



11th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Badania struktury i własności magnetycznych stopu $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$
w postaci proszku*

P. Gramatyka, S. Griner, R. Nowosielski

Zakład Materiałów Funkcjonalnych, Nanokrystalicznych i Zrównoważonych Technologii
Proekologicznych, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

W pracy badano wpływ kolejno następującej po sobie nanokrystalizacji termicznej i mechanicznej szkła metalicznego $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ na proces wytwarzania nanokrystalicznych materiałów proszkowych. Przeprowadzone badania pozwoliły określić wpływ czasu mielenia, temperaturę wstępnej obróbki cieplnej taśmy szkła metalicznego Finemet na przebieg nanokrystalizacji i strukturę materiału proszkowego, średnią średnicę ziaren proszku oraz jego własności magnetyczne.

1. WPROWADZENIE

Nanokrystaliczny stop $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ znany pod nazwą handlową Finemet, ze względu na swoje znakomite miękkie własności magnetyczne (bardzo mała koercja H_c i duża wartość początkowej przenikalności magnetycznej μ_i) był w ostatnich latach obiektem wielu szczegółowych analiz.

Większość z badań przeprowadzano na stopach w postaci cienkich taśm szkieł metalicznych [1-3], które w wyniku nanokrystalizacji termicznej charakteryzują się jednak dużą kruchością, co w znacznym stopniu ogranicza ich praktyczne zastosowanie. Dlatego też, ostatnio obserwuje się coraz większe zainteresowanie materiałami nanokrystalicznymi w postaci proszków [4-7], które przez różnego rodzaju konsolidację można dowolnie kształtować w określone wyroby.

Do najczęściej stosowanych technik konsolidacji materiałów proszkowych można zaliczyć m.in. spiekanie [8], prasowanie pod wysokim ciśnieniem (nawet do 5GPa) [9], prasowanie na ciepło [10,11], zagęszczanie wybuchowe [12,13] oraz zestalenie za pomocą polimerów, spoiwami mineralnymi lub niskotopliwymi metalami (np. cynkiem) [14].

Celem niniejszej pracy jest uzyskanie proszkowego materiału magnetycznie miękkiego ze szkła metalicznego Finemet, w wyniku kombinacji nanokrystalizacji termicznej i wysokoenergetycznego mielenia oraz określenie jego struktury i własności magnetycznych.

* Część badań została sfinansowana w ramach projektu KBN Nr PBZ/KBN-013/T08/46.

2. PRZEBIEG BADAŃ

Badania przeprowadzono na taśmach ze stopu amorficznego Finemet o składzie chemicznym $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Taśmy szkła metalicznego otrzymane metodą ciągłego odlewania na powierzchnię wirującego walca miały grubość 0,029 mm i szerokości 9 mm.

W celu uzyskania struktury nanokrystalicznej, stop $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ poddano wygrzewaniu izotermicznemu w temperaturze 550°C przez 1 godzinę w piecu elektrycznym komorowym firmy Thermolyne typu F6020C w atmosferze argonu.

Obrobione cieplnie taśmy zostały wstępnie pocięte na odcinki o długości 5 mm, a następnie poddane wysokoenergetycznemu mieleniu w czasie 1, 2, 3, 4 i 5 godzin. Proces mielenia realizowany był w młynku typu „sheaker” (8000 SPEX CertiPrep Mixer/Mill). Otrzymane w ten sposób proszki odprężono w temperaturze 350°C w atmosferze argonu.

Zmiany struktury towarzyszące nanokrystalizacji termicznej oraz mechanicznej, badano na dyfraktometrze rentgenowskim DRON-2 z zastosowaniem lampy o anodzie kobaltowej oraz w transmisyjnym mikroskopie elektronowym Tesla BS 540. Cienkie folie z taśm oraz materiału proszkowego uzyskano poprzez ścienianie elektrochemiczne i ścienianie jonowe.

Obserwacje mikroskopowe kształtu i wielkości materiału proszkowego przeprowadzono w elektronowym mikroskopie skaningowym OPTON DS 540.

Pomiar wielkości ziarna otrzymanych proszków wykonano przy użyciu zbieżnego strumienia laserowego Analysette 22 firmy FRITSCH.

W celu zbadania własności magnetycznych, wytworzony materiał proszkowy zestalono w formie, dodając 5% (objętościowych) PV (poliwinylu). W wyniku tego procesu otrzymano toroidalny rdzeń o średnicy wewnętrznej 28 mm, zewnętrznej 34 mm i wysokości 7 mm.

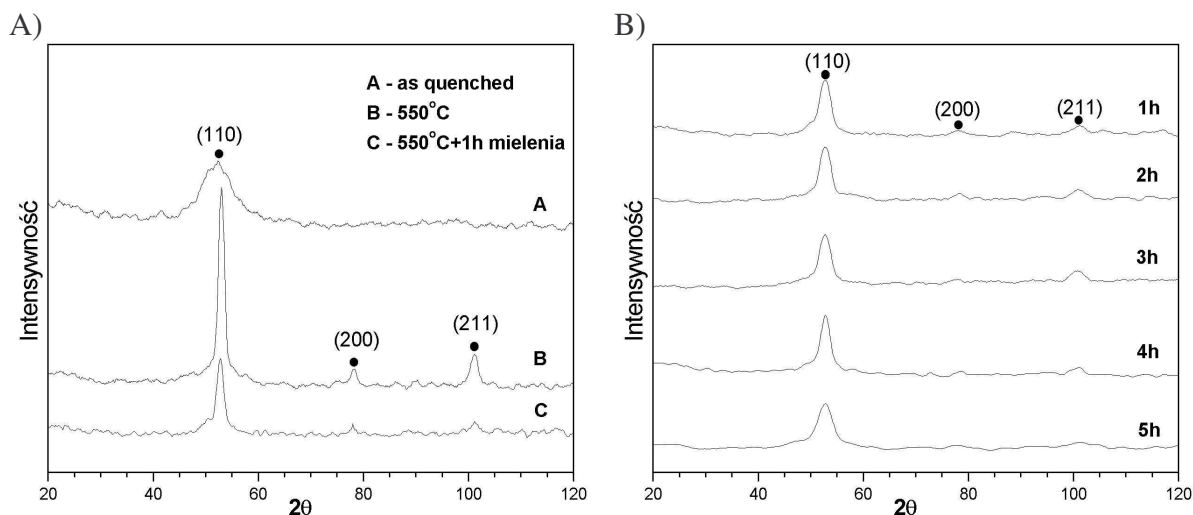
Pomiar własności magnetycznych taśm (w stanie bezpośrednio po odlaniu i po obróbce cieplnej), oraz zestalonych proszków przeprowadzono przy użyciu systemu pomiarowego FERROMETR.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badania rentgenowskie pokazały, że struktura stopu $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ w stanie wyjściowym była całkowicie amorficzna, co na dyfraktogramie ujawnia się jako szeroko kątowy pik pochodzący od fazy amorficznej (rys. 1A). Po obróbce cieplnej w 550°C zaobserwowano krystalizację amorficznej osnowy, o czym świadczą wąski i wysoki pik o dużej intensywności dla kąta $2\theta = 52,8^\circ$ oraz piki (200) i (211) pochodzące od fazy α -Fe (rys.1A). Po procesie wysokoenergetycznego mielenia taśm na dyfraktogramach materiału proszkowego (rys. 1B) zaobserwowano poszerzenie linii dyfrakcyjnych i stopniowe zmniejszanie ich intensywności, wskazujące na zmiany struktury nanokrystalicznej stopu, czego powodem jest wzrost udziału fazy amorficznej. We wszystkich analizowanych przypadkach najbardziej wyraźne zmiany wysokości i szerokości prążka dyfrakcyjnego występują dla promieniowania rentgenowskiego odbitego od płaszczyzny (110) α -Fe. Po wydłużeniu czasu mielenia na dyfraktogramach proszków, odnotowano stopniowe zmniejszanie się intensywności wszystkich pików pochodzących od fazy α -Fe.

Z przeprowadzonych badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym wynika, że badany stop $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ w stanie bezpośrednio po odlaniu wykazuje strukturę amorficzną, o charakterystycznym kontraście rozproszeniowym. Po wygrzaniu taśmy w 550°C przez 1 godzinę (rys. 2A), zaobserwowano powstanie nanokrystalicznej struktury składającej się z licznych sferycznych nanokryształów α -Fe w osnowie amorficznej.

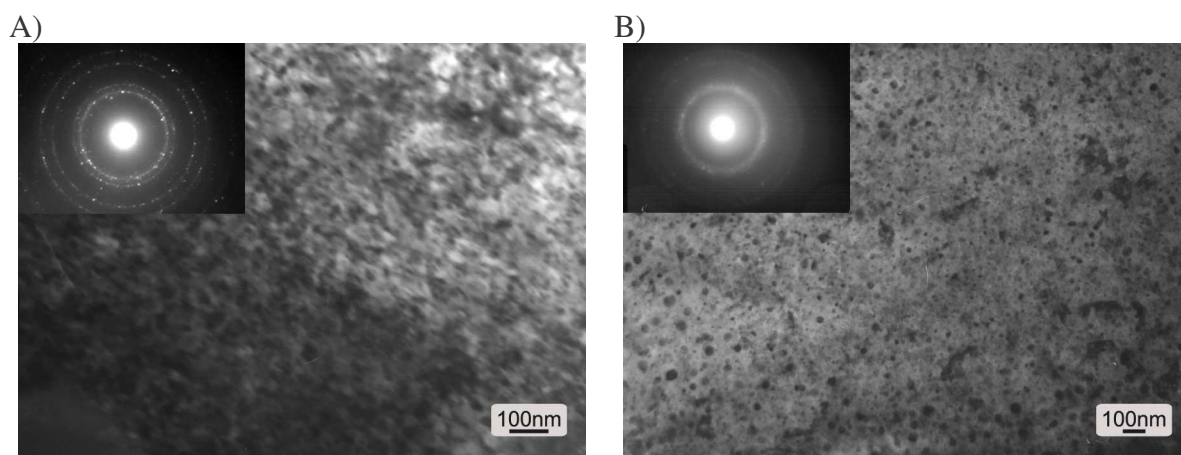
Przeprowadzony proces wysokoenergetycznego mielenia takiej taśmy o strukturze nanokrystalicznej spowodował również zmiany obrazu struktury proszku obserwowanej w TEM. Porównanie struktur nanokrystalicznej taśmy oraz proszku, sprawia wrażenie, że ilość i wielkość krystalitów fazy α -Fe jest mniejsza w materiale proszkowym (rys. 2B). Uzyskany dyfraktogram struktury proszku charakteryzuje się obok słabych prążków struktury krystalicznej, szerokim, rozmytym prążkiem struktury amorficznej. Takie wyniki badań mogą świadczyć o zmianie wzajemnego udziału objętościowego fazy amorficznej i fazy krystalicznej po mieleniu, w kierunku zwiększania się udziału fazy amorficznej.



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej stopu $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$

A) w stanie amorficznym, po wygrzaniu oraz po 1h mielenia

B) mielonego w czasie, od 1h do 5h



Rys. 2. Struktura oraz dyfraktogram stopu $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$

A) po wygrzaniu w temperaturze 550°C , TEM

B) po wysokoenergetycznym mieleniu przez 1 godzinę, TEM

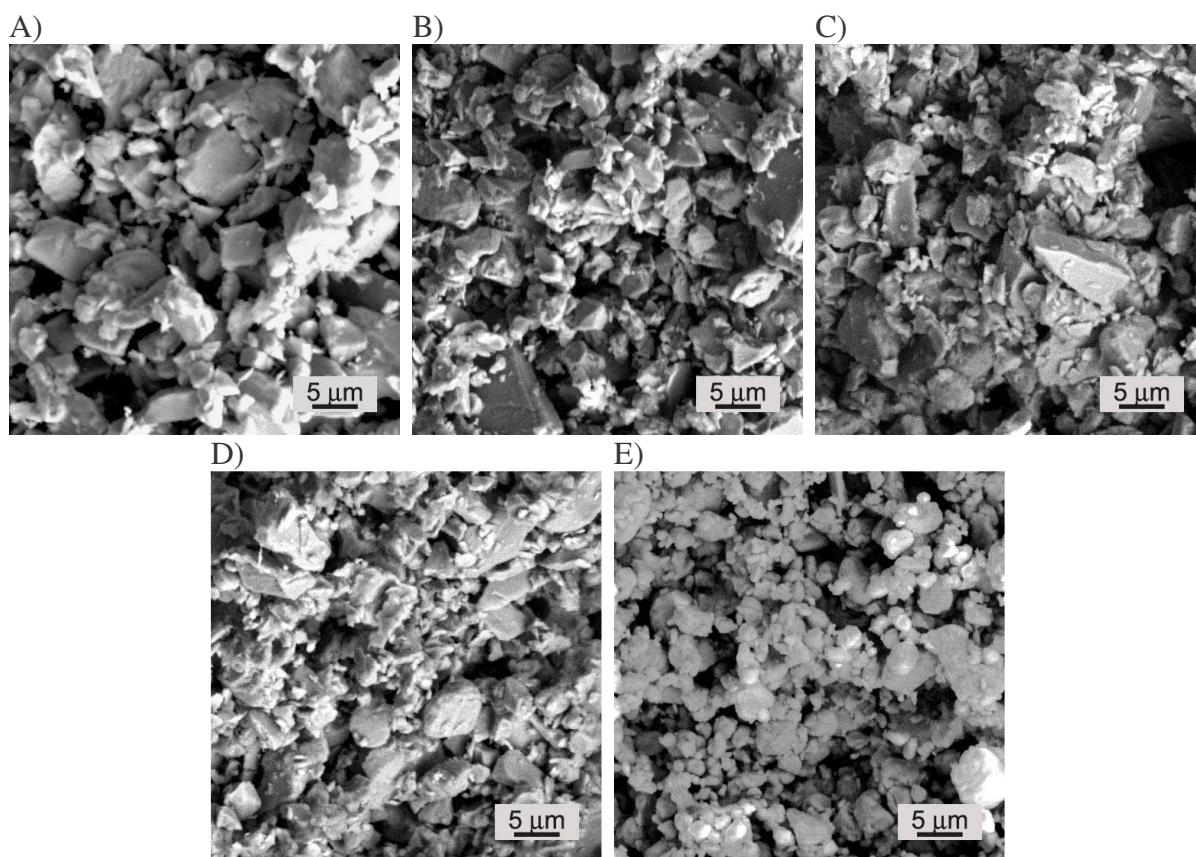
W oparciu o metodę Scherrera, wyznaczono wielkość krystalitów α -Fe w otrzymanym proszku. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 1. Stwierdzono, że ze wzrostem czasu mielenia nanokrystalicznej taśmy szkła metalicznego, wielkość krystalitów α -Fe maleje zarówno w materiale proszkowym nie odprężonym oraz odprężonym w temperaturze 350°C .

Tabela 1

Wielkość krystalitów α -Fe w wytworzonym proszku nanokrystalicznym $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$

Czas mielenia [h]		1	2	3	4	5
Wielkość krystalitów [nm]	bez odprężania	10,30	9,82	9,02	8,87	7,98
	odprężanie w 350°C	12,52	11,23	10,42	10,27	9,16

Obserwacje w elektronowym mikroskopie skaningowym materiału proszkowego, otrzymanego w wyniku różnych czasów wysokoenergetycznego mielenia (rys. 3), wykazały, że wraz ze zwiększaniem czasu mielenia, wielkość proszku wyraźnie maleje (rys. 4) osiągając po pięciu godzinach mielenia średnią średnicę 3-4 [μm].



Rys.3. Zdjęcia SEM proszku Finemet z taśmy wygrzewanej w temp. 550°C przez 1h, a następnie mielonej przez: A) 1h, B) 2h, C) 3h, D) 4h, E) 5h.

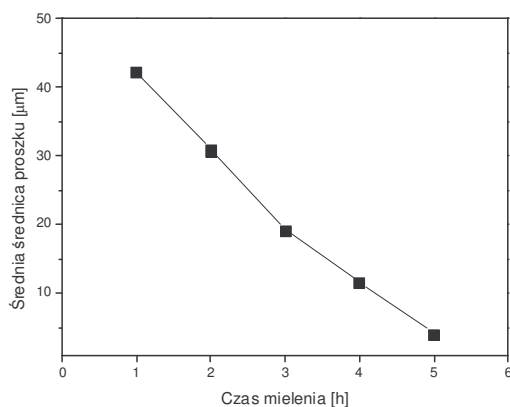
Badania własności magnetycznych taśm stopu $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ oraz zestalonego materiału proszkowego, analizowano na podstawie charakterystyki pętli histerezy (tabela 2). Wygrzanie stopu w temperaturze 550°C przez 1 godzinę powoduje, w porównaniu do stanu bezpośrednio po odlaniu, uzyskanie najlepszych własności magnetycznych. Dla tego wariantu obróbki cieplnej uzyskano wartość pozostałości magnetycznej 0,879 [T], natężenia pola koercji 16 [A/m] oraz indukcji maksymalnej 1,2 [T].

Tabela 2

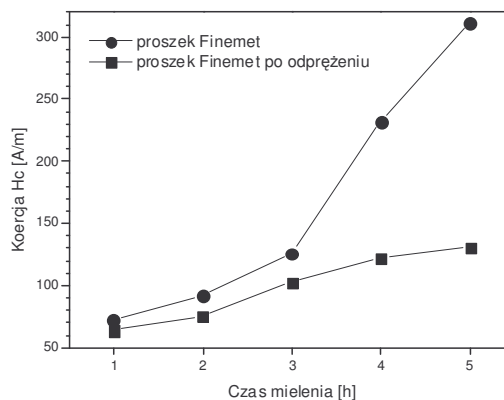
Własności magnetyczne stopu $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$

Charakterystyka próbek			f [Hz]	Hmax [A/m]	Bmax [T]	Br [T]	Hc [A/m]
Temp. wygrzewania [°C]	Czas mielenia [h]	Temp. odprężania [°C]					
as quenched			50	2020	0,972	0,46	67,9
550				1345	1,2	0,879	16
550	1	bez odprężania	50	1478	0,015	0,0013	73
	2			1395	0,012	0,001	92,2
	3			1396	0,012	0,0006	126
	4			1398	0,012	0,001	232
	5			1381	0,014	0,001	312
	1	350	50	1279	0,022	0,0031	64
	2			1268	0,019	0,0031	75,3
	3			1344	0,025	0,0027	103
	4			1299	0,032	0,0038	122
	5			1258	0,025	0,0029	131

Wysokoenergetyczne mielenie nanokrystalicznej taśmy znacznie pogarsza miękkie własności magnetyczne otrzymanego materiału proszkowego. Po godzinie mielenia natężenie pola koercji zestalonego proszku wynosi 73 [A/m] i wraz z wydłużeniem czasu mielenia zdecydowanie wzrasta osiągając po 5 godzinach wartość 312 [A/m] (rys. 5).



Rys. 4. Wpływ czasu mielenia na średnią średnicę proszku stopu Finemet



Rys. 5. Wpływ czasu mielenia na natężenie pola koercji materiału proszkowego

Zaobserwowano, że materiał proszkowy otrzymany po 1, 2 i 3 godzinach mielenia oraz ten sam materiał odprężony w temperaturze 350°C przez 1 godzinę, posiada dla stanu odprężonego trochę niższe wartości natężenia pola koercji (rys. 5). Odprężenie proszku uzyskanego po 4 i 5 godzinach mielenia powoduje, w porównaniu z materiałem nieodprężonym, korzystne zmniejszenie wartości natężenia pola koercji - dla próbki otrzymanej po mieleniu przez 4 godziny z 232 [A/m] do 122 [A/m] oraz dla próbki po 5 godzinach mielenia z 312 [A/m] do 131 [A/m] (rys. 5).

4. PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki badań wskazują, że stosując kombinację nanokrystalizacji termicznej i wysokoenergetycznego mielenia taśmy szkła metalicznego Finemet, możliwe jest uzyskanie proszku o strukturze nanokrystalicznej.

Ze wzrostem czasu mielenia nieznacznie maleje intensywność linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy α -Fe z równoczesnym poszerzeniem piku dyfrakcyjnego oraz zmniejszaniem się wielkości krystalitów. Wskazuje to na procesy intensywne rozdrabniania proszku na skutek mielenia, z równoczesnym rozpoczęciem przemian zwiększających udział struktury amorficznej.

Materiał w postaci proszku, w porównaniu z taśmą wygrzaną w temperaturze 550°C przez 1 godzinę wykazuje gorsze własności magnetyczne.

Czas wysokoenergetycznego mielenia taśmy Finemet ma bardzo istotny wpływ na wartość natężenia pola koercji uzyskanego proszku. Wraz ze zwiększaniem czasu mielenia, koercja zestalonych proszków (bez odprężania) wzrosła prawie pięciokrotnie.

Zastosowana obróbka cieplna polegająca na odprężeniu proszku w temperaturze 350°C w czasie 1 godziny, wywiera istotny, korzystny wpływ na wartość koercji, zwłaszcza dla próbek otrzymanych po 4 i 5 godzinach mielenia.

LITERATURA

1. M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin: *Progress in Mater. Sci.* 44 (1999) 291.
2. S. Sabolek, E. Babic, S. Popovic, G. Herzer: *Mater. Sci. & Eng. A226-228* (1997) 507.
3. M. Hasiak, W.H. Ciużyńska, Y. Yamashiro: *Mater. Sci. & Eng. A293* (2000) 261.
4. H. Xu, K.Y. He, Y.Q. Qiu, Z.J. Wang, X.S. Xiao: *Mater. Sci. & Eng. A286* (2000) 197.
5. P. Kollar, J. Kovac, J. Fuzer, P. Sovak, E. Pancurakova: *JMMM 215-216* (2000) 560.
6. M. Manivel Raja, N. Ponpandian, B. Majumdar: *Mater. Sci. & Eng. A304-306* (2001). 1062.
7. W. Wu, G. Jiang, R.H. Wagoner, G.S. Daehn: *Acta. Mater.* 48 (2000) 4323.
8. J. Rawers: *Nanostructured Mater.* 11, 8 (1999) 513.
9. D. Nuetzel, G. Rieger, J. Wecker, J. Petzold, M. Mueller: *JMMM 196-197* (1999) 327.
10. M. Yagi, I. Endo, I. Otsuka, H. Yamamoto: *JMMM 215-216* (2000) 284.
11. J. Xu, R.M. McMeeking: *Int. J. Mech. Sci.* 37, 8 (1995) 883.
12. P. Ruuskanen, A. Deribas, A. Shtertser, T. Korkala: *JMMM 182* (1998) 185.
13. S. Ando, Y. Mine, K. Takashima, S. Itoh, H. Tonda: *JMMM 85* (1999) 142.
14. J. Slama, R. Vicen, P. Krivosik, A. Gruskova, R. Dosoudil: *JMMM 196-197* (1999) 359.