan na **sliki 3**. V tem primeru se je med hitro ohladitvijo tak delec najverjetneje dotaknil večjega in tako je na strani, kjer se je dotikal, prišlo do kristalizacije. V prid tej domnevi je tudi dejstvo, da so kristalizirana področja vedno na površini prahu. Ugotovili smo tudi, da je najfinejša frakcija pod  $45 \mu\text{m}$  večinoma amorfna, medtem ko je večja frakcija npr. med  $250 \mu\text{m}$  in  $1000 \mu\text{m}$  že popolnoma kristalinična. Na **sliki 4a** je prikazana mikrostruktura manjše frakcije, na **sliki 4b** pa večje frakcije prahu. Prah, prikazan na obeh slikah, je bil žarjen pri temperaturi 300 °C 15 minut na zraku. Pri manjši frakciji je prah še večinoma amorfni, medtem ko je večji prah popolnoma kristaliničen. Na **sliki 5** je prikazana mikrostruktura prahu, žarjenega pri različnih temperaturah. Prah po vodni atomizaciji je amorfni,



**Slika 2:** Prečni preizkus prahu Fe-Si-B posnet s svetlobnim mikroskopom. Vzorec jedkan z 2-odstotnim nitalom

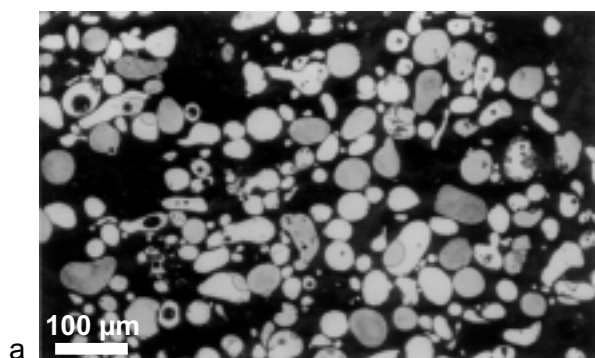
**Figure 2:** OM image of cross-section of Fe-Si-B powders. Etched with 2 % nital



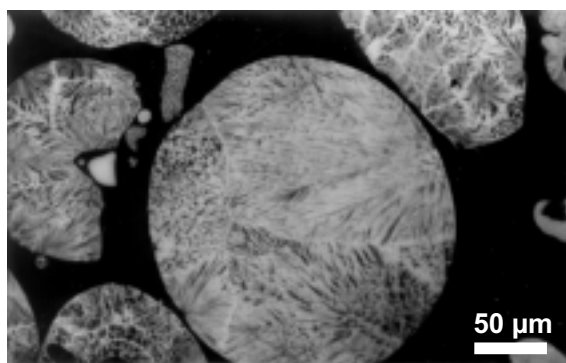
**Slika 3:** Amorfen vodno atomiziran delec Fe-Si-B s kristaliziranim področjem, ki se je začel na površini.

**Figure 3:** Amorphous as-water-atomised Fe-Si-B particle with the crystallization beginning from the surface

žarjen na 500 °C že kaže drobno kristalinično strukturo. Žarjenje pri temperaturi 600 °C še ne povzroči nastanka več-fazne strukture, pri temperaturi 700 °C pa je prisotna trdna raztopina  $\alpha$ -(Fe, Si, Ni) in faza  $M_2B$ , v kateri poleg železa substitucijska mesta v trdni raztopini zamenjujejo še atomi Ni. V ravnotežnem stanju pri sobni



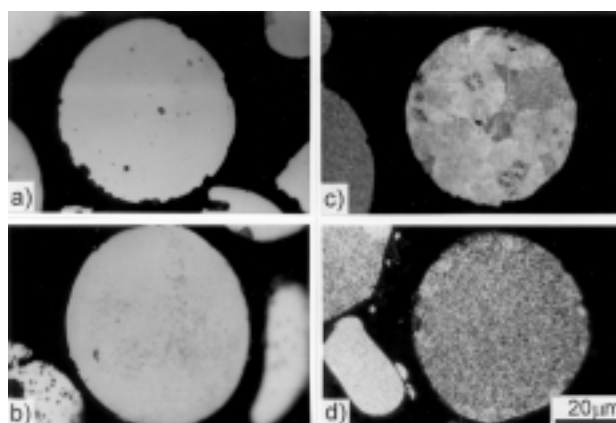
a



b

**Slika 4:** (a) Prah Fe-Si-B velikosti pod 45  $\mu\text{m}$ , žarjen pri temperaturi 300 °C na zraku 15 minut. Vzorec jedkan z 2 odstotnim nitalom. (b) Prah Fe-Si-B velikosti med 250 in 1000  $\mu\text{m}$ , žarjen na temperaturi 300 °C na zraku 15 minut. Vzorec jedkan z 2-odstotnim nitalom.

**Figure 4:** (a) Fe-Si-B powder of size below 45  $\mu\text{m}$ , annealed at 300 °C in air for 15 minutes. Etched with 2 % nital. (b) Fe-Si-B powder of size between 250 and 1000  $\mu\text{m}$ , annealed at 300 °C in air for 15 minutes. Etched with 2 % nital

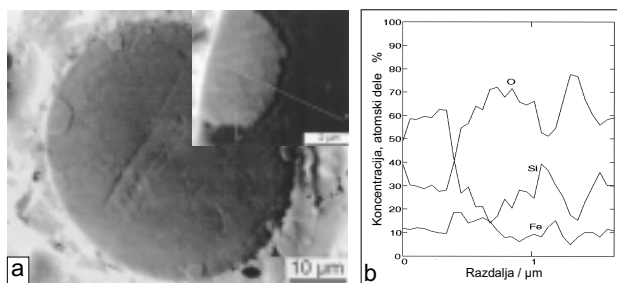


**Slika 5:** Mikrostruktura prahu Fe-Si-B (a) po vodni atomizaciji in žarjenju 15 minut na zraku pri temperaturi (b) 500 °C, (c) 600 °C in (d) 700 °C

**Figure 5:** Microstructure of Fe-Si-B powder in (a) as-atomised state and annealed for 15 minutes in air at (b) 500 °C, (c) 600 °C in (d) 700 °C

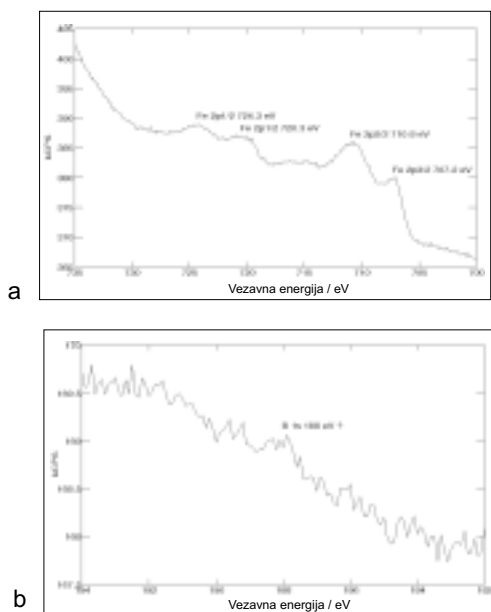
temperaturi ima taka zlitina naslednjo sestavo <sup>6</sup>: AlNi (B2) 0,42 %, BCC (A2) 63,71 %,  $M_2B$  (tetragonalna) 35,45 %,  $Ni_3B$  0,32 % in SiC 0,08 %.

Na **sliki 6 (a)** je prikazan amorfen prašni delec, ki ima drobna kristalinična področja na površini. Preko enega takega kristaliničnega področja je bila narejena linijska AES-analiza z namenom ugotoviti porazdelitev elementov vzdolž te linije, prikazane na SEM-posnetku na sliki 6 (a). Najprej smo naredili spekter na nejedkani površini (ionsko jedkanje z  $Ar^+$ ), nato pa smo površino očistili z večkratnim jedkanjem. Koncentracija Fe je bolj ali manj enaka. Sprememba Si in O je znatna in odvisna ena od druge, vendar ni v nobeni povezavi z kristalno ali amorfno fazo. Najverjetneje gre za vpliv ionskega jedkanja glede na topografijo. O-signal v AES-spektru je pri energiji 508 eV in najverjetneje pripada  $SiO_2$ . Si je imel signal pri energiji 1613 eV, kar je posledica mešanice čistega Si in silicija v oksidnem stanju. Narejenih je bilo več linijskih meritev na takih mestih in eden od koncentracijskih profilov je podan na **sliki 6 (b)**.



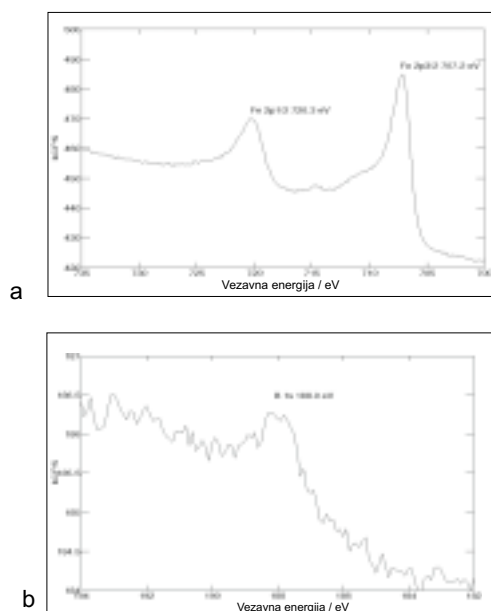
**Slika 6:** (a) SEM-posnetek amorfnega prašnega delca z drobnimi kristaliničnimi področji. Preko enega takega področja je bila narejena linijska AES-analiza (L1), prikazana na sliki (b)

**Figure 6:** (a) SEM image of amorphous powder particle with small crystalline areas. AES line scan (L2) was performed over such an area as shown in figure (b)



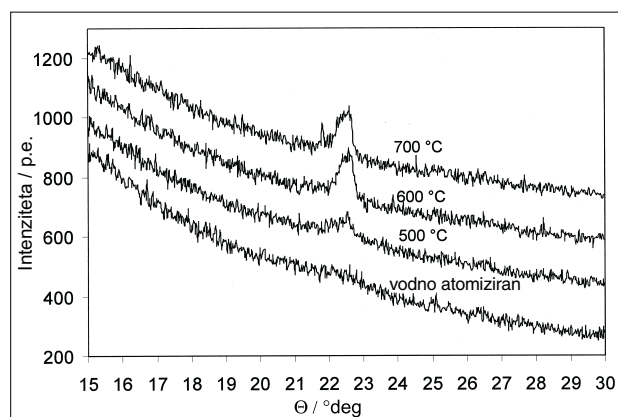
**Slika 7:** (a) XPS-spekter nežarjenega prahu ima šibke vrhove Fe 2p<sub>3/2</sub> in Fe 2p<sub>1/2</sub> pri vezavnih energijah 710,8 eV in 724,3 eV, ki pripadata železovemu oksidu, in Fe 2p<sub>3/2</sub> in Fe 2p<sub>1/2</sub> pri vezavnih energijah 707,2 eV in 720,3 eV, ki pripada boridu oziroma α-Fe. (b) Signal za B 1s pri vezavni energiji 188 eV je komaj zaznaven.

**Figure 7:** (a) XPS spectrum of non-annealed powder has weak Fe 2p<sub>3/2</sub> and Fe 2p<sub>1/2</sub> peaks at bonding energies of 710.8 eV and 724.3 eV, correlated to iron oxide, and Fe 2p<sub>3/2</sub> and Fe 2p<sub>1/2</sub> at binding energies 707.2 eV in 720.3 eV, correlated to boride and α-Fe, respectively. (b) The signal for B 1s at binding energy 188 eV is hardly detectable.



**Slika 8:** (a) XPS-spekter žarjenega prahu ima dva močna vrhova Fe 2p<sub>3/2</sub> in Fe 2p<sub>1/2</sub> pri vezavnih energijah 707,2 eV in 720,3 eV, ki pripadata boridu oziroma α-Fe. (b) Tudi signal B 1s pri vezavni energiji 188 eV je veliko močnejši kot pri nežarjenem vzorcu.

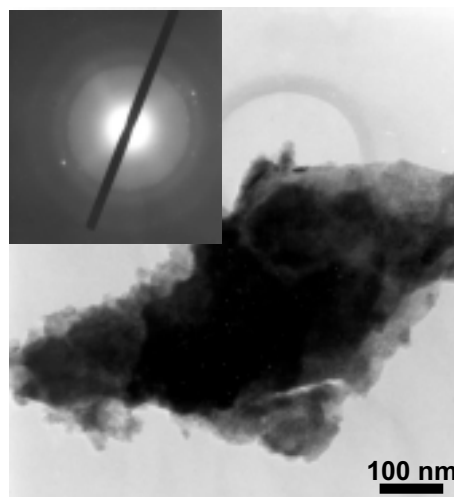
**Figure 8:** (a) XPS spectrum of annealed powder has two strong 2p<sub>3/2</sub> and Fe 2p<sub>1/2</sub> peaks at binding energies 707.2 eV and 720.3 eV, correlated to boride and α-Fe, respectively. (b) The signal for B 1s at binding energy 188 eV is much stronger compared to the non-annealed sample.



**Slika 9:** Rentgenska uklonska slika vodno atomiziranega prahu in prahu žarjenega 15 minut na zraku pri temperaturi 500 °C, 600 °C in 700 °C

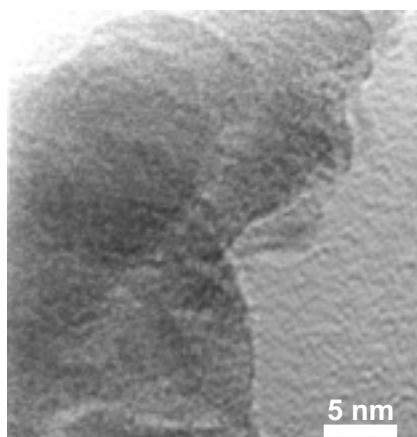
**Figure 9:** X-ray diffractograms of as-water-atomised powder particles and particles annealed 15 minutes in air at 500 °C, 600 °C and 700 °C

Z XPS-analizo smo preiskali vodno atomiziran Fe-Si-B prah in enak prah, ki je bil še dodatno žarjen v reduktivni atmosferi vodika pri temperaturi 500 °C. XPS-spekter nežarjenega prahu ima šibke vrhove Fe 2p<sub>3/2</sub> in Fe 2p<sub>1/2</sub> pri vezavnih energijah 710,8 eV in 724,3 eV, ki pripadata železovemu oksidu in Fe 2p<sub>3/2</sub> in Fe 2p<sub>1/2</sub> pri vezavnih energijah 707,2 eV in 720,3 eV, ki pripada boridu oziroma α-Fe (slika 7a). Signal za B 1s pri vezavni energiji 188 eV je komaj zaznaven (slika 7b). Vodno atomiziran prah je amorfen. Žarjen prah pa ima dva močna vrhova Fe 2p<sub>3/2</sub> in Fe 2p<sub>1/2</sub> pri vezavnih energijah 707,2 eV in 720,3 eV, ki pripadata boridu oziroma α-Fe (slika 8a). Tudi signal B 1s pri vezavni



**Slika 10:** Del zrdobljenega prašnega delca Fe-Si-B, posnetega s presevnim elektronskim mikroskopom. V levem zgornjem kotu je prikazana uklonska slika amornega prahu Fe-Si-B. Svetle pike v difuznih obročih kažejo na drobna področja z kristalno strukturo.

**Figure 10:** TEM micrograph of crumbled Fe-Si-B powder particle. Diffraction pattern in left-hand top corner of amorphous Fe-Si-B powder particle is shown. White spots in diffusion ring belong to small crystalline area in powder particle.



**Slika 11:** Amorfno področje prahu Fe-Si-B (HRTEM). Svetlo področje na desni strani je amorfna ogljikova plast na bakreni mrežici.  
**Figure 11:** HRTEM micrograph of amorphous powder area. Bright area on right-hand side is amorphous carbon layer deposited on copper grid.

energiji 188 eV je veliko močnejši kot pri nežarjenem vzorcu (**slika 8b**). Ta temperatura žarjenja je že povzročila nastanek kristalinične mikrostrukture.

XRD-analiza vodno atomiziranega prahu in žarjenega prahu nazorno prikazuje prehod iz amorfnega v kristalno stanje. Pri 500 °C se pojavi prehod v kristalno stanje, medtem ko ima prah, žarjen pri temperaturi 700 °C, že popolnoma kristalno strukturo (**slika 9**). Karakteristični vrh se je pojavil pri kotu theta 22,54°, ki pripada medmrežni razdalji  $d$  0,2015 nm. Ta vrednost je značilna za  $d_{110} \propto Fe$ .

Prah Fe-Si-B smo preiskali tudi v presevnem elektronskem mikroskopu. Na **sliki 10** je prikazan del zdrobljenega prahu, ki je bil na enem robu dovolj tanek za TEM-analizo. Uklon na tem mestu je amorfen. V obročih na uklonu so vidne posamezni refleksi, ki pripadajo kristalni strukturi. V amorfni strukturi obstajajo drobna področja, ki imajo že kristalno strukturo, vendar se to pojavlja le na posameznih mestih. Na **sliki 11** je prikazano popolnoma amorfno področje, posneto pri povečavi preko  $10^6$ . Na posameznih mestih smo našli tudi nekaj področji s semiamorfno strukturo, kjer so vidna manjša kristalinična področja pod 5 nm.

#### 4 SKLEPI

Po postopku vodne atomizacije smo izdelali prah Fe-Si-B, ki smo ga nato stisnili s 6 % epoksidne smole in dobili SMC-material. Ta mehkomagnetni material se lahko uporablja za različne mehkomagnetne aplikacije. V primeru uporabe na področju srednjih oziroma visokih frekvenc pa je treba vsak prašni delec še dodatno izolirati. To smo storili z redukcijo površine v suhem vodiku in nadaljnjo oksidacijo prahu v fosforni kislini.

Analiza prahu z različnimi analiznimi tehnikami, kot so optična mikroskopija, vrstična elektronska mikroskopija, rentgenski uklon, Augerjeva elektronska spektroskopija, rentgenska fotoelektronska spektroskopija in presečna elektronska mikroskopija, smo ugotovili, da je prah po postopku vodne atomizacije amorfen. Majhen delež prahu ima že kristalinično strukturo, nekaj več pa je takega, ki ima samo del prahu, in to le na površini, v kristalnem stanju.

Nadaljnje raziskave na osnovi presečne elektronske mikroskopije bodo pokazale, katera je optimalna temperatura žarjenja prahu za doseganje nanokristalinične mikrostrukture, ki ima tudi optimalne elektromagnetne lastnosti. Za pripravo dobre izolacijske plasti na površini je treba prah pred stiskanjem še dodatno izolirati. Optimalne lastnosti smo dosegli z žarjenjem pri temperaturi 500 °C v času 30 minut. Rezultati dosedanjih raziskav kažejo, da ravno ta temperatura povzroči nastanek homogene nanokristalinične strukture.

#### 5 REFERENCES

- <sup>1</sup> ASM Handbook, Formerly Tenth Edition, Metals Handbook, Volume 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials; Prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee, 1990 ASM International
- <sup>2</sup> R. Boll, H. Warlimont, IEEE Transactions on Magnetics, 17 (1981) 6, 3053-3058
- <sup>3</sup> Y. Yohizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, J. Appl. Phys. 64 (1988), 6044-6046
- <sup>4</sup> Ö. Krogen, A. G. Jack, Powder Metallurgy World Congress 2000, Kyoto, Japan, Nov. 2000
- <sup>5</sup> M. Godec, Dj. Mandrino, B. Šuštaršič and M. Jenko, Surf. Interface Anal. 34 (2002), 346-351
- <sup>6</sup> Thermo-calc, Thermo Calc Software (TCW) for calculation the thermodynamic data, Stockholm Technology Park, Björnåsvägen 21, SE-113 47 Stockholm, Švedska
- <sup>7</sup> JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1982