

Rozwój technologii wytwarzania magnesów

Stefan Gierlotka

W greckich przekazach najstarsze informacje o rudzie magnetytu pochodzą z około 800 roku p.n.e. Ich nazwa pochodzi od miasta Magnesia w obecnej Turcji, niedaleko Izmiru. Sposób wykonywania igieł kompasów opisano już w kronice dynastii Sung (960–1279). Namagnesowana igła, umieszczona w cienkiej rurce z trzciny, a następnie położona na powierzchni wody wskazywała południe. W starożytnych Chinach igły kompasów wskazywały południe, a nie jak w Europie północ. Kompaszy stosowane przez żeglarzy przyczyniły się do wielkich wypraw morskich i odkryć geograficznych.

Poznanie właściwości magnetyzmu

Rozwój badań nad magnetyzmem rozpoczął się w XIII wieku. W 1269 roku swoje doświadczenia z magnetyzmem opisał francuski uczonec Petrus Peregrinus de Maricourt w traktacie *Epistola Petri Peregrini ad Sygerum de Foucoucourt militem de magnete*. W traktacie wprowadził pojęcie biegunów magnetycznych na określenie miejsc silniej przyciągających na końcach namagnesowanego pręta.

Obserwacje pola magnetycznego z rozsypanymi opiłkami żelaza na papierze, pod którym umieszczony był magnes, przeprowadził i opisał Giovanni Battista Porta (1538–1615) w monografii *Magia naturalis*. Do pomiarów sił działających między magnesami Porta zastosował wagę.

Wyniki badań własnych i krytyczną ocenę ówczesnej wiedzy o magnetyzmie przedstawił William Gilbert (1544–1603) w dziele *De magnete, magneticisque corporibus et de magnete tellure physiologia nova plurimus et argumentis et experimentis demonstrata* – (O magnecie, ciałach magnetycznych i o wielkim magnecie – Ziemi, nowa fizjologia przedstawiona wieloma dowodami i eksperymentami). Wykazał, że magnetyt traci swoje właściwości wskutek ogrzewania. Piotr Curie (1859–1906) w roku 1895 wprowadził pojęcie temperatura Curie, po przekroczeniu której magnes traci właściwości. W Polsce znajdują się cztery egzemplarze pierwszego wydania dzieła Gilberta z 1600 roku: w Bibliotece Uniwersytetu Jagiellońskiego, Bibliotece PAN w Gdańsku oraz dwa egzemplarze w Bibliotece Uniwersytetu Wrocławskiego. Biblioteka Uniwersytetu Wrocławskiego posiada również dwa egzemplarze drugiego wydania z 1628 roku.

Od XVII wieku badania nad magnetyzmem stały się modne w całej Europie. W 1743 roku Daniel Bernoulli (1700–1782) zbudował magnes ze stali węglowej w kształcie podkowy. Anton Brugmaus (1732–1789), obserwując odpychanie bizmutu przez magnes, odkrył w 1778 roku zjawisko diamagnetyzmu. W 1786 roku Charls Coulomb (1736–1806), używając wagi skręceń, wy-



Magneszy w magnetoelektrycznym silniku z 1863 roku firmy Alliance

każal, że pole magnetyczne Ziemi wywiera na igłę magnetyczną moment obrotowy, którego wartość jest proporcjonalna do sinusa kąta odchylenia od południka ziemskiego.

W 1819 roku duński fizyk Hans Christian Oersted (1777–1851) zaobserwował zjawisko odchylenia igły magnetycznej przez prąd elektryczny płynący w przewodniku. Michael Faraday (1791–1867) wywnioskował, że wokół przewodu, w którym płynie prąd, powstaje pole magnetyczne. W 1831 roku odkrył zjawisko indukcji elektromagnetycznej oraz zaproponował pojęcie pola magnetycznego. Prace Dominique'a Arago (1786–1853) wykazały, że nawinięty na żelazo przewód, w którym płynie prąd elektryczny, powoduje magnesowanie rdzenia żelaznego. Jean-Baptiste Biot (1774–1862) i Félix Savart (1791–1841) podali prawo, określające wielkość i kierunek wektora indukcji magnetycznej w dowolnym punkcie pola magnetycznego wytwarzanego przez prąd elektryczny. André Ampère (1775–1836) określił kierunek powstałego pola magnetycznego. Badania nad magnesami prowadził Carl Friedrich Gauss (1777–1855), który zmierzył natężenie ziemskiego pola magnetycznego. Gauss wspólnie z Wilhelmem Weberem (1804–1891) opracował pierwszy układ jednostek miar, obejmujący zjawiska elektryczne i magnetyczne. Opracowane przez Jamesa Maxwella (1831–1879) cztery równania połączyły naukę o świetle, elektryczności oraz magnetyzmie.

Badanie mikroskopowe magnetyzmu

Mikroskopową naturę magnetyzmu próbował wyjaśnić André Ampère w 1836 roku, sugerując występowanie w magnetyku wewnętrznych prądów elektrycznych, płynących w zamkniętych obwodach. Uważał, że magnetyzm ma swoje źródło w ruchu ładunku elektrycznego, czyli elektronu. Dalszy rozwój magnetyzmu był związany z odkryciem elektronu w 1897 roku przez Josepha Thomsona (1856–1940). Odkrycie to zostało nagrodzone w 1906 roku Nagrodą Nobla.

W 1907 roku Pierre Weiss (1865–1940) wprowadził pojęcie pola molekularnego, występującego między atomami sieci krystalicznej. Odkrył, że momenty magnetyczne atomów ferromagnetyka ustawiają się w sposób zorientowany, nawet bez obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Sposób zorientowania jest związany z ukierunkowaniem kryształu metalicznego. Badania Weissa wykazały, że ferromagnetyk podzielony jest na małe obszary spontanicznego, jednorodnego namagnesowania, zwane domenami. Ze wzrostem temperatury powyżej punktu Curie ferromagnetyki przechodzą do stanu paramagnetycznego.

W 1928 roku Werner Heisenberg (1901–1976) wykazał występowanie oddziaływań wymiennych między atomami sieci krystalicznej ferromagnetyku, które mają naturę kwantową. Teoria kwantowa Heisenberga dała początek nowej interpretacji magnetyzmu, zastępując teorię pola molekularnego Weissa. W przeciwieństwie do teorii Weissa, w której obszary jednokowego namagnesowania zwane domenami nie pokrywają się z wielkością ziaren polikrystalicznego ferromagnetyku, w teorii Heisenberga ziarna te stanowią jednolite domeny.

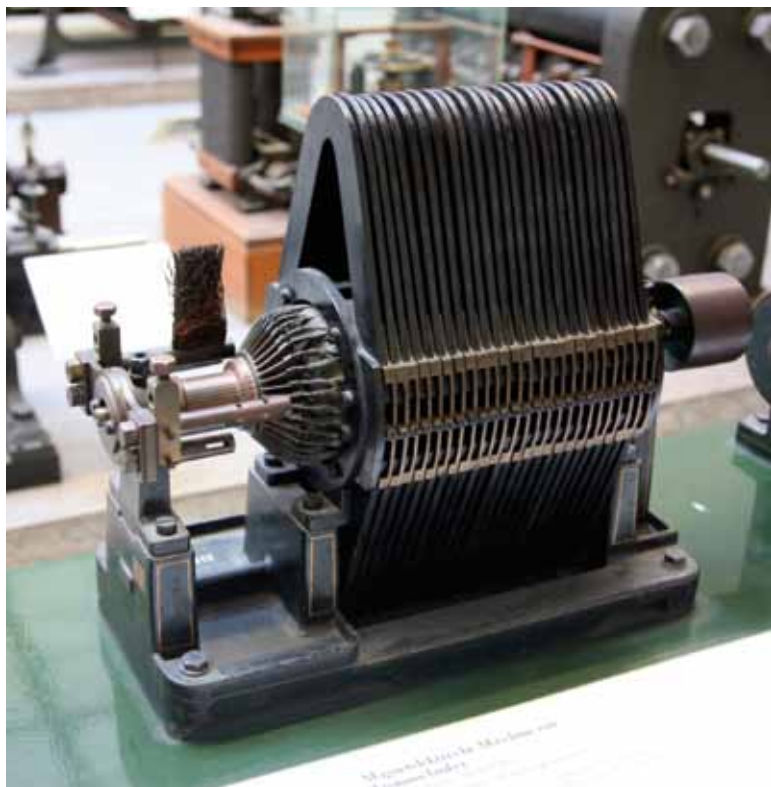
Badania Felixa Blocha (1905–1983) prowadzone w 1931 roku wykazały, że w dużych monokryształach ferromagnetycznych między dwiema sąsiednimi domenami występuje obszar przejściowy, zwany ścianą Blocha. W ścianie tej wektor namagnesowania przechodzi z położenia z jednej domeny do drugiej, przez obrót wokół osi prostopadłej do płaszczyzny ściany. W zewnętrznym polu magnetycznym wektory magnetyzacji poszczególnych domen ustawia-

ją się w kierunku tego pola, a po usunięciu obiektu z pola pozostają nadal namagnesowane. W 1960 roku wykazano możliwość istnienia magnetyków amorficznych, niezawierających ziaren o strukturze krystalicznej. Współczesna teoria wiąże pojęcie magnetyzmu ze spinowym momentem magnetycznym.

Technologia wykonywania pierwszych magnesów

Obok badań nad magnetyzmem prowadzono prace nad technologią wytwarzania magnesów. Renomowany angielski producent magnesów – Gowin Knight (1713–1772) – swój sposób wytwarzania magnesów utrzymywał w tajemnicy aż do śmierci. Dopiero z pozostawionych przez niego zapisków okazało się, że

reklama



Magnesy w magnetoelektrycznym silniku Hefner-Alteneck z 1873 roku

wyrabiał magnesy z proszku tłuczonych bryłek żelaza w wodzie. Uzyskaną zawiesinę tlenku żelazowego po odsączeniu mieszał z olejem lnianym i po uformowaniu wypiekał w ogniu. W XIX wieku wykonywano już magnesy ze stali nawęglanej o lepszej koercji magnetycznej od wcześniejszych, otrzymywanych z rudy magnetytu. W Anglii do produkcji magnesów stosowano nawęglaną stal chromową, a w Austrii nawęglaną stal wolframową.

Właściwości magnetyczne materiałów magnetycznych określa pętla histerezy opisująca zależność indukcji magnetycznej B od natężenia pola magnetycznego H . Przebieg tej krzywej ustalają dwie wielkości charakterystyczne dla materiałów magnetycznie twardych, tj. remanencja – pozostałość magnetyczna oraz koercja – odporność na rozmagnesowanie. Magnesy anizotropowe charakteryzują właściwości magnetyczne wyróżnione w określonym kierunku. Mikrostrukturę tych magnesów cechuje wyraźne uporządkowanie namagnesowania poszczególnych ziaren.

Ferrytowe materiały magnetyczne

Z końcem XIX wieku rozpoczęto pierwsze eksperymenty wykorzystania tlenków żelaza w nowych materiałach magnetycznych twardych, zwanych ferrytami. Rozwój ferrytowych rdzeni magnetycznych nastąpił dopiero w połowie XX wieku, gdy w procesie metalurgicznym zastosowano tlenki żelaza wraz ze związkami baru, strontu i ołowiu. Po sprasowaniu do wymaganych kształtów mieszaniny tlenku żelaza Fe_2O_3 z węglanem baru $BaCO_3$ lub węglanem strontu $SrCO_3$ są wyżarzane w temperaturze $1350^\circ C$. W procesie ferrytyzacji ziarna jednodomenowe stopu materiałowego $BaFe_{12}O_{19}$ lub $SrFe_{12}O_{19}$ są kierunkowane w polu magnetycznym. Ferryty charakteryzują się dużą anizo-

tropią magnetyczną i temperaturą Curie około $450^\circ C$. Zaletą ferrytów jest niska cena surowców.

Magnesy elastyczne są wykonywane przez mieszanie drobnego proszku ferrytu z tworzywem sztucznym, a następnie wyciskanie lub walcowanie, w celu uzyskania taśmy lub folii.

Magnesy alnico

W 1917 roku w Japonii do magnesów zastosowano stal kobaltową, znaną jako stal Hondy. Wysoka cena kobaltu uniemożliwiła rozwój tego materiału. W 1932 roku Tokushichi Mishima (1893–1975) z uniwersytetu w Tokio opracował nowy stop kobaltu, żelaza, niklu i aluminium, zwany alnico. Stop ten oprócz żelaza Fe zawiera 7–10% Al , 13–16% Ni , 20–40% Co oraz dodatki, takie jak Cu (3–5%), Ti (1–8%) oraz Nb lub Ta . Technologia wytwarzania tych magnesów polega na odlewaniu lub spiekaniu proszków. Dalsza obróbka cieplna polega na krystalizacji z kierunkowym odprowadzaniem ciepła oraz wyżarzaniu w polu magnetycznym. Zastosowany kobalt w stopie alnico podnosi temperaturę Curie do $850^\circ C$. Magnesy alnico charakteryzują się dużą stabilnością parametrów magnetycznych na temperaturę i posiadają koercję dziewięciokrotnie większą od magnesów ze stali wolframowej oraz trzykrotnie większą od magnesów ze stali kobaltowej. Wadą tych magnesów jest rozmagnesowywanie przez mechaniczne uderzenia. Wszystkie stopy alnico są mechanicznie twarde, kruche i odporne na korozję. Magnesy alnico znalazły zastosowanie w przyrządach pomiarowych, urządzeniach kontrolnych oraz w urządzeniach, gdzie jest wymagane pole magnetyczne stabilne w funkcji temperatury. W 1938 roku pojawiła się anizotropowa wersja tego materiału pod nazwą Ticonal II.

Krajowa produkcja magnesów alnico rozpoczęła się w 1939 roku i wykonywała je Huta Baildon w Katowicach. Wytwórnia magnesów Huty Baildon została oficjalnie utworzona dopiero w 1949 roku. W 1998 roku przekształcono produkcję magnesów alnico i kontynuuje je spółka „Magnesy Baildon” w Katowicach.

Magnesy wykonywane z pierwiastków ziem rzadkich

W 1966 roku G. Hoffer i K. Strnat z Air Force Materials Laboratory w Dayton, w stanie Ohio (USA), rozpoczęli badania nad materiałami magnetycznymi wykonywanymi z metali należących do grupy ziem rzadkich. Nowe opracowywane materiały magnetyczne sporządzane były z żelaza, kobaltu i lekkich lantanowców. Spośród metali ziem rzadkich jedynie lantanowce: cer – Ce , prazeodym – Pr , neodym – Nd , samar – Sm , lantan – La i itr – Y wykazywały zdolność do dużego namagnesowania, ale posiadały bardzo niską temperaturę Curie. Nowoczesne materiały magnetyczne oprócz żelaza zawierają lekkie lantanowce, zapewniające dużą anizotropię magnetokrystaliczną, oraz kobalt dla podwyższenia temperatury Curie. Materiały magnetyczne oparte na związkach ziem rzadkich posiadają dużą odporność na korozję.

Pierwsze magnesy typu $SmCo_5$, z grupy lantanowców, zawierające samar, opracowano w 1970 roku. Proces wykonywania magnesów $SmCo_5$ obejmuje ukierunkowanie ziaren sproszkowanego stopu w polu magnetycznym podczas spiekania wypra-



Magnes neodymowy

sek w temperaturze około 1120°C oraz wyżarzaniu w temperaturze 850°C. Ostatnim procesem jest magnesowanie w polu 2 T. Temperatura Curie magnesów SmCo_5 wynosi około 745°C.

Magnesy neodymowe

W 1983 roku odkryto właściwości magnetyczne związku neodymu z żelazem i borem $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Magnesy te zostały opracowane niezależnie, za pomocą odmiennych technologii. W Japonii wykonywano je metodą spiekania proszków, a w USA (General Motors) metodą szybkiego chłodzenia. Magnesy neodymowe oprócz żelaza zawierają około 15% neodymu i 6% do 8% boru. Neodym okazał się znacznie tańszy i posiada lepsze właściwości magnetyczne od samaru, jednakże jego temperatura Curie jest niższa. Podwyższenie temperatury Curie do 530°C osiągnięto przez dodanie boru do stopu. Właściwości magnetyczne stopu można korygować przez wprowadzenie kilkuprocentowych dodatkowych składników, jak: gal – Ga, miedź – Cu, niob – Nb i aluminium – Al.

Ulepszenie technologii metalurgii proszków doprowadziło do opracowania stopów o podwyższonej koercji oraz podniesienia temperatury Curie. Magnesy neodymowe typu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ osiągają namagnesowanie przekraczające 1,6 T.

Magnesy odlewane typu Nd-Fe-C nie rozpowszechniły się w technice, pomimo ich niedrożej technologii produkcji. Posiadają niską temperaturę Curie, wynoszącą 262°C, a ich namagnesowanie nie przekracza 0,6 T.

Nowoczesne magnesy nanokrystaliczne

W 1990 roku Michael Coey z Trinity College w Dublinie opracował nowy materiał magnetyczny $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$. Magnesy wytwarzane przez syntezę proszków samaru i żelaza są prasowane w polu magnetycznym. Zawarty w związku azot powoduje podwyższenie temperatury Curie do 470°C. Namagnesowanie stopu osiąga 0,9 T.

Z końcem XX wieku opracowano nowy nanokrystaliczny materiał magnetyczny, zbudowany z ziaren o wielkość mniej-

szej niż 100 nm. Ziarna nanokrystalów, w odróżnieniu od monokrystalów, są oddzielone od siebie granicami o większej energii powierzchniowej i nieuporządkowanej strukturze. Wysoką remanencję magnetyczną nanokrystaliczne magnesy zawdzięczają pierwiastkom grupy ziem rzadkich połączonych z żelazem. Dobre właściwości magnetyczne wynikają z ferromagnetycznego sprzężenia momentów magnetycznych neodymu z żelazem. W produkcji magnesów zastosowanie znalazł związek $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ oraz $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$.

Literatura

- [1] LEONOWICZ M., WYSŁOCKI J.: *Współczesne magnesy*. WNT. Warszawa 2005.
- [2] WRÓBLEWSKI A.: *Encyklopedia fizyki współczesnej*. PWN. Warszawa 1983.
- [3] PARASNIS D.: *Magnetyzm: Od magnesu naturalnego do wędrówek biegunów*
- [4] GIERLOTKA S.: *Historia elektrotechniki*. Wydawnictwo Naukowe Śląsk – Katowice 2012.
- [5] RAWA H.: *Elektryczność i magnetyzm w technice*. PWN Warszawa 2001.

dr hab. inż. Stefan Gierlotka

reklama