

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta elektrotechniky a informatiky

Fyzikálny ústav Slovenskej akadémie vied



Ing. Irena Janotová

Autoreferát dizertačnej práce

**VZNIK NANOŠTRUKTÚR A FYZIKÁLNE VLASTNOSTI
METASTABILNÝCH SYSTÉMOV BOHATÝCH NA Fe**

na získanie akademického titulu doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe:

Fyzikálne inžinierstvo

v študijnom odbore:

5.2.48 Fyzikálne inžinierstvo

Bratislava, 2013

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na **Fyzikálnom ústave Slovenskej akadémie vied v Bratislave.**

Predkladateľ: Ing. Irena Janotová
Fyzikálny ústav SAV,
Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava

Školiteľ: Ing. Peter Švec, DrSc.
Fyzikálny ústav SAV,
Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava

Oponenti: **Prof. Ing. Marcel Miglierini, DrSc.**
Fakulta elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Doc. RNDr. Edmund Dobročka, CSc.
Elektrotechnický ústav SAV
Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný dňa:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa:.....o.....hodine
v miestnosti v Bratislave pred komisiou pre
obhajoby dizertačných prác v odbore doktorandského štúdia **5.2.48 Fyzikálne
inžinierstvo** vymenovanou predsedom odborovej komisie.

Predseda spoločnej odborovej komisie: Prof. Ing. Jozef Sitek, DrSc.
FEI STU, Bratislava

.....
prof. Ing. Julius Cirák, CSc.
Garant

ABSTRAKT

Cieľom dizertácie je štúdium štruktúry kovových skiel, pripravených pomocou technológie rovinného liatia vo forme amorfných pásov o šírke 6mm a hrúbke okolo 20 μ m. V prvej časti sú zosumarizované definície, dnešná úroveň poznania, teoretický prehľad problematiky amorfných materiálov zameraný na ich prípravu a štruktúrne závislé fyzikálne vlastnosti. Skúmané magneticky mäkké materiály majú veľmi zaujímavé charakteristiky pre nové hranice možností kreácie a transformácie materiálov kvôli svojim fyzikálnym vlastnostiam, ako sú napríklad vysoké magnetické sýtenie, či nízka koercivita. Preto vlastný výskum sleduje transformácie v amorfných systémoch na báze Fe-B-P, vplyv variácie 3; 4 a 5 at.% P ako aj prídavku Cu a Co do systému na štruktúru a vlastnosti. Transformácie boli detekované pomocou rezistometrie, diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (DSC) a termogravimetrie (TGA). Pozornosť je venovaná hlavne primárnej kryštalizácii a predovšetkým vzniku jemnozrnných feromagnetických fáz z amorfnej matrice. Mikroštruktúra materiálu dosiahnutá riadenou kryštalizáciou bola skúmaná pomocou metód TEM (HREM) a XRD. Magnetické vlastnosti, ktoré sú závislé od stavu štruktúry, boli určované z hysterézných závislostí. Mechanické vlastnosti boli charakterizované pomocou relatívneho napätia pri zlome.

Kľúčové slová: Kovové sklá, technológia rovinného liatia, magneticky mäkké materiály, amorfné materiály, železo-bórové zliatiny, nanokryštalické štruktúry.

ABSTRACT

The aim of the dissertation thesis is to study structure of metallic glasses, prepared by planar flow casting technology in the form of amorphous ribbons with a width of 6mm and thickness of about 20 μ m. In the first part, there are summarized definitions, state of knowledge and theoretical overview of different aspects of amorphous materials, focused on their preparation and structure related bounded physical properties. Soft magnetic materials have very attractive features for materials formation and transformations and open new frontiers for enhancement of physical properties such as high magnetic saturation or low coercivity. That is why the presented research investigated transformations in amorphous systems based on Fe-B-P, structural effects of various additions such as 3; 4 and 5 at.% P and Cu and Co additions to the system and related changes of properties. Transformations were studied by the methods of resistometry, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA) with special attention focused on the primary crystallisation and above all on the formation of fine-grained ferromagnetic phases from the amorphous matrix. Material microstructure achieved by controlled crystallization was investigated by TEM (HREM) and XRD methods. Magnetic behavior, which is dependent of the state on structure, was determined from hysteresis loops. Mechanical properties were characterized by relative stress at break.

Keywords: Metallic glasses, planar flow casting, soft magnetic materials, amorphous materials, iron-boron alloys, nanocrystalline structure.

1. METASTABILNÉ SYSTÉMY

Nanomateriály a nanotechnológie sú jedným z najrýchlejšie sa rozvíjajúcich oborov pre výskum aj použitie v praxi. Dajú sa využiť napríklad v biológii, medicíne, chémii, biochémií a chirurgii vďaka ich korózii-vzdornosti, v silnoprúdovej elektrotechnike, v zariadeniach využívajúcich magneticky mäkké materiály ako napríklad transformátoroch, indukčných zariadeniach a rotačných strojoch, na výrobu magnetofónových hláv, magnetického tienenia, snímačov ohybu konštrukcií alebo ako konštrukčné materiály a iné. Výhody nanokryštalických zliatin spočívajú v ich chemickej a štruktúrnej variabilite na nanometrovej škále, ktorá je zodpovedná za ich optimálne magnetické, mechanické a chemické vlastnosti [1-7]. V súčasnom výskume sa kladie dôraz hlavne na vysokú indukciu kombinovanú s vysokou permeabilitou, pre magnetické materiály schopné pracovať pri zvýšených teplotách, tiež na ich mechanické vlastnosti [8].

O amorfné tuhé materiály (kovové sklá) je veľký záujem fyzikov a materiálových inžinierov, lebo predstavujú široké pole otvorené pre chemické kompozície a štruktúrne inžinierstvo neusporiadaných systémov. Termín amorfné materiály opisuje pevné látky bez usporiadania atómov na dlhú vzdialenosť. Amorfné látky vykazujú plnú neusporiadanosť. Materiály sa do takéhoto neusporiadaného stavu (pri nízkych- izbových teplotách) dostávajú tavením, kde tavenina tuhne na amorfnú pevnú látku použitím vhodného fyzikálneho procesu, ako je rýchle chladenie [9]. Nanomateriály môžu vzniknúť, podobne ako klasické kovové sklá, rýchlym ochladením taveniny, kde typická rýchlosť ochladzovania je až 10^6 K/s. Proces tuhnutia musí prebehnúť veľmi rýchlo, aby sa podľa potreby zabránilo kryštalizácii. V týchto rýchlo chladených nanomateriáloch buď s pôvodne úplne amorfnou štruktúrou, je potrebné vyrobiť vhodnú štruktúru tepelným spracovaním (žiháním), alebo, ak už obsahujú nanokryštalickú fázu v amorfnej matici, túto vhodným žiháním dokryštalizovať [10-12]. Feromagnetikum ako nositeľ magnetického momentu zabezpečuje magneticky mäkké vlastnosti a je snaha maximalizovať jeho obsah v zliatine (býva 80 at.%). Metaloid podporuje sklenie systému a vytvorenie amorfného prekurzora, vzácne kovy sú pridávané ako nukleačné činidlo napomáhajúce nanokryštalizácii feromagnetikkej fázy (obsah Cu obvykle ovplyvňuje nukleáciu klastrov a nanokryštalizáciu Fe zrn). Obyčajne sa obsah metaloidov pohybuje od 15 do 25 at.% [8,13,14]. Amorfné zliatiny s vhodným chemickým zložením (v eutektickej oblasti), skryštalizované pri teplotách nad teplotou primárnej kryštalizácie ale nižších ako sekundárnej, majú zvyčajne štruktúru v tvare nanozrn umiestnených v amorfnej medzikryštalickej fáze obohatenej metaloidom. Parametre tejto kryštalizácie môžu byť optimalizované tak, aby vznikli častice feromagnetikkej fázy (napr. α -Fe, α -FeCo) s rozmerom do 50nm. Materiály sa líšia hlavne vlastnosťami, danými touto primárnou kryštalickou fázou (napr. T_c). V sekundárnej kryštalizácii transformuje na metaloid bohatá fáza. Spomalenie nanokryštalizácie sa dá doceliť legovaním prechodovým prvkom, ktorý zohráva úlohu difúznej bariéry pre ďalší rast zrn. Potlačenie transformácie je prisudzované skorému prechodovému prvku, ktorý prispôsobuje difúziu rastu častíc. Dodatky Cu podporujú nukleáciu v primárnej kryštalizácii, skoré prechodové prvky brzdia

rast zrn zvýšením aktivačnej energie difúzie, čím posúvajú začiatok kryštalizácie k vyšším teplotám [15,16].

Prídavok P do systému Fe-B zlepšuje stabilitu tohto systému z dôvodu silnejších väzieb medzi Fe-P ako medzi Fe-B. Pridaním P do systému sa spolu s lepšou stabilitou očakávalo aj zlepšenie fyzikálnych vlastností, ktoré bolo dokázané v práci [17] kde bol študovaný prídavok (3-4) at.% P a Cu do 1 at.%. V tejto kombinácii prvkov dokázali v materiáli vybudovať štruktúru, ktorá má nižšiu H_c , a λ_s a vyššiu B_s (1,9T) [17-20]. Hlavnou zložkou väčšiny magneticky mäkkých zliatin je jeden alebo viac feromagnetických prvkov (Fe, Co, Ni). Tieto prispievajú ku kontrole kryštalickej štruktúry, podporujú vysokú permeabilitu, nízku koerčitívnu silu a nízke hysterézne straty. Zlepšenie magneticky mäkkých vlastností bolo v zliatinách Fe-M-B dosiahnuté pridaním malého množstva legujúcich prvkov. Pridaním Co, sa výrazne zlepšila B_s a tiež sa rozšíril rozsah žihacích teplôt. Bola docielená lepšia magnetizácia a vyššia T_c amorfnej fázy zlepšením väzieb medzi bcc- Fe časticami [21-23]. Prídávaním Cu do systému nastávajú zmeny rozmerov a distribúcie nanozrn v amorfnej matici (ako bolo dokázané v práci [24]), čo je spôsobené heterogénnou nukleáciou v oblasti amorfnej matrice bohatej na Cu. Vytvárajú sa nanoštruktúry s veľmi jemnou nanokryštalickou štruktúrou [22,23,25].

Zliatiny bohaté na Fe majú zvyčajne menšie indukcie B_s a nižšie Curieho teploty ako Fe-Co zliatiny a na Co bohaté zliatiny, ktoré majú menšiu B_s ale vyššie T_c . Prídávanie Co do systému zlepšuje magnetické správanie pri vyšších teplotách [16,21, 26].

2. CIELE PRÁCE

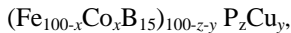
Magneticky mäkké metastabilné systémy bohaté na Fe sú zaujímavé hlavne pre ich štruktúrne správanie, fyzikálne, chemické a mechanické vlastnosti, z ktorých sú niektoré v tejto práci popísané podrobnejšie. Tieto vlastnosti sú dané hlavne chemickým a fázovým zložením, stavom štruktúry, na ktorý vplyva tepelné spracovanie a iné parametre. Vďaka týmto vlastnostiam nachádzajú široké uplatnenie v rôznych oblastiach.

Cieľom tejto práce je príprava a štúdium vlastností vybraných amorfných a nanokryštalických kovových systémov bohatých na feromagnetické prvky a tiež analýza štruktúry a vlastností fáz vzniknutých pri vybraných teplotách. Práca je rovnako zameraná aj na vplyv obsahu prvkov zjemňujúcich kryštalické zrno, najmä Cu (0; 1 at.%) a P (3; 4; 5 at.%) na štruktúru v zliatinách, vplyv parametrov žihania na tieto štruktúry a štúdium ich termodynamiky a kinetiky teplotne aktivovaného procesu stupňovitej kryštalizácie, ktorej produktom sú ultrajemné nanozrná a ich rast. Jedným z ďalších cieľov je tiež štúdium fázového zloženia tepelne upravených vzoriek pomocou XRD a prostredníctvom TEM, aby sme získali prehľad o vplyvoch parametrov tepelného spracovania a legúr na morfológiu a fázové zloženie štruktúry. Porovnaním výsledkov dostaneme celkový obraz o fázovom vývoji a tiež informácie o energetických stavoch, ktorými systém počas transformácií prechádza.

Merania magnetických vlastností (hysterézne slučky, meranie magnetizácie a magnetostrikcia) a tiež skúšky mechanických vlastností (skúška lomu ohybom) podajú priame prepojenie k využitiu týchto materiálov v praxi.

Hlavným cieľom je nájdanie vhodného stabilného systému s čo najvyšším obsahom feromagnetika a vhodnou kombináciou ďalších prvkov (sklotvorných elementov) tak, aby systém vykazoval aj pri jednoduchom chemickom zložení požadované magnetické vlastnosti ako napr. vysoké magnetické sytenie, malú koercitívnu silu a vysokú permeabilitu.

Táto práca je venovaná štúdiu systémov na báze Fe-B a Fe-Co-B, s chemickým zložením daným predpisom:



kde $x = 0; 21$ s malým prídavkom: Cu ($y = 0; 1$ at. %) a P ($z = 0; 3; 4; 5$). Systémy, kde $z = 0$ boli podrobne popísané v práci [24].

3. PRÍPRAVA EXPERIMENTÁLNYCH VZORIEK

Vzorky boli pripravené rýchlym chladením vo forme amorfných kovových pásovk technológiou PFC („Planar Flow Casting“) na FÚ-SAV v Bratislave. Z predpripravených komponentov: $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{60}\text{P}_{40}$, Fe, Co, Cu (o čistote 99,9%) sa prepočítali a namiešali jednotlivé chemické zloženia, ktoré sa následne indukčne tavili do formy ingotu v kremíkovej ampule. Vzorku s chemickým zložením $(\text{Fe}_{85}\text{B}_{15})_{94}\text{P}_5\text{Cu}_1$ sme kvôli jej vysokej reaktivite pripravili úspešne rovnakou metódou v ochrannej atmosfére Ar na zariadení umiestnenom vo vákuovej komore. Chemické zloženie bolo overené pomocou spektroskopie indukčne viazanou plazmou. Ďalším krokom bolo ťahanie amorfnej kovovej pásky na rotujúcom Cu valci. Výsledný produkt ťahania je amorfná kovová páska o šírke 6mm. Amorfná štruktúra bola dosiahnutá liatím na Cu valec rotujúci vysokou konštantnou rýchlosťou otáčania (1100 otáčok/min, rýchlosť ťahania 28m/s).

4. ŠTÚDIUM VLASTNOSTÍ PRIPRAVENÝCH VZORIEK

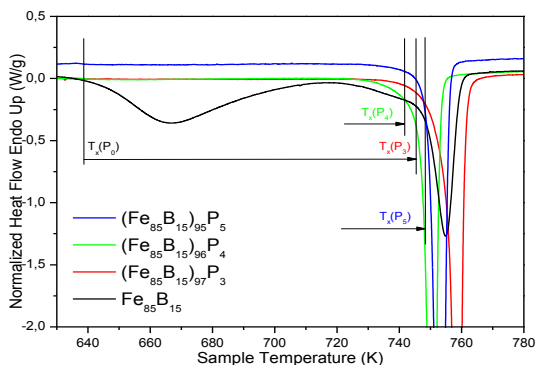
Amorfné kovové pásky pripravené pomocou technológie RQ boli podrobnejšie študované celým radom experimentálnych metód. Metódy priame umožňujú sledovať bezprostredne stav, v ktorom sa vzorka nachádza (TEM, HREM, XRD) a metódy nepriame poskytujú informáciu o danom materiáli prostredníctvom sledovania vhodnej štruktúrnej závislej fyzikálnej veličiny v teplote a čase (DSC, TGA, R_T/R_{T_0}). Termodynamika vlastností a kinetika transformácií (napr. kryštalizácia), môžu byť sledované pomocou metód termickej analýzy (DSC, DTA), pre tento účel možno využiť aj termogravimetriu (TGA) v externom slabom magnetickom poli alebo aj zmenu elektrického odporu s teplotou (R_T/R_{T_0}). Týmito metodikami vieme určiť aj teploty jednotlivých transformácií, tieto údaje ďalej použiť napríklad pri priamom sledovaní mikroštruktúry a jej morfológie (TEM) alebo fázového

zloženia (XRD), kde vzorky izotermicky žihame po istú určenú dobu pri danej, pre nás z hľadiska štruktúry význačnej teplote, kde sledujeme transformáciu fáz. Magnetické vlastnosti ako B-H slučky a magnetizácia boli merané pomocou vibračného magnetometra (VSM). Stanovené boli tiež hodnoty magnetostrikcie v nasýtení. Krehkosť pripravených systémov bola študovaná pomocou relatívneho napätia pri zlome. Porovnaním nameraných údajov, dostávame dobrý prehľad o konkrétnom systéme a jeho vlastnostiach, tak isto vieme porovnaním systémov dobre posúdiť vplyv jednotlivých prvkov na tieto vlastnosti a aj na termodynamiku ich transformácií.

5. VÝSLEDKY DIZERTAČNEJ PRÁCE

5.1 Použitie termickej analýzy pre účel definovania transformácie metastabilného systému

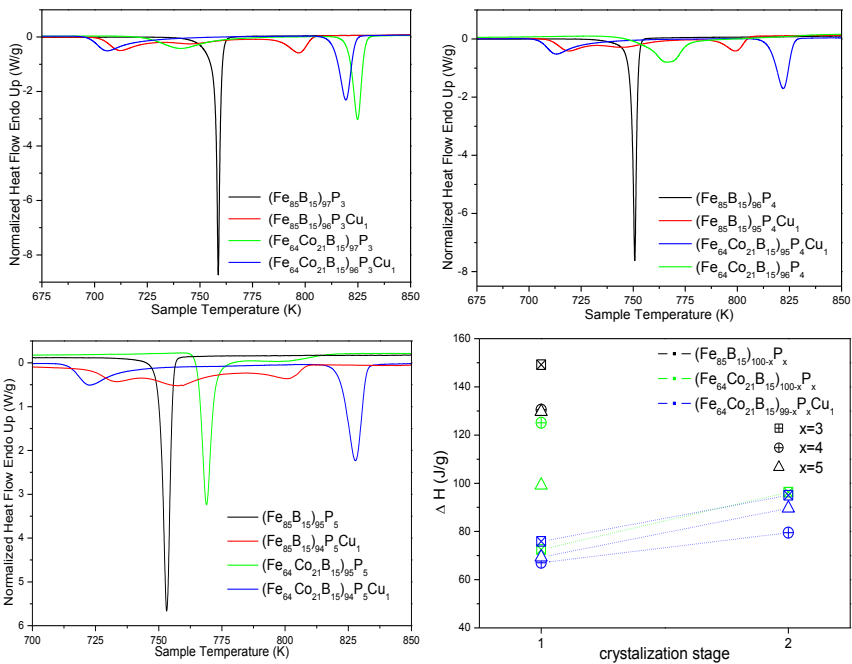
Systémy bez obsahu P kryštalizujú klasickým dvojstupňovým spôsobom [24]. Merania ukázali, že ak do Fe-B chemickej kompozície pridáme P, mení sa tvar a povaha kryštalizácie na polymorfnú (obr. 1). Vypovedá o tom tvar transformačných kriviek na obr. 1, kde hodnoty teplôt začiatkov kryštalizácií T_x ležia v oblasti 750K. Zvýšením



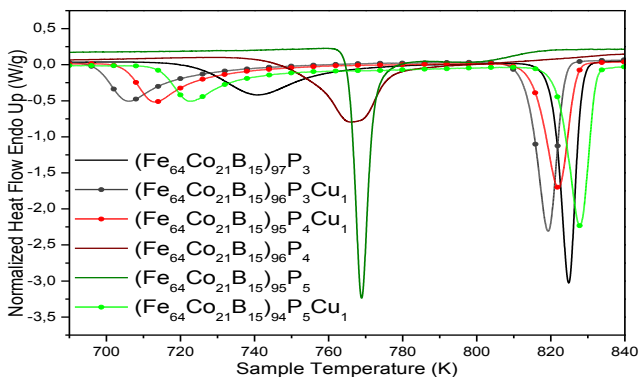
Obrázok 1 DSC meranie pre systémy Fe-B-P s obsahom 0, 3, 4 a 5 at. % P.

obsahu P (z 3 na 4 až 5 at. %) v binárnom systéme sa posúva začiatok polymorfnej kryštalizácie, k nižšej teplote (cca o 8K), ale T_c sa týmto prídavkom zvýši s každým ďalším 1 at. % skoro o 10K (obr. 5 vľavo). Vplyv prídavku 3 at.% P do systému Fe-B-(Cu) na posun T_c a T_x je zobrazený na obrázku 6 vpravo. Kryštalizačné entalpie týchto pseudo-polymorfných premien sú relatívne vysoké (129-149 J/g), s rastúcim podielom P tieto ale klesajú (obr. obr. 2 vpravo dole). Ak do týchto systémov pridáme 1 at % Cu, odrazí sa to na celkovej kinetike systému, transformácia sa stáva trojstupňová (jednotlivé stupne na obr. 2 - červené línie, sa prelínajú) v rozsahu teplôt T_x 703-787K (3 at.% P), 709-785K (4 at.% P) a 720- 787K (5 at.%P). Tvar kriviek a kryštalizačné entalpie sa medzi sebou líšia len málo.

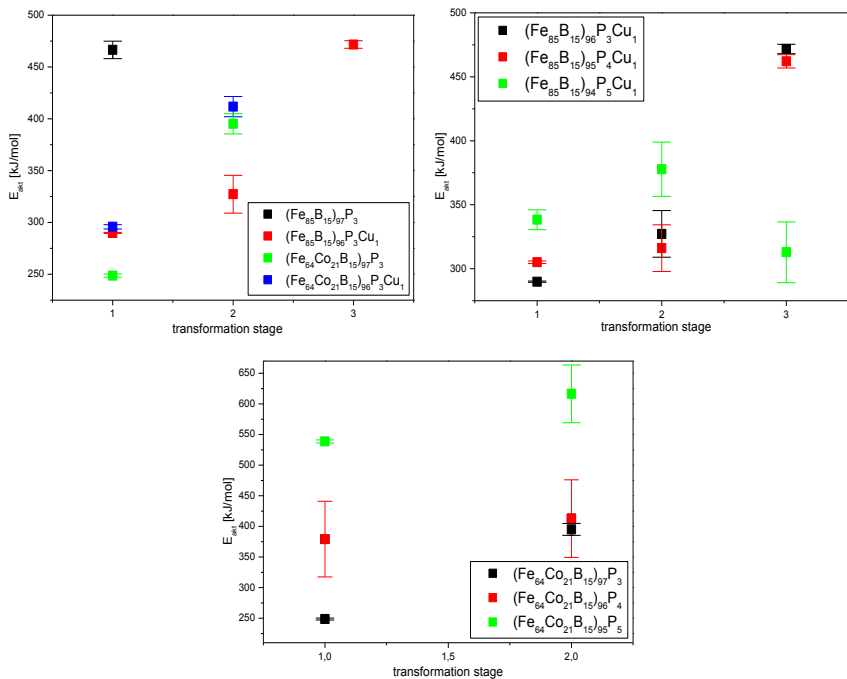
Obsah Cu (obr. 2) posúva začiatok kryštalizácie k nižšej teplote a vyšší obsah P posúva kryštalizáciu k vyššej teplote len málo. Zaujímavé ale je, že T_c (obr. 5 vľavo) pre systém s 3 at.% P stúpila o 11K ale pre systém s 4 at.% P táto nezmenila (meraný je pokles o 1K, čo môže byť v rámci presnosti merania). Zvýšenie prídavku P (z 3 a 4 na 5 at.%) spôsobil nárast T_c (o 7K). Kryštalizácia je tiahla, pomalá a prvý stupeň transformácie potrebuje menšiu aktivačnú energiu E_{akt} (obr. 4) ako systém, ktorý vykazoval polymorfnú premenu (porovnaním jednotlivých parametrov T_x , T_{max} a E_{akt}) čo značí že systém nie je dostatočne stabilný a ani T_c a T_x nemajú optimálne hodnoty. Ak na úkor Fe pridávame do systému s 3 at.% P kobalt (21 at.%), mení sa transformácia na dvojstupňovú (obr. 2 a 3), kde prvá, kryštalizácia metastabilného bcc-Fe, má tvar nanokryštalizácie, pri obsahu 4 a 5 at.% P je táto reakcia dvojitá. Pre vzorku s 3 at.% P a 21 at.% Co sa T_x posunie k nižšej hodnote o 30K, ale T_c výrazne stúpne na 795K (obr. 5 vpravo). Systém s vyšším obsahom (4 a 5 at.%) P kryštalizuje odlišne ako ostatné (v tejto práci) porovnávané systémy, dvojitá kryštalizácia začína pri teplote 754K a 765,5K (obr. 2 -zelené línie), mení sa aj tvar kinetických kriviek. Objasnenie týchto mechanizmov nie je triviálne a bude si vyžadovať hlbšie štúdium. Kryštalizačné entalpie (obr. 2 vpravo dole -zelené body) v porovnaní s binárnym systémom klesli, čo je dané oddelením transformácie boridov od transformácie Fe. Toto má analogický vplyv aj na aktivačné energie, ktoré ale s prídavkami fosforu rastú. T_c sa pre tieto prípady určuje ťažko, krivky majú dvojstupňový pokles, systémy vykazujú T_c amorfnej aj (čiastočne) kryštalickej fázy. Na obr. 5 -vpravo sú na grafe vykreslené pre porovnanie všetky systémy obsahujúce Co. Tým, že má Co vyššiu T_c ako Fe, menia sa aj jej hodnoty v týchto kompozíciách, T_x má nižšiu hodnotu ako T_c a preto magnetická váha neklesá na nulovú hodnotu (rozdiel je daný objemom vznikajúcej kryštalickej fázy). Vplyv 1 at.% Cu na tieto systémy sa odráža na teplote T_x jej poklesom (obr. 2 a 3), ale mení aj tvar krivky, tá vykazuje pre tieto adície dve v teplote a čase oddelené transformácie. Primárna kryštalizácia má tvar nanokryštalizácie a druhý stupeň, v ktorom transformujú boridy, má charakter rýchlej reakcie s trochu vyššou kryštalizačnou entalpiou (ako kryštalizácia bcc-Fe). Rastúci obsah P má len mierny vplyv na ich kryštalizačnú entalpiu (obr. 2 vpravo dole-modrý body), a tiež sa prejaví miernym nárastom T_x (obr. 3) ale miernym poklesom T_c (obr. 5 vpravo a 6 vľavo - vidíme rozdiel v T_c v závislosti od kombinácie legúr Cu a Cu). Na obr. 4 je zrejmy dosah legovania základného systému Fe-B-P na aktivačné energie, z tohto vyplýva že najstabilnejší je systém s prídavkom Co a Cu (obr. 4 vľavo hore) a vyšší obsah P (obr. 4 dole – zelené body).



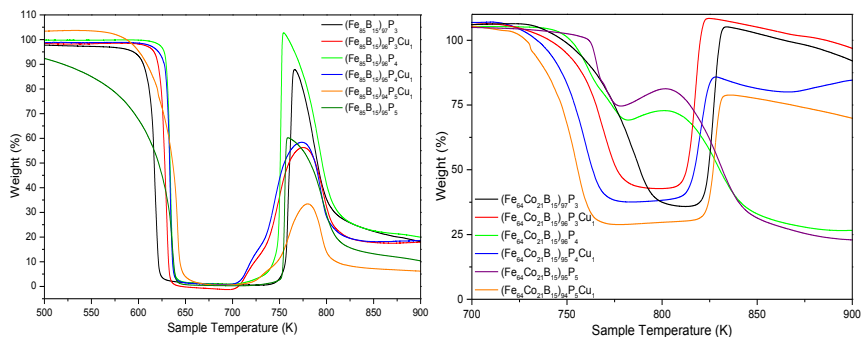
Obrázok 2 DSC meranie pre systémy s obsahom 3 (hora vľavo), 4 (hora vpravo) a 5 (dole vľavo) at. % P a závislosť krystalizačnej entalpie systémov v závislosti od obsahu P a stupňa transformácie (dole vpravo).



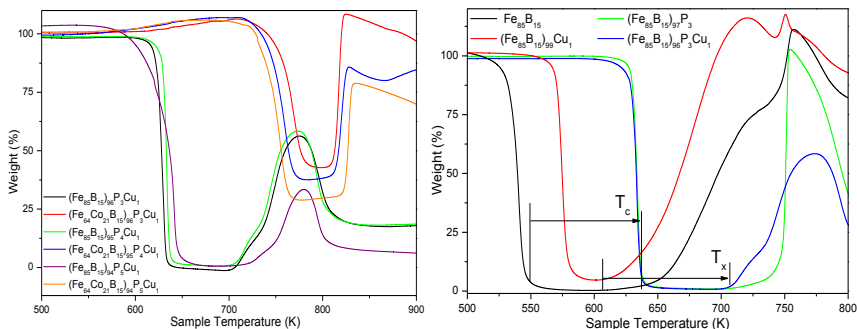
Obrázok 3 DSC meranie systémov s obsahom Co a 3, 4 a 5 at. % P v závislosti od obsahu Cu.



Obrázok 4 Porovnanie výsledkov E_{akt} získaných pomocou Kissingerovej metódy, vynesenie hodnôt v závislosti od stupňa transformácie, pre systémy: hore vľavo- s obsahom 3at.%P a rôznym pomerom Cu a Co, hore vpravo- s obsahom Cu 1at.% a bez obsahu Co, dole- s obsahom 21at.% Co a bez prídavku Cu.



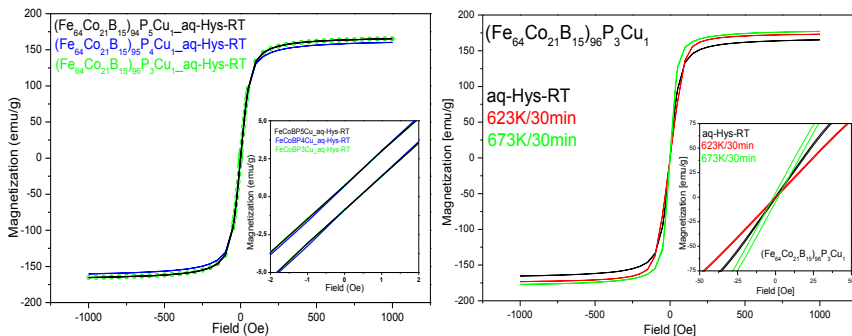
Obrázok 5 TGA meranie pre systémy v závislosti od obsahu Cu (vľavo) a v kombinácii Co a Cu (vpravo).



Obrázok 6 TGA meranie pre systémy s Cu (vľavo) a závislosť T_c od prídavku 3 at.% P v systéme Fe-B-(Cu) (vpravo).

5.2 Štúdium magnetických a mechanickým vlastností

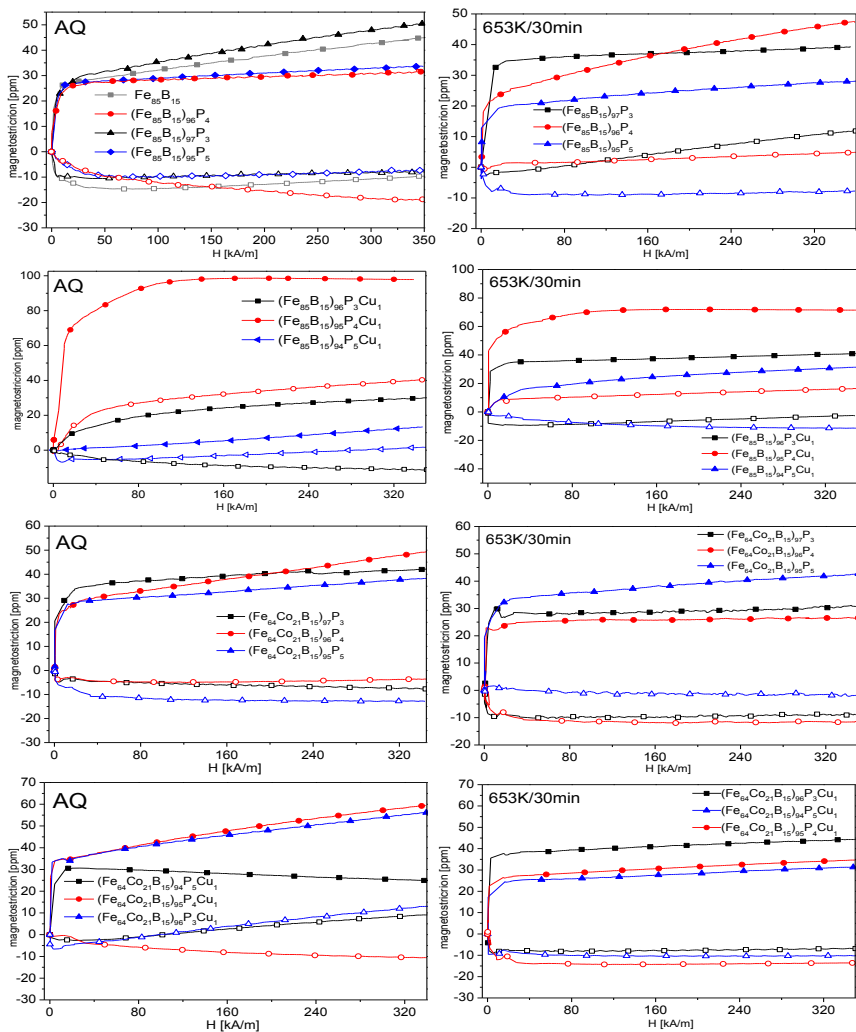
Magnetické vlastnosti týchto feromagnetických materiálov, ako napr. koercitívnej sily H_c , indukcie v nasýtení B_s a remanentnej magnetizácie M_r boli určené pomocou hysterézných slučiek (obr. 7) pre vybrané systémy pri ktorých sa očakávali teoreticky lepšie vlastnosti s ohľadom na stav ich štruktúry. Namerané hodnoty (H_c , B_s a M_r) klesajú s rastúcim obsahom P (v AQ stave). Tieto vlastnosti sú dané obsahom feromagnetických prvkov, preto sme substituovali železo kobaltom, pre jeho vyššiu Curieho teplotu a obsah boridových fáz, ktoré výrazne zhoršujú magnetické vlastnosti.



Obrázok 7 Hysterézne slučky: vľavo pre systémy na báze (Fe-Co-B)-P-Cu, vpravo - vzorka s obsahom 3at.%P aj v žihanom stave.

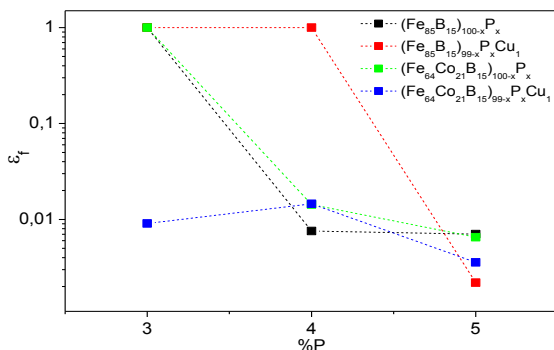
Magnetostrikcia v nasýtení λ_s sa pre tieto systémy pohybovala od 22,7 po 26 ppm v AQ stave (obr. 8 –stĺpec vľavo). Vzorky izotermicky žihané pri teplote 653K/30min sú na (obr. 8 –stĺpec vpravo) vykazujú hodnoty λ_s v závislosti od obsahu prídavkov a ich vplyvu na

štruktúru. Teplota žihania bola volená tak, aby v ani jednom z nami skúmaných systémov ešte nenastala transformácia boridových fáz. Vzorky sa pôsobením vonkajšieho magnetického poľa v jednom smere naťahovali a v druhom skracovali, čo je pre feromagnetické materiály normálne. Vzorky s obsahom 4 at.% P, bez obsahu Co, ($\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$)₉₆P₄ po žihaní a s obsahom Cu aj v AQ stave sa naťahovali v dvoch smeroch.



Obrázok 8 Meranie magnetostrikcie pre študované systémy v AQ stave – v stave po ťahani (ľavý stĺpec) a v stave po izotermickom žihaní na 653K po dobu 30 min (pravý stĺpec), kde sú vyznačené: $\lambda_{par}(H)$ - plnými symbolmi a $\lambda_{perp}(H)$ - prázdny symbolmi.

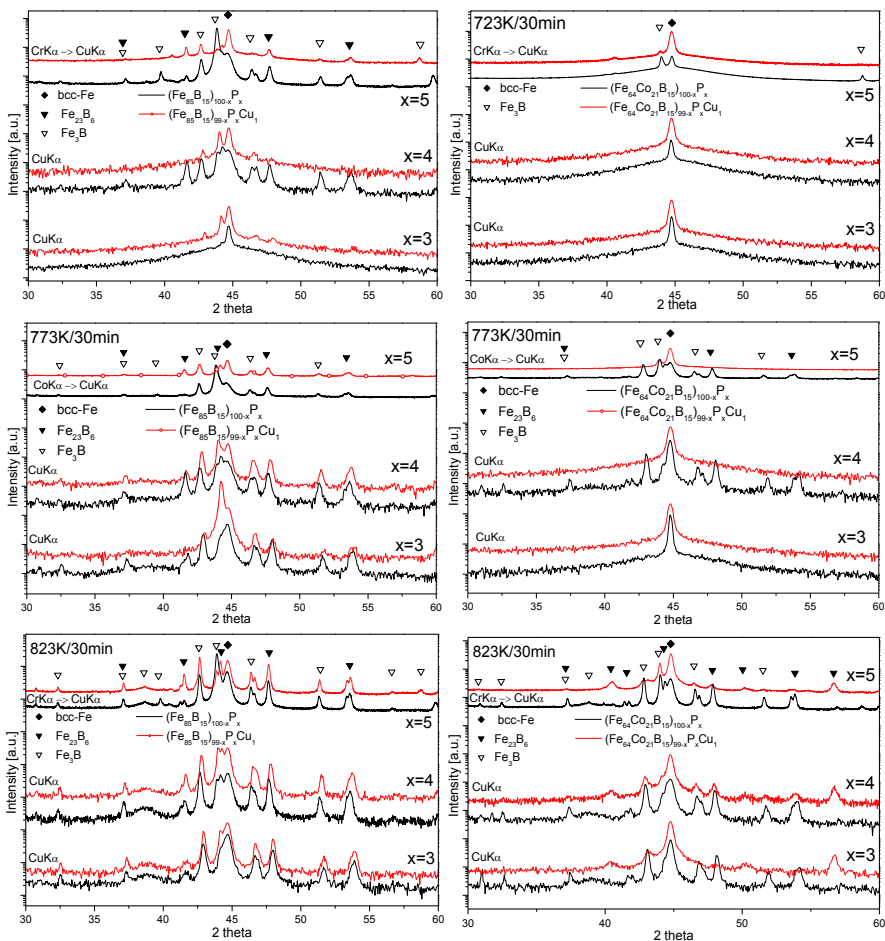
Mechanické vlastnosti týchto systémov sú zaujímavou (z hľadiska potenciálnych aplikácií najmä krehkosť materiálu) a zatiaľ nie úspešne prebádanou oblasťou. Problémom je, že nepoznáme model deformačného správania sa týchto materiálov, nevieme určiť presné iniciačné miesta lomu a ani mechanizmus jeho šírenia. Teórie ktoré sa používajú (preusporiadavania a celková závislosť energie potrebnej na porušenie od defektov mriežky) na ich vysvetlenie si protirečia s faktom že v amorfnom, teda neusporiadanom systéme defekty tohto typu nemáme. Z praktického hľadiska, ako možnosť vysvetlenia správania sa a jednoznačného a štatistického vyhodnotenia sme testovali vzorky pomocou zariadenia na jednoduchý ohyb kde sme určovali relatívne napätie pri zlome vzorky (obr. 9). Systémy s rastúcim obsahom fosforu krehli, najvhodnejšie z tohto hľadiska pre prax sú systémy s $\varepsilon_f = 1$ (teda s 3 at.% P), ktoré sa po ohybe o 180° (ani po zaťažení silou) nezlomili vôbec.



Obrázok 9 Závislosť relatívneho napätia pri zlome od obsahu P v systémoch v AQ stave.

5.3 Priame sledovanie štruktúry v metastabilných systémoch

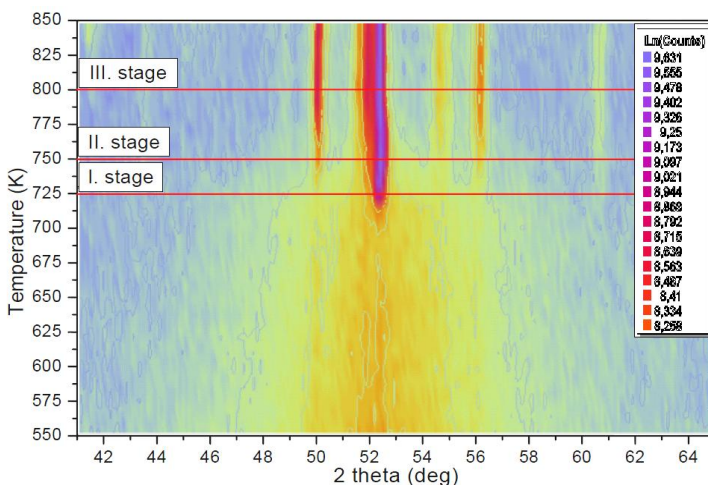
Kinetickými metódami boli určené zaujímavé teploty z hľadiska kryštalizácií, na ktoré boli vzorky izotermicky žiahané po dobu 30 min. Štruktúra takto tepelne spracovaných systémov bola charakterizovaná pomocou TEM, HREM a XRD, aby sa dosiahol celkový pohľad na štruktúru, jej fázové zloženie a morfológiu. Treba podotknúť, že doba izotermického žiahanja je dôležitým faktorom, aj keď sa teplota nemení, systém nadobúda dostatok energie na prekonanie transformačných bariér. Vplyv jednotlivých legovaní a ich kombinácie na T_x skúmaných systémov bol už spomínaný, toto sa prejavilo aj na meraniach pomocou XRD (aj HREM). V práci sú uvedené difrakčné záznamy pre binárne (obr. 10 - ľavý stĺpec) a pre ternárne zloženia (obr. 10 -právy stĺpec), vždy s rôznym obsahom P. Mierne zvýšenie týchto obsahov sa prejaví nižšou T_x primárnej transformácie. Pre vzorky s obsahom Co bolo možné zachytiť počiatočné štádium, kde kryštalizuje iba α -Fe a pri vyššej teplote už kryštalizujú zvyšné boridové fázy (Fe₂₃B₆ a Fe₃B).



Obrázok 10 XRD difraktogramy pre naznačené študované systémy s 3, 4 a 5 at.% P (v ľavom stĺpci - systémy na báze Fe-B, v pravom stĺpci - na báze Fe-Co-B) v stave po izotermickom žihaní na vyznačené teploty (723K- horný riadok, 773K- stredný riadok, 823K- spodný riadok) po dobu 30 min, detegované boli vyznačené fázy bcc-Fe, Fe_3B a $Fe_{23}B_6$.

Na difraktogramoch na obrázku 10 je vidieť vývoj kryštalizovaných fáz pri teplotách izotermického žihania 723; 773 a 823K. Ich kryštalizácia sa prejaví väčším objemovým podielom pri vyšších teplotách. Obsah Co má, ako už bolo vyššie spomenuté, výrazný vplyv na T_x systémov, toho dôkazom sú aj XRD merania, kde je aj po žihaní na 773K ešte zjavný obsah amorfnej fázy obsahujúcej kryštalickú fázu bcc-Fe. Pri vyššej teplote žihania (823K) už zachytávame aj kryštalické produkty boridov (Fe_3B a $Fe_{23}B_6$) s nižším objemovým podielom. Výsledky získané pomocou XRD potvrdzujú z hľadiska

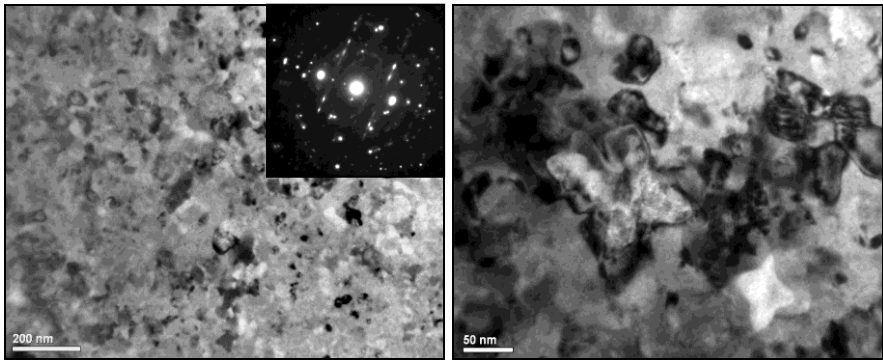
štruktúry (stability bcc-Fe) výhodnosť prídavku Co do týchto systémov. Pomocou in-situ sledovania vývoja daných fáz z amorfnej matrice počas lineárneho ohrevu (ukážka na obr. 11) vieme povedať že nami skúmané systémy kryštalizujú postupne: amorfna fáza => amorfna fáza + bccFe => bcc-Fe + Fe_xB_y (boridové fázy). Podľa výsledkov z termickej analýzy vieme, kedy ide o združené alebo viac stupňové transformácie a tiež vieme určiť energie ktoré ich riadia, vieme tak posúdiť ich metastabilitu.



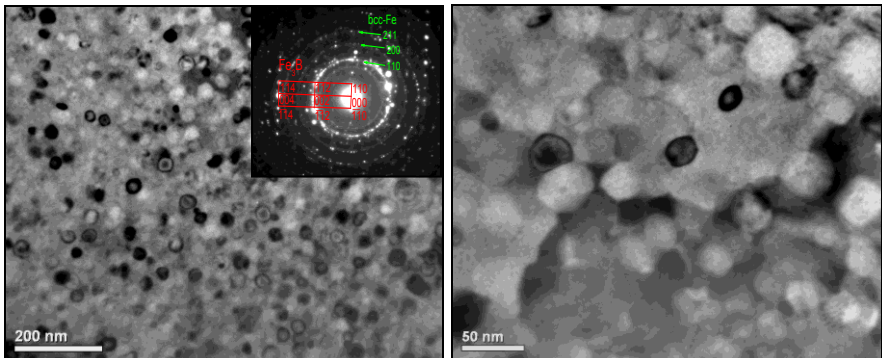
Obrázok 11 XRD in-situ žihaná ($Fe_{85}B_{15}$)₉₄P₅Cu₁, lineárny ohrev 5K/min (CoKa).

Identifikované boli fázy: α -Fe (kubické- bcc-Fe, so symetriou Im-3m, a= 0,2866nm), $Fe_{23}B_6$ (kubické- fcc $Fe_{23}B_6$, so symetriou Fm-3m, a= 1,06-1,07nm), Fe_3B (tetragonálne- bct so symetriou I-4, a=0,86736, c= 0,43128nm). Ich určenie bolo zložité, nakoľko sa ich difrakčné maximá (medzirovinné vzdialenosti) v mnohých prípadoch prekrývajú a ich mriežka je v niektorých prípadoch mierne zväčšená v dôsledku presýtenia tuhého roztoku metaloidom.

Vzorky rovnako tepelne spracované ako pre XRD analýzu boli študované aj pomocou TEM a HREM. Z obrázkov, ktoré dokumentujú priamo morfológiu, distribúciu a veľkosť zrn kryštalických fáz je zrejmy vplyv prídavku 1 at.% Cu. Binárne systémy bez obsahu meďi (obr. 12) vykazujú polyedrickú morfológiu, kde zrná majú hviezdicový tvar a rastú v dvoch na seba kolmých smeroch. Tieto dosahujú veľkosti v závislosti od obsahu legúr 150-200nm. Uvedené sú snímky z TEM pre vzorky ($Fe_{85}B_{15}$)₉₇P₃ žihanej na 773K/30min (obr. 12), kde sa nachádzajú α -Fe zrná obklopené boridovou fázou. Ak do systému pridáme meď, výrazne sa mení morfológia a aj rozmery zrn. Na obrázku 13 je ukážka systému s 1 at% Cu (vplyv bol u analogický pri všetkých systémoch). Na obrázku je uvedená difrakcia jednoznačne priradená polykryštalickému železu a tetragonálnemu Fe_3B .

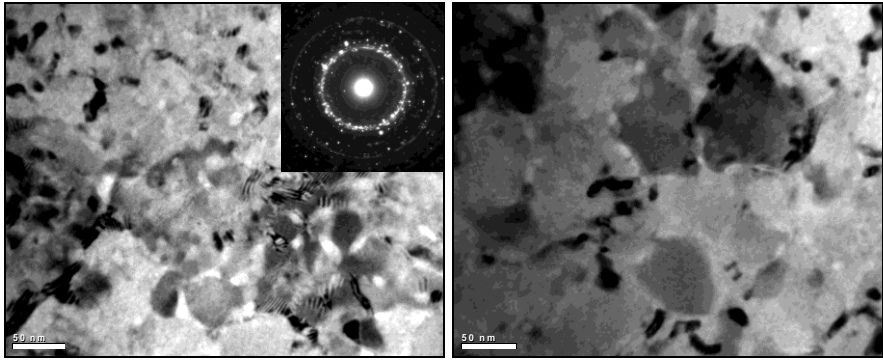


Obrázok 12 Mikroštruktúra vzorky $(Fe_{85}B_{15})_{97}P_3$ v svetlom poli pri rôznom zväčšení a difrakcia robená zo zobrazeného bcc-Fe zrna a matrice, žihaná na 773K/30min.

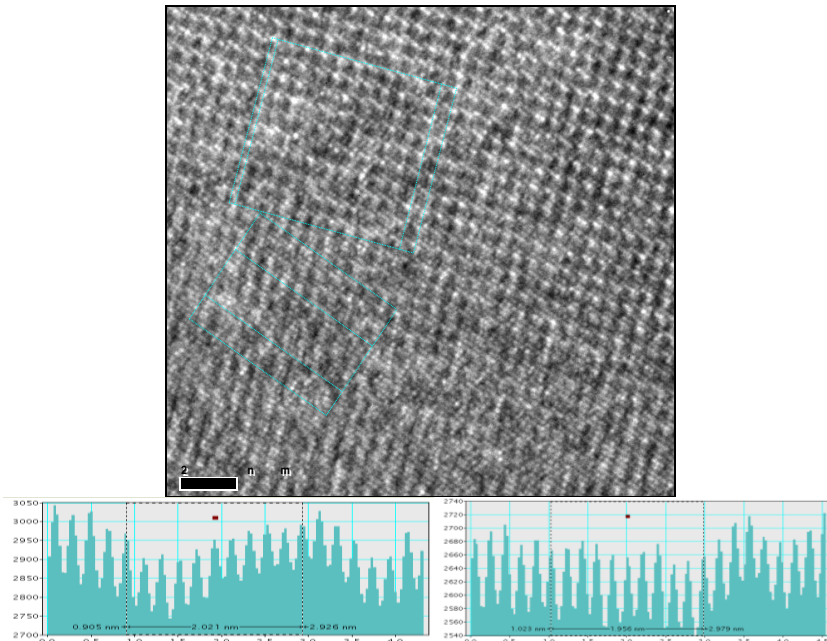


Obrázok 13 Mikroštruktúra vzorky $(Fe_{85}B_{15})_{96}P_3Cu$, žihaná na 773K/30 min v svetlom poli, pri rôznych zväčšeniach a difrakcia robená so širšou selekčnou clonou a vyhodnotenie pre fázu bcc-Fe a α -Fe₃B.

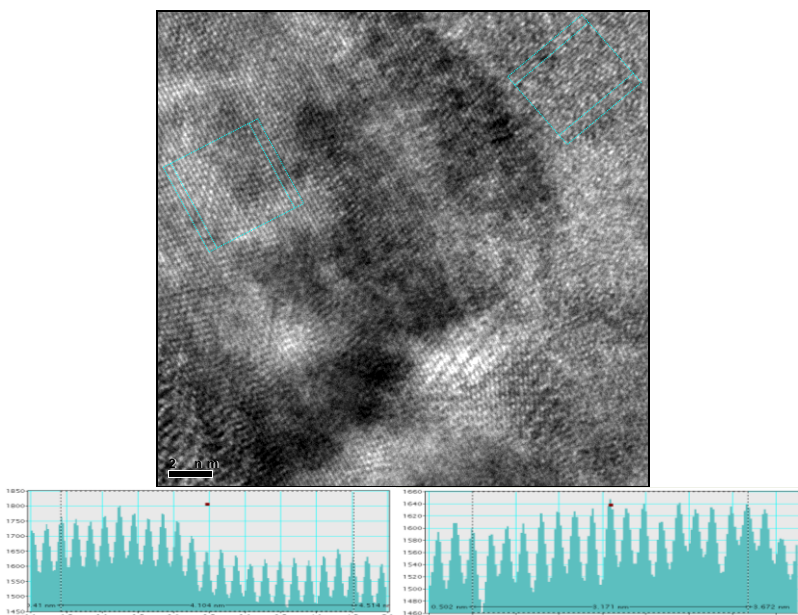
Zrná nepravidelného tvaru a dvoch rozmerov, do 25 a do 50nm (patriace α -Fe) sú obklopené boridovými fázami. Prítomnosť 5 at.%P spôsobila miernu zmenu morfológie štruktúry (obr. 14), táto vykazovala oblasti s menšími a väčšími zrnami. Robené boli tiež difrakcie, buď s úzkou alebo širšou selekčnou clonou, ktoré dokázali prítomnosť polykrystalického bcc-Fe a tiež boridových fáz. Na snímkach z HREM (obr. 15 a 16), ktoré boli robené na vybraných tepelne spracovaných vzorkách, bolo možné sledovať štruktúru α -Fe, aj boridových zrn. Pomocou vhodnej analýzy obrazu (stĺpcové grafy rozloženia intenzity -pod obrázkom 15 a 16) sa podarilo na týchto snímkach určiť medzirovinné vzdialenosti k nim priradiť roviny s definovanými Millerovými indexmi patriacimi detekovaným fázam a určiť tak pomocou kryštalografických kariet ich mriežkové parametre.



Obrázok 14 Mikroštruktúra vzorky $(Fe_{85}B_{15})_{95}P_5$ v svetlom poli pri rôznom zväčšení a difrakcie z TEM robené zo zobrazeného bcc-Fe zrna a matrice, žihaná na 773K/30min.



Obrázok 15 Mikroštruktúra vzorky $(Fe_{64}Co_{21}B_{15})_{96}P_4$, žihaná na 773K/30min, snímané pomocou HREM, identifikovaná bola medzirovinná vzdialenosť medzi zrnami fázy $d=0,194\text{nm}$ s MI: (420) pre $t\text{-}Fe_3B$ pod uhlom $26,5^\circ$ k $d=0,2012\text{nm}$ s MI: (330)/(112) ($d=0,2028\text{nm}$) pre $t\text{-}Fe_3B$.



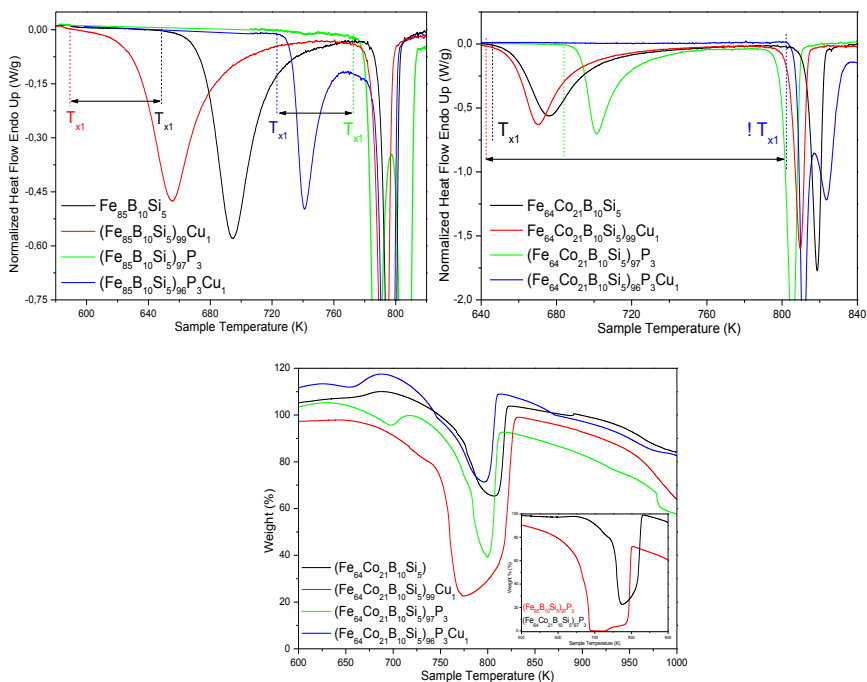
Obrázok 16 Mikroštruktúra vzorky $(Fe_{64}Co_{21}B_{15})_{96}P_4$, žihaná na 773K/30min, snimané pomocou HREM, stĺpcový graf pod obrázkom znázorňuje zmenu intenzity, kde jednotlivé maximá zodpovedajú kryštalickým rovinám, identifikovaná bola medzirovinná vzdialenosť medzi zrnami fázy $d_m=0,2052nm$ pre MI: (511) pre $Fe_{23}B_6$ a $d_m=0,198nm$ (0,194nm) s MI: (420) pre Fe_3B .

6. DISKUSIA A NÁVRHY ĎALŠIEHO SMEROVANIA PRÁCE

Vzorky vybraného chemického zloženia boli pripravené vo forme amorfných pásov a boli preskúmané pomocou už spomínaných metód. Vyšetrované systémy boli preskúmané z hľadiska kinetiky transformácií (DSC, TGA), ich produkty boli analyzované pomocou difrakčných analýz (XRD a difrakcia v TEM), kde boli určené vznikajúce fázy a tieto boli ďalej priamo sledované pomocou TEM a HREM, ktoré podali obraz o morfológii ich štruktúry pri zvolených teplotách. Boli určené hodnoty T_c , T_x , T_{max} , ΔH a pre niektoré vzorky aj E_{akt} , tieto boli pre jednotlivé chemické kompozície porovnané. Záverom vieme povedať, že obsah P (v Fe-B systéme) posúva začiatok kryštalizácií teploty (k vyšším hodnotám v závislosti od kombinácie legúr) a tiež hodnoty Curieho teploty, odráža sa aj na objemovom podiele vzniknutých kryštalických fáz v štruktúre. Obsah Cu teplotu začiatku kryštalizácie znižuje (ale Curieho teplotu v kombinácii s Co znižuje), ale výhodne sa odrazí na morfológii štruktúry a veľkosti zrn. Prídaním Co sa zvýšia teploty začiatkov kryštalizácií aj Curieho teploty. Jednotlivé legúry majú vplyv na priebeh kryštalizácie, aj keď sa výsledné fázové zloženie nemení. Systémy bez obsahu Co a Cu transformujú v jednej kryštalizácii, táto sa prídavkom Cu mení na trojitú, prídavkom Co sa mení na dvojitú, ak prídáme

kombináciu Co a Cu, ostáva dvojitá a svoj tvar mení málo (má vplyv na primárnu kryštalizáciu), ale interval medzi nimi sa zvyší.

Táto práca by mala ďalej sledovať optimalizáciu ďalšími aditívami. Pre účely štúdia je cieľom pripraviť ešte vzorky s obsahom Si. Veľmi sľubným prídavkom do týchto kompozícií je 0 až 5 at.% Si na úkor B, ktorý by mal mať vplyv ako na stabilitu tak aj na štruktúru, mal by v tejto kombinácii spôsobiť zjemnenie štruktúry, čo bude mať vplyv na ďalšie vlastnosti využiteľné v praxi. Očakávané je hlavne vylepšenie magnetických a mechanických vlastností. Voľba chemickej kompozície systému bola motivovaná s ohľadom na výsledky dosiahnuté v [27,28] a smerovanie ich práce. Na obrázku 17 sú znázornené výsledky z DSC a TGA meraní na vzorkách s obsahom 5 at.% Si, ktorý sme do nami skúmaných systémov pridávali na úkor bóru. Tieto merania naznačujú vylepšenie parametrov (transformačný priebeh z DSC typický pre nanokryštalizáciu, výrazné oddelenie 1. a 2. stupňa transformácie) pri vzorkách s ternárnym zložením (Fe-Co-B) obsahujúcich aj prídavok Si.



Obrázok 17 DSC a TGA merania na vzorkách s rôznymi chemickými kompozíciami, ukážka vplyvu prídavku 5 at.% Si do Fe-(Co)-B-P-(Cu) systémov na T_x a T_c .

Systémy budú ďalej skúmané pomocou popísaných metód v režimoch aké boli uvedené v tejto práci. Tiež sa ďalej chceme venovať izotermickým žihaniam týchto materiálov. Závislosti merané v izotermických režimoch môžu byť nápomocné pri

objasňovaní netriviálnych transformačných postupoch. Pomocou JMAJK rovnice z nich bude cieľom určiť časovú závislosť kryštalinity systémov. Na základe týchto meraní – zmeny kryštalinity s časom, budeme vedieť určiť Avramiho parametre a aj rýchlosť kryštalizácií. Meranie kinetických závislostí v izotermických režimoch tiež poslúži na oddelenie jednotlivých prekrývajúcich sa kryštalizačných stupňov, a ich podrobné štúdium a určenie presných hodnôt T_x a ΔH . Tieto merania nám podajú vysvetlenia o správaní sa týchto systémov a ich odlišnostiach (ako je napríklad pri vzorke $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{100-x}\text{P}_x$). Jedným z ďalších cieľov je tiež štúdium fázového zloženia pomocou XRD v rôznych časoch izotermického žihania na danej teplote, získame tak časový vývoj mriežkového parametra. Takto tepelne upravené vzorky budú tiež pozorované prostredníctvom TEM, aby sme získali prehľad o vplyvoch parametrov tepelného spracovania a legúr na morfológiu štruktúry. Porovnaním výsledkov dostaneme celkový obraz o fázovom vývoji a tiež budú objasnené energetické procesy, ktorými systém počas nich prechádza.

Úvahy o výsledkoch dokazujú, že systémy nemajú analogicky, lineárne rastúce/klesajúce hodnoty fyzikálnych parametrov, preto je ťažké hľadať ideálne pomery týchto prídavkov (P, Co, Cu), aby tieto materiály spĺňali cieľ dosiahnutia optimálnych kombinácií vlastností pre využitie v praxi.

Najdôležitejším výsledkom sú zistené vhodné kombinácie parametrov, ktoré sú v priamej závislosti od stavu štruktúry ako z hľadiska magnetických tak aj mechanických vlastností s ohľadom na čo najvyššiu stabilitu systému (najmä v stave po prvej kryštalizácii - bcc-Fe). Prídavok fosforu s ohľadom na kryštalizačné entalpie a aktivačné energie stabilizuje a odráža sa aj na štruktúrou podmienených parametroch. Základnou myšlienkou bolo vytvoriť systém obsahujúci čo najvyšší podiel feromagnetického kovu, ktorý by zabezpečoval požadované magnetické vlastnosti, ako je napr. vysoké magnetické sýtenie a nízke straty pri premagnetovaní. Substitúcia Fe za Co prispieva k stabilizácii systému zmenou charakteru transformácie (zmena koncentrácií v tuhých roztokoch) na dvojstupňovú, kde je dosiahnutá vyššia stabilita (metastabilného) nanokryštalického bcc-Fe v amorfnej matici. Polokov sa pridáva na úkor feromagnetika (preto chceme jeho obsah minimalizovať) pre úspešné dosiahnutie zliatiny, ktorá bude v AQ stave vykazovať amorfnú štruktúru. Obsah nukleačného činidla – Cu, zaručuje požadovaný pravidelnejší tvar a lepšiu distribúciu (z homogénnej amorfnej matrice) transformovaných metastabilných feromagnetických zrn, ktorý zabezpečuje dobré vlastnosti tohto materiálu a jeho sľubné využitie v praxi.

7. ZÁVER

Náplňou tejto práce je štúdium transformácie štruktúry amorfných systémov na báze Fe-B-P eutektických koncentrácií. Zameraná je hlavne na vplyv variácie obsahu P a prídavkov Co a Cu do systémov a ich odraz na kinetiku, výsledné fázové zloženie a morfológiu štruktúry. V práci je stručne prebraný prehľad nanokryštalických materiálov a teoretický základ ich výroby a určenia ich niektorých fyzikálnych a štruktúrnych vlastností.

Zmienené sú tiež základy experimentálnych meraní, a vyhodnocovanie z nich získaných dát, ktoré boli pre účel tejto práce použité.

Skúmané vzorky boli pripravené riadenou kryštalizáciou z amorfného prekurzora, ktorý bol vyrobený pomocou technológie rýchleho chladenia - rovinného liatia v forme pásov. Všetky takto pripravené vzorky vybraného chemického zloženia ($\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$) $_{100-y-z}\text{P}_y\text{Cu}_z$, kde $x = 0; 21; y = 3; 4; 5$ a $z = 0; 1$; ktorých zloženie bolo kontrolované pomocou spektroskopie s indukčne viazanou plazmou boli tiež pozorované pomocou XRD a bola dokázaná ich amorfnosť. Ďalej boli skúmané kinetické závislosti štruktúry jednotlivých systémov rôznymi metódami v rovnakom teplotnom režime vývoja s ohrevom 10K/min (rezistometria, DSC, TGA) pre prehľad priebehov transformácií v teplotách a následne boli výsledky porovnané. Získané a kvantifikované boli hodnoty Curieho teplôt T_c , teplôt začiatkov kryštalizácií T_x , teplôt v kryštalizačnom maxime T_{max} , tiež kryštalizačných entalpií ΔH . Pomocou DSC meraní pri rôznych rýchlostiach lineárneho ohrevu sa pre vybrané systémy určovala aktivačná energia E_{akt} jednotlivých transformačných stupňov. Stanovené ciele boli týmto dosiahnuté a ako najstabilnejší bol určený systém s obsahom vhodnej kombinácie prídavkov o ktorom je diskutované vyššie, toto zloženie bude ďalším výskumom zdokonaľované s ohľadom na magnetické vlastnosti.

8. RESUME

Samples of selected chemical compositions were prepared in the form of amorphous ribbons and were analyzed in terms of the kinetics of transformations (DSC, TGA), the transformation products were analyzed by diffraction analysis (XRD and electron diffraction), where the formed phases were determined and subsequently also directly observed by TEM and HREM providing a description of the morphology of the structure at selected temperatures. Curie temperature T_c , temperature of transformations onset T_x , temperature of highest speed of transformation T_{max} , and crystallization enthalpies ΔH and for some samples also values of activations energie E_{act} were determined and compared for specific chemical compositions. It is concluded that the content of P (in the Fe-B system) delays the crystallization onset to a higher temperature (depending on the combination of alloying additions) and also affects the value of the Curie temperature. This effect is also reflected in the volume fraction of crystalline phases formed in the structure. Addition of Cu decreases the crystallization temperature (however the Curie temperature is slightly decreased in combination with Co) and it also influences the structure morphology and grain size. Adding Co increases the crystallization temperature and the Curie temperature. The different alloying elements have influence on the process of crystallization, even if the resulting phase composition is not changed. Systems without Co and Cu are transformed in a single crystallization. With addition of Cu three crystallization stages appear, with addition of Co the process becomes two-stage while with a simultaneous addition of Co and Cu it remains two-stage and its shape changes only insignificantly (affecting the primary crystallization), but the interval between the stages is increased.

This work is aimed at further optimization by means of other additions. A very promising addition to these compositions are 0 up to 5 at.% of Si at the expense of B, which should affect the stability as well as the structure and this combination should result in a refinement of the structure, which will affect other properties useful in practice. The expected improvement is mainly the magnetic and mechanical properties. The choice of the chemical composition of the system was motivated with regard to the results obtained in [27,28] and the direction of their work. For the purposes of this research, we prepared the first series of samples containing Si and we got the first results. These measurements show enhancement of parameters in case of samples with ternary composition (Fe-Co-B) containing the addition of Si.

The analysis of the results indicates that the systems do not exhibit a systematic linear increasing / decreasing of physical parameters, therefore, it is difficult to determine the ideal percentage of these additions (P, Co, Cu) in order to meet the objective of achieving an optimal combination of properties of these materials for the practical use.

The most important achievement are the determined appropriate combinations of parameters that are in direct relation to the state of the structure as necessary conditions in terms of both the perspective magnetic and mechanical properties with respect to the maximum stability of the system. The addition of phosphorus with respect to the crystallization enthalpy and activation energy stabilizes the structure and it is also reflected on the parameters dependent on the structure. The main idea was to create a system containing the highest possible proportion of ferromagnetic metal that would ensure the desired magnetic properties, such as high magnetic saturation and low hysteresis losses. The substitution of Co for Fe contributes to the stabilization of the system by changing the nature of the transformation (change of concentration in solid solutions) for two-stage, where it leads to greater stability of (metastable) nanocrystalline bcc-Fe in an amorphous matrix. The metalloid is added at the expense of the ferromagnetic elements (that is why we want to minimize its contents) for the successful preparation of an alloy that will, after the optimum heat-treatment, exhibit appropriate (nanocrystalline) structure with a potentially high magnetization in saturation. The addition of the nucleating agents - Cu ensures a more regular shape and better distribution (from a homogeneous amorphous matrix) of the transformed metastable ferromagnetic grains providing potentially excellent properties of this material and its promising use in practice.

Použitá literatúra:

- [1] YOSHIZAWA, Y., et al.(1988): *New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure*. In: Journal of Applied Physics, 1988, Vol. 64, s. 6044-46
- [2] SUZUKI, K., et al.(1990): *High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B alloys with ultrafine grain structure*. In : Materials Transactions, JIM, 1990, Vol. 31, No 8, s. 743-746
- [3] BOLL, R., WARLIMONT, H. (1981): *Applications of amorphous magnetic materials in electronics*. In : IEEE Transactions on Magnetics, 1981, Vol. 17, s. 3053-58
- [4] CHEN CH -W. (2011): *Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials*. Dover Books of Physics 1977, reedit 2011, 592 s. ISBN – 10 0486649970
- [5] JANOTOVÁ, I.(2010): *Structure and selected properties of rapidly quenched nanocrystalline Fe-B based magnetic systems*. Diplomová práca, MTF STU Trnava, 2010
- [6] KAI-YUAN, H., XIANG-YUAN, X., JING, Z., LI-ZHI, CH.(1993): *Measurement of effective magnetic anisotropy of nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B soft magnetic material*. In: Journal of Applied Physics, 1993, Vol. 74 (11), s. 6788-6790
- [7] DEANKO, M. (2001/2): *Rozdelenie kryštalických zŕn vznikajúcich v neusporiadaných kovových systémoch pri transformácii do stabilnejšieho stavu*. Diplomová práca, FEI STU, Bratislava, 2001/2002.
- [8] ŠVEC, P. (2007): *Komplexné metastabilné fázy vznikajúce v amorfnom systéme Fe-Ni-Nb-B*. Diplomová práca, FEI STU, Bratislava, 2007
- [9] MAŤKO, I. (1997): *Vznik nanokryštalickej fázy v amorfných zliatinách typu FeCuNbSiB*. Dizertačná práca, FÚ SAV, Bratislava, 1997
- [10] ANISSIMOV, M.(2011): *Amorphous metal*. [online] wisegeek topics [cit. 20.11.2011] Dostupné na internete: < <http://topics.wisegeek.com/topics/amorphous-metal.htm>>
- [11] HILZINGER, H. R. (1990): *Recent advances in rapidly solidified soft magnetic materials*..In: Journal of Magnetic Materials 1990, Vol.83, s. 370-374
- [12] GUSEV, A.I., REMPEL, A.A. (2004): *Nanocrystalline Materials: Synthesis and Properties*. Cambridge Int. Science Publishing, 2004. 351 s. ISBN 1898326266
- [13] GREÑÉCHE J. M. (2003): *Soft magnetic nanocrystalline alloys*. In: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 2003, Vol. 5, No.1, s. 133 – 138.
- [14] McHENRY, M.E., WILLARD, M.A., LAUGHLIN, D.E. (1999): *Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets*. In: Progress on Materials Science 1999, Vol.44, s. 291-433
- [15] McHENRY, F.et. al. *The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials*. In: Scripta Materialia 2003. Vol. 48, s. 881–887
- [16] McHENRY, M. E., et al. (1999): *Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets*. In: Progress in Materials Science 1999, Vol. 44 , s. 291-433.
- [17] MAKINO, A., et al. (2009): *New Excellent Soft Magnetic FeSiBPCu Nanocrystallized Alloys With High Bs of 1.9 T From Nanohetero-Amorphous Phase*. IEEE Transactions on Magnetics , 2009, Vol.45, Issue10, s.4302–4305, Dostupné na: <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=5257379>
- [18] HU, Z., et al. (1995): *A study on Fe-P-B ultrafine amorphous alloy*. In: *Journal of Magnetism and magnetic materials*, 1995, Vol. 140-144, s. 413-414
- [19] XIA, W. S., HU, Y., JIANG, S., CHEN, Y. (1996): *A theoretical study on interactions between the components of amorphous alloy Fe(or Ni)-P-B systems*. In: Journal of Molecular Structure (Theochem), 1996, Vol. 366, s. 259-263
- [20] CHAU, N., et al. (2002): *Influence of P substitution for B on the structure and properties of nanocrystalline Fe_{73.5}Si_{15.5}Nb₃Cu₁B_{7-x}P_x alloys*. In: Physica B: Condensed Matter, ISAM, 2002, s. 241-243

- [21] ASM HANDBOOK 2. (1991): *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special- Purpose Materials*. Volume 2. Davis J.R.ed ASM International Handbook Committee, Materials Park, OH 1991, 10th ed. 1328 s. Douglas W. Dietrich, Carpenter Technology Corporation: Magnetically Soft Materials From: ASM Handbook...,Vol.2., s. 761-781 ISBN 08717037852
- [22] KOCH, C. C. (2002): *Nanostructured materials, processing, properties and potential applications*. North Carolina State University, Noyes Publications, 2002, 540 s. ISBN 0815514514, s.335-394, 397-419
- [23] KUMAR, K.S. et al., *Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys*, Acta Mater. 51(2003), 5743-5774. Cambridge, Elsevier Ltd. 1359-6454/S
- [24] JANOTOVÁ, I. (2010): *Structure and selected properties of rapidly quenched nanocrystalline Fe-B based magnetic systems*. Diplomová práca, MTF STU Trnava, 2010
- [25] PALUGA, M., ŠVEC, P., JANIČKOVIČ, D., et al. (2009): *Surface and volume effects in rapidly quenched Fe-Mo-Cu-B systems*. The 13th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials. 2009, In: Journal of Physics: Conference Series 144, s. 1742-6596
- [26] BUSCHOW, K.H.J. ed. (1991): *Handbook of Magnetic Materials*. Volume 6. Elsevier, North Holland Publishing, Amsterdam, 1991, 666 s. ISBN: 9780444889522 s. 315-395
- [27] Ohta, M. (2008): *Magnetic properties of high-Bs Fe-Cu-Si-B nanocrystalline soft magnetic alloys*. In Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, Vol. 320, 750-753.
- [28] ZHANG, Z., SHARMA, P., MAKINO, A. (2012): *Role of Si in high Bs and low core-loss Fe_{85.2}B_{10.4}P₄Cu_{0.8}Si_x nano-crystalline alloys*. In Journal of Applied Physics, 2012, Vol. 112, 103902.

ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ:

- HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - JANIČKOVIČ, Dušan - ILLEKOVÁ, Emília - ŠVEC, Peter - ŠVEC, Peter Jr.. BMG vs. ribbon formation in CoFeBSiNb. In C-MAC Days, November 15-18, 2010, Dresden, Germany : Book of Abstracts. - Dresden : Max Planck Institute, 2010, p. 10. Typ: **AFE**
- JANOTOVÁ, Irena - HOŠKO, Jozef - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter - ŠVEC, Peter Jr.. The effect of Cu addition on the structure of Fe based amorphous alloys. In C-MAC Days, November 15-18, 2010, Dresden, Germany : Book of Abstracts. - Dresden : Max Planck Institute, 2010, p. 11. Typ: **AFE**
- ŠVEC, Peter Jr. - JANOTOVÁ, Irena - VLASÁK, Gabriel - JANIČKOVIČ, Dušan - MARCIN, Jozef - KOVÁČ, Jozef - ŠKORVÁNEK, Ivan - ŠVEC, Peter. **Evolution of structure and magnetic properties of rapidly quenched Fe-B based systems with addition of Cu**. In IEEE Transactions on Magnetics, 2010, vol. 46, no. 2, p. 408-411. (1.061 - IF2009). (2010 - Current Contents, WOS, SCOPUS). ISSN 0018-9464. Typ: **ADCA**
- HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - JANIČKOVIČ, Dušan - ILLEKOVÁ, Emília - VLASÁK, Gabriel - ŠVEC, Peter. Thermomagnetic and magnetostrictive behaviour of bulk Co-Fe glasses. In Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT : Zborník. - Bratislava : Agentúra 2000, p. 52-55. ISBN 978-80-969672-3-0. Typ: **AFBB**
- JANOTOVÁ, Irena - HOŠKO, Jozef - ŠVEC, Peter Jr. - SIMANČÍK, František - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. Vývoj štruktúry a jej závislosť od chemického zloženia v systémoch na báze Fe-B. In Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT. - Bratislava : Ústav merania SAV, 2011, s. 60-63. ISBN 978-80-969672-3-0. Typ: **AED**
- ŠVEC, Peter - HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - MAŤKO, Igor - ILLEKOVÁ, Emília - BALOG, Martin - ŠEBO, Pavol - ŠVEC, Peter. Enhancement of resolution in chemical mapping of

alloy composites. In Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT. - Bratislava : Ústav merania SAV, 2011, s.56-59. ISBN 978-80-969672-3-0. Typ: **AED**

- HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - JANIČKOVIČ, Dušan - VLASÁK, Gabriel - ILLEKOVÁ, Emilia - MAŤKO, Igor - ŠVEC, Peter. **Preparation of thin ribbon and bulk glassy alloys in CoFeBSiNb(Ga) using planar flow casting and suction casting methods.** In Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, vol. 358, p. 1545-1549. (1.537 - IF2011). (2012 - Current Contents). ISSN 0022-3093. Typ: **ADCA**
- HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. **Structure analysis of CoFeBSiNb(Ga) pseudobulk metallic glasses.** In Applied Surface Science, 2012, p. 1-4. (2.103 - IF2011). (2012 - Current Contents). ISSN 0169-4332. Typ: **ADCA**
- HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - VLASÁK, Gabriel - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - GEMMING, T. - STOICA, M. - ŠVEC, Peter. **Magnetostriction behavior of pseudobulk CoFeBSiNb(Ga) systems.** In Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2012, vol., no., p. 1-4. (0.650 - IF2011). (2012 - Current Contents). ISSN 1557-1939. Typ: **ADCA**
- HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. Influence of Ga addition on structure, thermal and magnetic properties of CoFeBSiNb metallic glasses. In ASDAM 2012- The Ninth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, November 11-15, 2012, Smolenice, Slovakia : Conference Proceedings. Eds. Š. Haščík, J. Osvald. - Piscataway : IEEE, 2012, p. 295-298. ISBN 978-1-4673-1195-3. Typ: **AFBA**
- HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. Microstructure analysis of COFEBSINB metallic glasses with a various geometry prepared by planar flow casting and suction casting methods. In APCOM 2012 : Proceedings of the 18th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter, June 20 - 22, 2012, Štrbské Pleso, Slovak Republic. Eds. J. Vajda, I. Jamnický. - Bratislava : Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2012, p. 114-117. ISBN 978-80-227-3720-3. Typ: **AFBA**
- JANOTOVÁ, Irena - HOŠKO, Jozef - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter - GEMMING, T. - STOICA, M. **The study of structure of Fe-B-P based metallic glasses.** In Applied Surface Science, 2012, p. 1-4. (2.103 - IF2011). (2012 - Current Contents). ISSN 0169-4332. Typ: **ADCA**
- JANOTOVÁ, Irena - HOŠKO, Jozef - ŠVEC, Peter Jr. - JANIČKOVIČ, Dušan - VLASÁK, Gabriel - ŠVEC, Peter. **The study of magnetically soft Fe-B-P based nanostructures.** In Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2012, vol., no., p. 1-4. (0.650 - IF2011). (2012 - Current Contents). ISSN 1557-1939. Typ: **ADCA**
- JANOTOVÁ, Irena - HOŠKO, Jozef - ŠVEC, Peter - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter Jr. Structure of Fe-B-P based metallic glasses. In APCOM 2012 : Proceedings of the 18th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter, June 20 - 22, 2012, Štrbské Pleso, Slovak Republic. Eds. J. Vajda, I. Jamnický. - Bratislava : Slovenská technická univerzita, 2012, p. 345-348. ISBN 978-80-227-3720-3. Typ: **AFBA**
- JANOTOVÁ, Irena - HOŠKO, Jozef - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. The study of structure of Fe-B-P based metallic glasses. In Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2012 (SURFINT-SREN III), May 14-18, 2012, Florence, Italy : Extended Abstract Book of Conference. - Bratislava : Comenius University, 2012, p. 123. ISBN 978-80-223-3212-5. Typ: **AFE**
- ŠKORVÁNEK, Ivan - MARCIN, Jozef - CAPIK, Marek - JANOTOVÁ, Irena - KOVÁČ, Jozef - ŠVEC, Peter - IDZIKOWSKI, Bogdan. Soft magnetic Fe-based alloys for energy applications. In Proceedings of the scientific conference Physics of Materials 2012, 17-19 October 2012, Košice,

Slovakia. Editors Jana Tóthová, Vladimír Lisý. - Košice : TU, 2012, invited talk, p. 59-61. ISBN 978-80-553-1175-3. Typ: **AFBA**

- ŠVEC, Peter Jr. - ŠVEC, Peter - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - KOVÁČ, Jozef - ŠKORVÁNEK, Ivan. Formation, structure and properties of mono, bi and tri-layered rapidly quenched ribbons. In 19th Conference of Slovak Physicists, September 3-9, 2012, Prešov, Slovak Republic. - 2012. ISBN 978-80-970625-5-2. Typ: **AFDB**
- HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. **Structure analysis of CoFeBSiNb(Ga) pseudobulk metallic glasses.** In Applied Surface Science, 2013, vol. 269, p. 77-80. (2.112 - IF2012). (2013 - Current Contents). ISSN 0169-4332. Typ: **ADCA**
- HOŠKO, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - VLASÁK, Gabriel - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - GEMMING, T. - STOICA, M. - ŠVEC, Peter, **Magnetostriction behavior of pseudobulk CoFeBSiNb(Ga) systems.** In Journal of Superconductivity, 2013, vol. 26, no. 4, p. 797-800. ISSN 0896-1107. Typ: **ADCA**
- ŠVEC, Peter Jr. - JANOTOVÁ, Irena - HOŠKO, Jozef - KEPAPTSOGLOU D. M. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. Phase mapping of iron-based rapidly quenched alloys using precession electron diffraction. In APCOM 2013: Proceedings of the 19th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter, June 19 - 21, 2013, Štrbské Pleso, Slovak Republic. Eds. J. Vajda, I. Jamnický. - Bratislava : Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2013, p. 28-33. ISBN 978-80-227-3956-6. Typ: **AFBA**
- ŠKORVÁNEK, Ivan - MARCIN, Jozef - CAPIK, Marek - VARGA, Marek - KOVÁČ, Jozef - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter - IDZIKOWSKI, Bogdan. Soft magnetic melt-spun ribbons for energy and sensor applications. Acta Electrotechnica et Informatica, Vol. 13, No. 1, 2013, 43-48, DOI: 10.2478/aei-2013-0009, Eds. Faculty of Electrical Engineering and Informatics, Technical University of Košice, Slovak Republic, ISSN 1335-8243. Typ: **ADFB**