



11th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE  
ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Struktura i własności magnetyczne kompozytów typu nanokrystaliczny proszek stopu  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$  - polimer \*

B. Ziębowicz <sup>a</sup>, D. Szewieczek <sup>b</sup>, L.A. Dobrzański <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Zakład Technologii Procesów Materiałowych i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska  
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

<sup>b</sup>Zakład Zarządzania Jakością, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska  
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

W pracy przedstawiono wyniki badań struktury i własności magnetycznych nanokrystalicznych proszków stopu  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$  oraz kompozytów powstałych w wyniku ich połączenia z polietylenem (PEHD) - 5% masowo. Kompozyty otrzymano w procesie prasowania jednostronnego jednoosiowego w temperaturze 170°C pod ciśnieniem 200 MPa.

## 1. WPROWADZENIE

Proces nanokrystalizacji materiałów metalowych może być realizowany w różny sposób. Najczęściej znajduje zastosowanie nanokrystalizacja termiczna struktury amorficznej lub proces mielenia materiału amorficznego [1, 2]. Podstawową wadą nanokrystalizacji termicznej są ograniczenia dotyczące postaci geometrycznej wyrobów (taśma o grubości nieprzekraczającej 0,05 mm), która znacznie zawęża zakres ich stosowania. W celu zwiększenia możliwości aplikacyjnych nanomateriałów otrzymanych tą metodą z taśm wytwarza się proszki, które następnie służą jako komponent kompozytów, w których środkiem wiążącym są polimery chemo lub termoutwardzalne [3 - 5].

Celem niniejszej pracy jest połączenie procesu nanokrystalizacji termicznej i mechanicznej szkła metalicznego  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ , a następnie zbadanie struktury i własności uzyskanych w ten sposób proszków oraz kompozytów powstałych w wyniku ich połączenia z polietylenem (PEHD).

## 2. PRZEBIEG BADAŃ

Do badań wykorzystano amorficzne taśmy szkła metalicznego  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$  grubości 0,04 mm i szerokości 7 mm w stanie „as quenched”. Taśmy obrobiono cieplnie

\* Autorzy uczestniczą w realizacji projektu CEEPUS Nr PL-013/02-03 kierowanego przez Prof. L.A. Dobrzańskiego.

poprzez wygrzewanie w temperaturze 550°C przez 1h w atmosferze argonu. Produktami obróbki cieplnej amorficznych taśm szkła metalicznego  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  są fazy: krystaliczna  $\alpha\text{Fe}(\text{Si})$  i amorficzna międzyziarnowa - utworzone w wyniku krystalizacji pierwotnej [6].

Proszki z nanokrystalicznego stopu  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  wytworzono poprzez mielenie, wstępnie pokruszonych taśm, w młynku typu "shaker" 8000 SPEX CertiPrep Mixer/Mill przez 15 minut, 1 godzinę oraz 5 godzin w powietrzu.

Na podstawie badań rentgenowskich, w celu obliczenia wielkości krystalitów taśm i wytworzonych z nich proszków, zastosowano zależność Scherrera [7], opartą na pomiarze szerokości linii dyfrakcyjnej:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos\theta_B} \quad (1)$$

gdzie:

- d – średnica cząstki krystalicznej [nm],
- B – poszerzenie linii dyfrakcyjnej mierzone w połowie jej maksymalnego natężenia [rad],
- $\lambda$  – długość fali użytego promieniowania rentgenowskiego [nm],
- $\theta_B$  – kąt ugięcia wiązki promieniowania odpowiadający maksimum braggowskiemu [°].

Przygotowane proszki wykorzystano do wykonania kompozytu. Jako środek wiążący posłużył proszek polietylenu niskociśnieniowego o dużej gęstości – PEHD o udziale 5% masowo. Komponenty zostały wymieszane w młynku typu "shaker" 8000 SPEX CertiPrep Mixer/Mill. Czas mieszania wynosił 20 minut. Kompozyty prasowano jednostronnie jednoosiowo w temperaturze 170°C pod ciśnieniem 200 MPa przez 15 minut w powietrzu. W wyniku prasowania otrzymano próbki o średnicy  $d = 25$  mm i wysokości  $h = 3$  mm, obliczono także ich gęstość. Badania własności magnetycznych nanokrystalicznych proszków oraz kompozytów przeprowadzono na rdzeniach o średnicy zewnętrznej 25 mm i wewnętrznej 20 mm na urządzeniu FERROMETR-1, które składa się z komputera PC, wyposażonego w kartę aktywizacji danych PC-Lab, firmy Advantech (PCL – 812 PG) oraz programu komputerowego umożliwiającego jego obsługę.

Do badań proszków wykorzystano mikroskop skaningowy DSM 940 firmy OPTON stosując powiększenie 3000x. Badania struktury nietrawionych zglądów przekrojów prostopadłych do kierunku prasowania kompozytów wykonano na mikroskopie świetlnym LEICA MEF4A stosując powiększenie 200x.

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki obliczeń wielkości krystalitów dla obrobionej cieplnie taśmy i wytworzonych z nich proszków przedstawiono w tabelicy 1. W wyniku mielenia wielkość krystalitów w proszkach praktycznie nie zmienia się w porównaniu z obrobioną cieplnie taśmą.

Tablica 1  
Wielkość krystalitów badanych materiałów metalowych

Rodzaj materiału	Wielkość krystalitów [nm]
Taśma $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ – obróbka cieplna $550^\circ\text{C}/1\text{h}$	22
$\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ proszek - mielenie 15 min.	19
$\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ proszek - mielenie 1 h	21
$\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ proszek - mielenie 5 h	20

Wyniki obliczeń gęstości kompozytów przedstawiono w tablicy 2. Różnica w gęstości kompozytów wynika z tego, że do ich wytworzenia wykorzystano proszki o różnej wielkości cząstek, co wpływa na udział porów w kompozycie (rys. 1). Największą gęstość  $5,9 \text{ g/cm}^3$  posiada kompozyt z proszkiem mielonym przez 5 h, a najmniejszą  $5,5 \text{ g/cm}^3$  kompozyt z proszkiem mielonym przez 15 min.

Tablica 2  
Gęstość otrzymanych kompozytów

Rodzaj kompozytu	Gęstość [ $\text{g/cm}^3$ ]
PEHD (5% masowo) + proszek $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ - mielenie 15 min.	5,5
PEHD (5% masowo) + proszek $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ - mielenie 1 h	5,7
PEHD (5% masowo) + proszek $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ - mielenie 5 h	5,9

Średnie wyniki pomiarów własności magnetycznych proszków  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  oraz kompozytów typu PEHD - proszek  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  przedstawiono w tablicy 3. Własności magnetyczne badanych proszków i kompozytów z ich udziałem maleją w porównaniu z własnościami stopu  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  w stanie „as quenched” i po obróbce cieplnej w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  przez 1 h. Czas mielenia wpływa na własności magnetyczne proszków i kompozytów z ich udziałem - im dłuższy czas mielenia, tym własności magnetyczne są gorsze.

Koercja  $H_c$  dla taśm stopu  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  w stanie „as quenched” wynosi  $36,68 \text{ A/m}$ , remanencja  $B_r$   $0,3153 \text{ T}$ , natomiast przenikalność magnetyczna  $\mu$  ma wartość  $7678$ . Własności magnetyczne dla taśm stopu  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  obrobionych cieplnie przez  $550^\circ\text{C}/1\text{h}$  polepszają się i wynoszą: koercja,  $H_c$   $8,42 \text{ A/m}$ , remanencja  $B_r$   $0,9272 \text{ T}$ , przenikalność magnetyczna  $\mu$   $168587$ .

Dla proszków stopu  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  koercja  $H_c$  wynosi od  $16,12 \text{ A/m}$  (proszek mielony przez 15 min.) do  $45,21 \text{ A/m}$  (proszek mielony przez 5 h). Wartości remanencji  $B_r$  zawierają się w przedziale od  $0,0001 \text{ T}$  dla proszku mielonego przez 1 h do  $0,0017 \text{ T}$  dla proszku mielonego przez 15 min. Przenikalność magnetyczna  $\mu$  zmienia się od  $41$  dla proszku mielonego przez 15 min. do  $25$  dla proszku mielonego przez 5 h.

Własności magnetyczne otrzymanych kompozytów maleją w porównaniu z własnościami proszków. Koercja wynosi od  $26,16 \text{ A/m}$  (kompozyt PEHD + proszek mielony przez 15 min.) do  $157 \text{ A/m}$  (kompozyt PEHD + proszek mielony przez 5 h). Wartości remanencji  $B_r$  zawierają się w przedziale od  $0,0037 \text{ T}$  dla kompozytu PEHD + proszek mielony przez

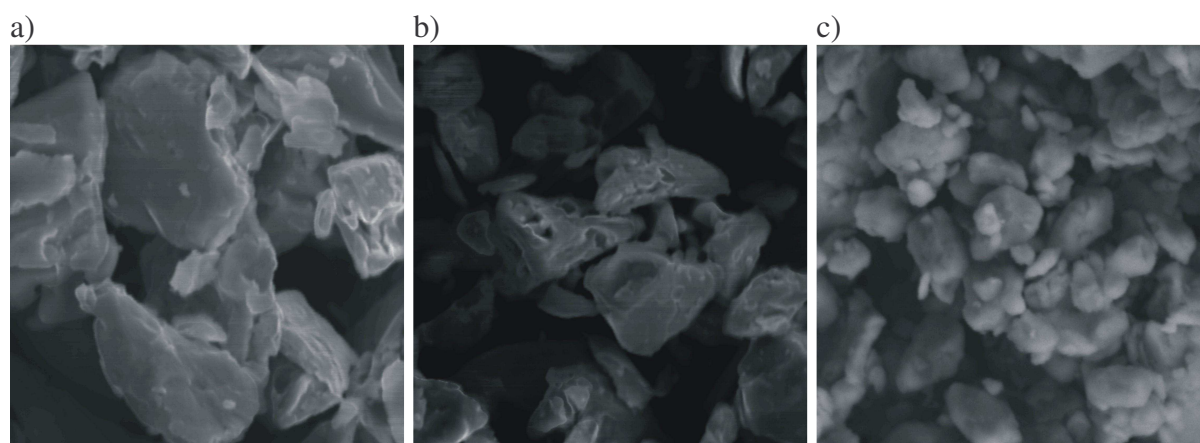
15 min. do 0,0050 T dla kompozytu PEHD + proszek mielony przez 5 h. Przenikalność magnetyczna  $\mu$  zmienia się odpowiednio od 38 do 17.

Tablica 3

Własności magnetyczne badanych materiałów

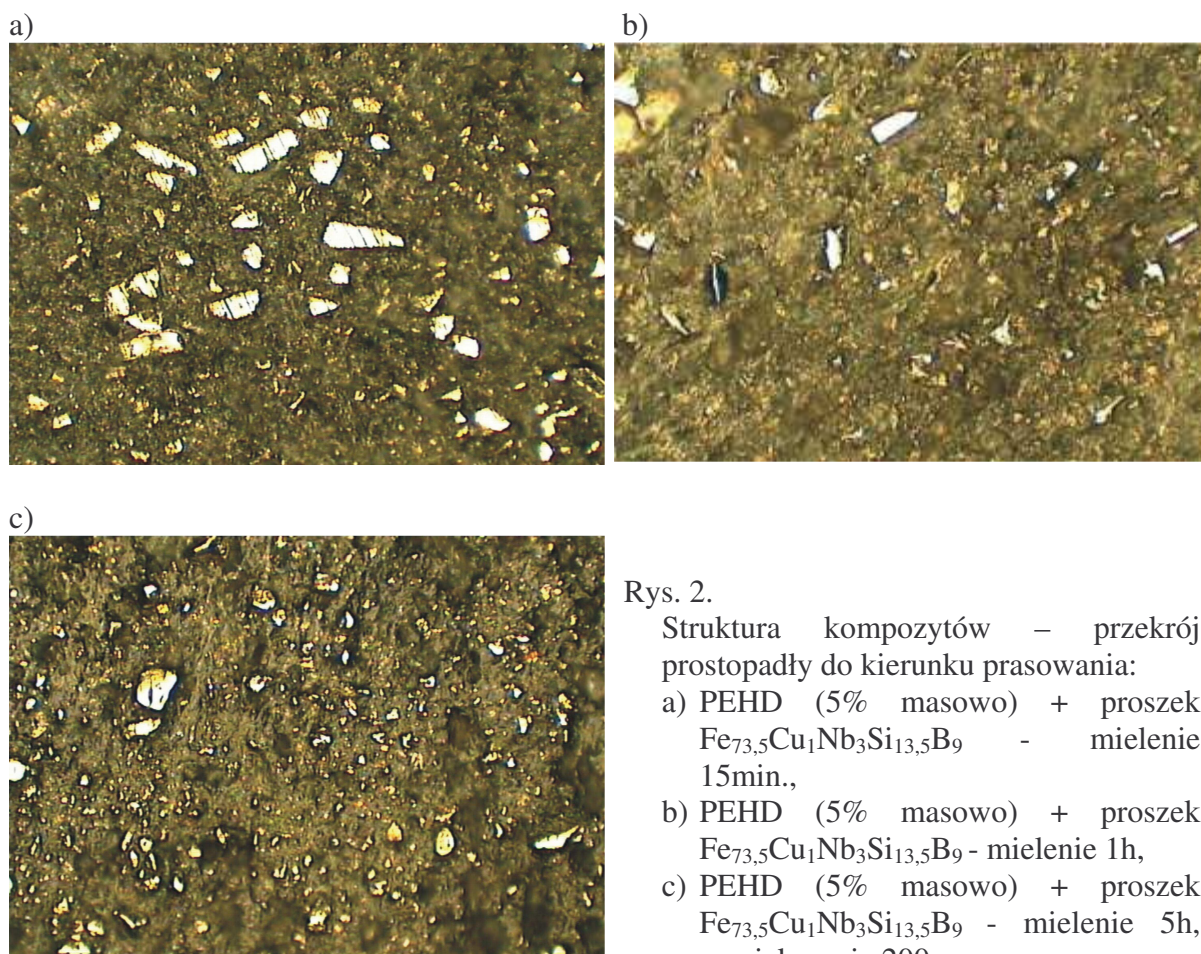
Rodzaj materiału	$H_c$ [A/m]	$B_r$ [T]	$H_{max}$ [A/m]	$B_{max}$ [T]	$\mu$
Taśma $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ - "as quenched"	36,68	0,3153	926,9	0,8119	7678
Taśma $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ - obróbka cieplna 550°C/1h	8,42	0,9272	712,9	1,2793	168587
$Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ proszek - mielenie 15 min.	16,12	0,0017	1290,6	0,0616	41
$Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ proszek - mielenie 1 h	42,59	0,0001	1486,7	0,0528	30
$Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ proszek - mielenie 5 h	45,21	0,0003	1293,0	0,0407	25
Kompozyt: PEHD (5% masowo) + proszek $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ - mielenie 15 min.	26,16	0,0037	1079,1	0,0439	38
Kompozyt: PEHD (5% masowo) + proszek $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ - mielenie 1 h	116,53	0,0042	1089,8	0,0559	32
Kompozyt: PEHD (5% masowo) + proszek $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ - mielenie 5 h	157,56	0,0050	1097,6	0,0192	17

Na rysunku 1 przedstawiono porównanie kształtu i wielkości cząstek proszku w zależności od czasu mielenia. Rysunek 2 przedstawia strukturę otrzymanych kompozytów na zglądach prostopadłych do kierunku ich prasowania. Ujawnia ona nierównomierne rozłożenie proszków w kompozytach oraz różnice w ich wielkości i kształcie.



Rys. 1. Porównanie kształtu i wielkości cząstek proszku  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ : a) po 15 minutach mielenia, b) po 1 godzinie mielenia, c) po 5 godzinach mielenia, powiększenie 3000x





Rys. 2.

Struktura kompozytów – przekrój prostopadły do kierunku prasowania:

- a) PEHD (5% masowo) + proszek  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  - mielenie 15min.,
- b) PEHD (5% masowo) + proszek  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  - mielenie 1h,
- c) PEHD (5% masowo) + proszek  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  - mielenie 5h, powiększenie 200x

#### 4. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wpływ czasu mielenia taśm na strukturę i własności magnetyczne proszków wytworzonych ze stopu  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  po obróbce cieplnej w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  przez 1h. Im dłuższy czas mielenia taśm, tym własności magnetyczne proszków (koercja  $H_c$ , remanencja  $B_r$ , przenikalność magnetyczna  $\mu$ ) są gorsze. W wyniku mielenia wielkość krystalitów w proszkach praktycznie nie zmienia się w porównaniu z obrobioną cieplnie taśmą. Gęstość kompozytów zależy od parametrów technologicznych otrzymywania proszków wykorzystanych do ich wytworzenia. Cząstki proszków stopu  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  mają kształt nieregularny, a ich rozłożenie w kompozycie jest nierównomierne. Własności magnetyczne kompozytów w stosunku do własności metalowego komponentu proszkowego ulegają pogorszeniu.

#### LITERATURA

1. T. Kulik, Nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie otrzymywane przez krystalizację szkieł metalicznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1998.

2. M. E. McHenry, M. A. Willard, D. E. Laughlin, Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets, *Progress in Materials Science*, 44 (1999), 291-433.
3. M. Jurczyk, *Nanomateriały*, Wydawnictwo Polityki Poznańskiej, Poznań, 2001.
4. D. Szewieczek, B. Ziębowicz, L. A. Dobrzański, Badania wstępne nad uzyskaniem kompozytów typu polimer-proszek szkła metalicznego, *Proceedings 10<sup>th</sup> International Scientific Conference AMME'2001*, Gliwice-Kraków-Zakopane, 2001, 555-558.
5. M. Leonowicz, *Nanokrystaliczne materiały magnetyczne*, WNT, Warszawa, 1998.
6. D. Szewieczek, J. Tyrlik-Held, S. Lesz, *Proceedings of the Scientific Conference M<sup>3</sup>E*, Gliwice (2000) 267-272.
7. Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1995.