



POLISH ACADEMY OF SCIENCES - MATERIALS SCIENCE COMMITTEE
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY OF GLIWICE
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS
ASSOCIATION OF ALUMNI OF SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Conference
Proceedings

11th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Własności magnetyczne i struktura nanokrystalicznych materiałów proszkowych magnetycznie miękkich otrzymanych na drodze kombinowanej nanokrystalizacji termicznej i wysokoenergetycznego mielenia *

R. Nowosielski^a, L.A. Dobrzański^{b,#}, S. Griner^a, J. Konieczny^{a,#}

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

^bZakład Technologii Procesów Materiałowych i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

W pracy przedstawiono wpływ izotermicznego wygrzewania oraz parametrów wysokoenergetycznego mielenia szkielek metalicznych na bazie kobaltu na własności magnetyczne oraz strukturę materiału proszkowego. Przeprowadzono proces wysokoenergetycznego mielenia szkła metalicznego $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ w różnych czasach a następnie zmieloną taśmę poddano nanokrystalizacji termicznej w zakresie temperatury $300\div 600^\circ\text{C}$. Wykazano, że stosując kombinację izotermicznego wygrzewania i wysokoenergetycznego mielenia możliwe jest uzyskanie nanokrystalicznego proszku ze szkła metalicznego stanowiącego materiał wyjściowy do dalszych badań.

1. WPROWADZENIE

Początki badań nad materiałami nanokrystalicznymi otrzymanymi na drodze krystalizacji szkielek amorficznych datuje się na rok 1988, w którym to Yoshizawa i in., opublikowali wyniki swoich prac [1]. Dzięki bardzo dobrym własnościom magnetycznym w ciągu ostatnich lat obserwuje się ciągły wzrost zainteresowania tymi materiałami [2].

Proces nanokrystalizacji może być zrealizowany na kilka sposobów. Najczęściej zastosowanie znajduje naonokrystalizacja termiczna lub proces mechanicznego mielenia szkielek metalicznych, przy czym własności fizykochemiczne produktu mechanicznego mielenia zależą od wielu parametrów i warunków procesu, takich jak: wielkość i materiał młyników, stosunek masy młyników do masy mielonego materiału, temperatura procesu, dynamika układu zależna od rodzaju młynka oraz skład chemiczny materiału wyjściowego i atmosfera mielenia [3, 4, 5].

* praca finansowana przez KBN grant PBZ/KBN-013/T08/46

autorzy uczestniczą w realizacji projektu CEEPUS Nr PL-013/02-03 kierowanego przez prof. L.A. Dobrzańskiego.

Nanokrystaliczne materiały metalowe ze względu na sposób otrzymywania najczęściej dostępne są tylko w postaci bardzo cienkich taśm. Dlatego stosowanie tych materiałów w stanie sypkim jest bardzo interesującym zagadnieniem dla technologii [7, 8, 9].

Otrzymywanie proszkowych materiałów nanokrystalicznych bezpośrednio w wyniku mielenia szkła metalicznych w wysokoenergetycznym młynku wymaga długich czasów mielenia (ponad 100h) zazwyczaj przy niewielkich masach proszku jakie jednorazowo można uzyskać. Badania wykazały, że w wyniku kombinowanej nanokrystalizacji termicznej i mechanicznej szkła metalicznego możliwe jest otrzymanie w krótszym czasie identycznego nanokrystalicznego materiału proszkowego jak po długotrwałej nanokrystalizacji mechanicznej [10, 11].

Nanokrystaliczne materiały proszkowe otrzymane w procesie mielenia amorficznych taśm cieszą się szerokim zainteresowaniem. Poświęcono temu zagadnieniu wiele prac, których celem było otrzymanie nanokompozytów ferromagnetycznych, których wymiary i kształt można dowolnie formować [12, 13, 14, 15, 16].

Celem niniejszej pracy jest wytworzenie proszkowego materiału nanokrystalicznego ze szkła metalicznego w wyniku kombinacji wysokoenergetycznego mielenia i nanokrystalizacji termicznej oraz korygowanie własności magnetycznych otrzymanego proszku.

2. PRZEBIEG BADAŃ

Badania wykonano na próbkach ze szkła metalicznego $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ w postaci taśmy o grubości 0,026 mm i szerokości 10,2 mm.

W pierwszej serii eksperymentu taśmy zostały wygrzane izotermicznie w zakresie temperatury 300÷600°C przez 1 godzinę w argonie. Następnie obrobione cieplnie taśmy zmielono w wysokoenergetycznym młynku w czasie 2 godzin. W drugiej serii eksperymentu amorficzne taśmy poddano wysokoenergetycznemu mieleniu przez 2 godziny a następnie uzyskane proszki wygrzano izotermicznie w zakresie temperatury 300÷600°C.

Mielenie taśm w stanie „as quenched” oraz taśm obrobionych cieplnie wykonano przy użyciu wysokoenergetycznego młynka 8000 SPEX CertiPrep Mixer/Mill, stosując czas operacji 2, 5, 10, 15, 20, i 25 godzin. Wygrzewanie izotermiczne taśmy amorficznej oraz proszku przeprowadzono w piecu muflowym, oporowym w temperaturze 300÷600°C ze stopniowaniem co 50°C w atmosferze argonu.

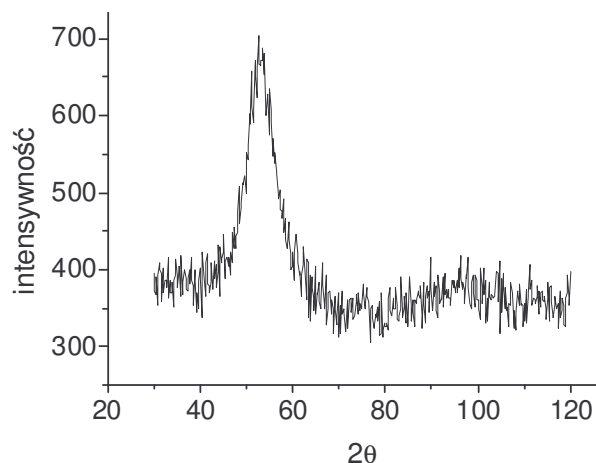
Badania rentgenograficzne przeprowadzono na dyfraktometrze DRON-2 z goniometrem HZG-3 i komputerowym systemem rejestracji promieniowania odbitego, wykorzystując moduł sterujący DRONEK-2 z zastosowaniem lampy o anodzie kobaltowej o napięciu 40 kV i prądzie żarzenia 20 mA. Badania dyfrakcyjne przeprowadzono w zakresie kątów 2θ od 40 do 120°, o długości kroku pomiarowego 0,1° a czas zliczeń impulsów wynosił 3 s.

Badania własności magnetycznych przeprowadzono na próbkach toroidalnych na urządzeniu FERROMETR-1 przy następujących parametrach pomiarowych: $AC=5$ V, $f=50$ Hz, amplituda 1V. Proszek zasypano luźno do toroidalnego karkasu a następnie nawinięto uzwojenie. Liczba zwojów $n_1=n_2=180$. System składał się z komputera PC, wyposażonego w kartę akwizycji danych PC-LAB firmy Advantech (PCL-812 PG) oraz programu komputerowego do obsługi tego urządzenia.

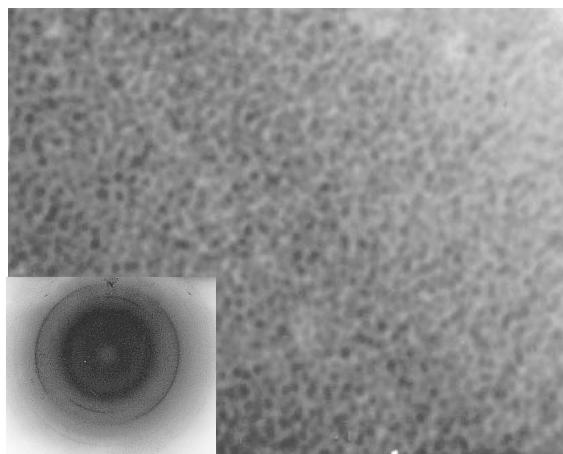
Analizę graficzną uzyskanych rentgenogramów oraz zależności $H_C=f(T_A)$ przeprowadzono przy pomocy programu MICROCAL ORIGIN 4.1.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Analiza przeprowadzona na dyfraktometrze wykazała, że po wygrzaniu w temperaturze 200°C przez godzinę taśma nadal była w stanie amorficznym (rys. 1). Strukturę nanokrystaliczną uwidoczniły obserwacje na mikroskopie transmisyjnym po wygrzaniu taśmy w temperaturze 300°C przez godzinę (rys. 2).

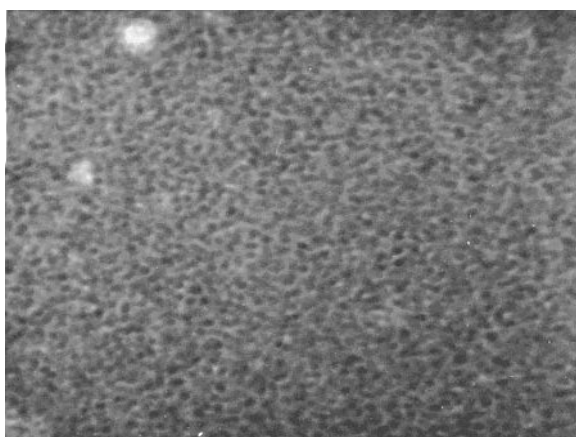


Rysunek 1. Dyfraktogram amorficznej taśmy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_{13.5}$ po wygrzaniu w temperaturze 200°C/1h

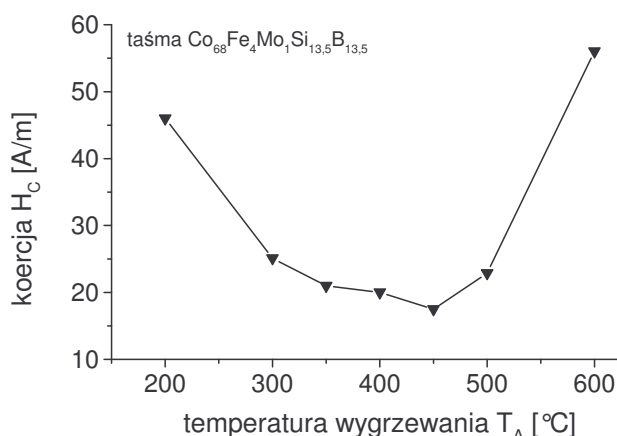


Rysunek 2. Struktura taśmy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_{13.5}$ po wygrzaniu w temperaturze 300°C/1h, mikroskop transmisyjny, pow. 150 000×

Badania magnetyczne wykonane po izotermicznym wygrzaniu taśmy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_{13.5}$ wykazały, że po wygrzaniu w temperaturze 200°C wartość koercji w stosunku do stanu „as quenched” rośnie i wynosi $H_C=46,1$ A/m. Jednak wraz ze zwiększeniem temperatury wygrzewania wartość koercji spada. Optymalne własności magnetyczne uzyskuje taśma o strukturze nanokrystalicznej (rys. 3) po wygrzaniu w temperaturze 450°C przez godzinę w argonie (rys. 4.).



Rysunek 3. Struktura taśmy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_{13.5}$ po wygrzaniu w temperaturze 450°C/1h, mikroskop transmisyjny, pow. 82 000×



Rysunek 4. Wpływ temperatury wygrzewania T_A na wartość koercji H_C

Po zwiększeniu temperatury wygrzewania powyżej 450°C zaobserwowano wzrost wartości koercji i dla próbki wygrzanej w temperaturze 600°C/1h wartość $H_C=56$ A/m. Wyniki badań własności magnetycznych przedstawiono w tabelicy 1.

Tablica 1

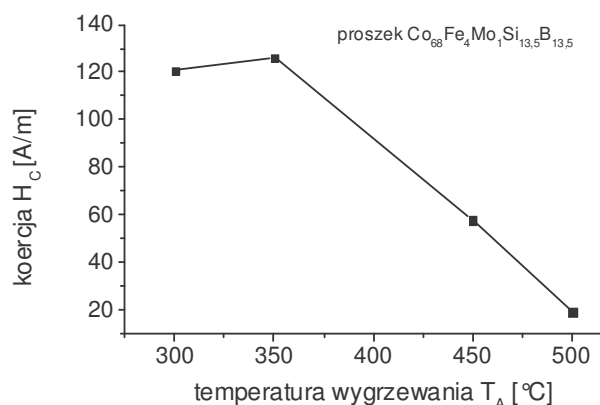
Własności magnetyczne taśmy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ w stanie „as quenched” i po obróbce cieplnej

Wielkość	Taśma po wygrzaniu izotermicznym w temperaturze [°C]:							
	„as quenched”	200	300	350	400	450	500	600
H_C	15,1	46	25,1	21,02	19,7	17,5	22,9	56
B_R	0,25	0,54	0,44	0,63	0,7	0,75	0,69	0,005
B_{\max}	0,54	1	0,89	1,08	1,01	1,08	1,04	0,05
H_{\max}	724	1324	1218	1563	1644	1719	1557	1375

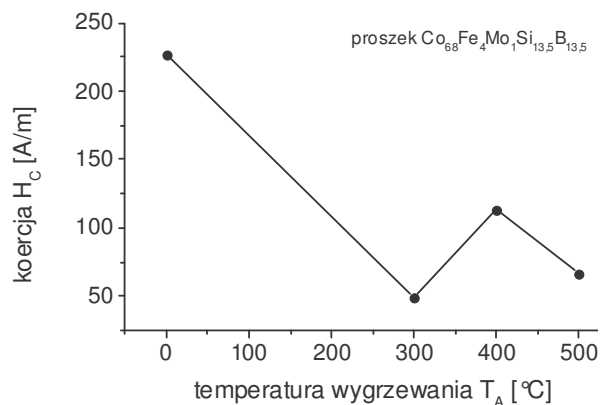
Następnie w wyniku mielenia przez 2 godziny obrobionych wcześniej cieplnie taśm otrzymano proszek w postaci „płatków”. Po przeprowadzeniu badań własności magnetycznych stwierdzono, że proces wysokoenergetycznego mielenia znacznie pogarsza własności magnetyczne materiału. Najlepsze własności wykazuje proszek z taśmy wygrzanej uprzednio w temperaturze 500°C (rys. 5).

W drugiej serii eksperymentu amorficzne taśmy poddano procesowi wysokoenergetycznego mielenia przez 2 godziny a następnie otrzymany proszek wygrzano izotermicznie przez godzinę w zakresie temperatury $300\div 600^\circ\text{C}$.

Z przeprowadzonych badań własności magnetycznych wynika, że po izotermicznym wygrzaniu proszku w atmosferze argonu przez godzinę własności magnetyczne materiału proszkowego ulegają poprawie. Spośród proszków poddanych obróbce cieplnej najlepsze własności magnetyczne wykazuje proszek wygrzany w temperaturze 300°C przez 1h ($H_C=49$ A/m) oraz proszek wygrzany w temperaturze 500°C przez 1h ($H_C=66,4$ A/m). Proszek wygrzany w temperaturze 400°C przez 1h cechuje się zdecydowanie gorszymi własnościami magnetycznymi ($H_C=113,5$ A/m). Porównanie wartości koercji proszków wygrzewanych w różnej temperaturze przedstawiono na rysunek 6.



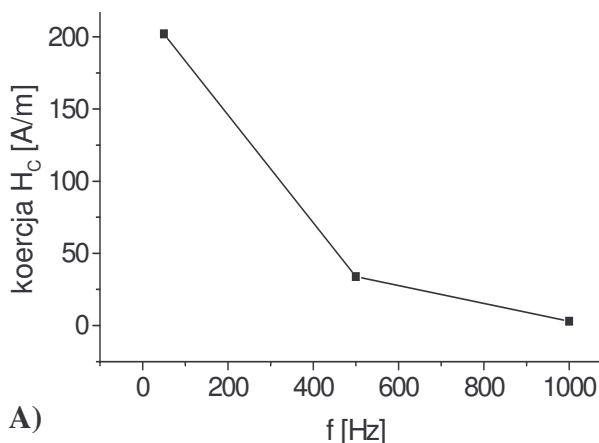
Rysunek 5. Wpływ temperatury wygrzewania taśmy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ na koercję H_C po mieleniu przez 2 godziny



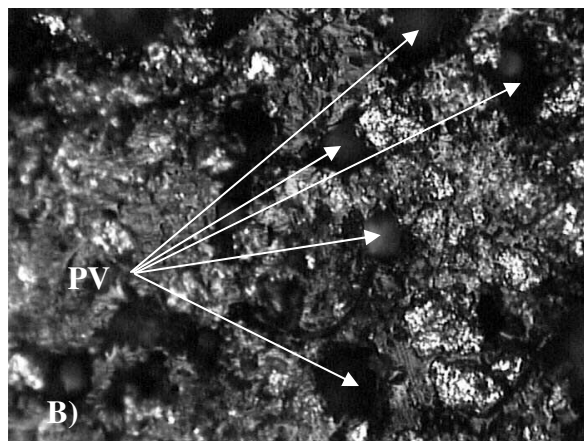
Rysunek 6. Wpływ temperatury wygrzewania proszku otrzymanego po 2 godzinach mielenia $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ na wartość koercji H_C

W ostatnim etapie eksperymentu z otrzymanego materiału proszkowego, który wykazywał najlepsze własności magnetyczne wykonano ferromagnetyczny nanokompozyt. Do tego celu jako lepszczą użyto polichlorku winylu rozpuszczonego eterem i zmieszano z nanokrystalicznym proszkiem $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ w stosunku objętościowym 1:5.

Uzyskany kompozyt w kształcie toroidu poddano badaniom własności magnetycznych. Stwierdzono, że w miarę wzrostu częstotliwości prądu f podczas badań własności magnetyczne ulegały poprawie (rys. 7). Strukturę kompozytu przedstawia rysunek 8.



Rysunek 7. Wpływ częstotliwości f na koercję H_c nanokompozytu



Rysunek 8. Struktura ferromagnetycznego nanokompozytu, mikroskop świetlny pow. 200×

Wyniki badań własności magnetycznych w zależności od częstotliwości prądu podczas badań przedstawiono w tabelicy 2.

Tablica 2

Wyniki badań własności magnetycznych ferromagnetycznego nanokompozytu w zależności od częstotliwości f

Wielkość	Częstotliwość [Hz]		
	50	500	1000
Koercja H_c [A/m]	202	33,9	2,9
Remanencja B_R [T]	0,008	≈ 0	0,005
B_{max} [T]	0,1	0,11	0,11
H_{max} [A/m]	732	747	742

4. PODSUMOWANIE

Wyniki badań wskazują, że stosując kombinację nanokrystalizacji termicznej i wysokoenergetycznego mielenia możliwe jest uzyskanie proszku będącego materiałem wyjściowym do dalszych badań oraz do prac nad materiałami nanokompozytowymi.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że kombinowany proces wysokoenergetycznego mielenia i krystalizacji termicznej stopu $Co_{68}Fe_4Mo_1Si_{13,5}B_{13,5}$ umożliwia uzyskanie nanokrystalicznego materiału proszkowego, którego struktura i własności magnetyczne mogą być polepszane przez odpowiedni dobór parametrów tych procesów.

Kompozyt otrzymany przez zestalenie nanokrystalicznego proszku $Co_{68}Fe_4Mo_1Si_{13,5}B_{13,5}$ z polichlorkiem winylu wykazuje własności magnetyczne, które rosną ze zwiększeniem częstotliwości.

LITERATURA

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6044.
2. Z. Bałaga, Z. Nitkiewicz, XXIX Szkoła Inż. Mater. Kraków-Wisła 2-5.X.2001., 159-164
3. T. Kulik, Nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie otrzymane przez krystalizację szkieł metalicznych, oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, W-wa 1998.
4. M. Jurczyk, Nanomateriały, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej Poznań 2001.
5. M. Leonowicz, Nanokrystaliczne materiały magnetyczne, WNT, Warszawa 1998
6. J. Szczygłowski, Modelowanie obwodu magnetycznego o jednorodnej i niejednorodnej strukturze materiałowej, Monografie nr 80, Częstochowa 2001
7. T. Yu. Mochalova, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Obrucheva, B. V. Jalnin, *Mater. Sci. Forum*, vol. 225-227 (1996) s. 353
8. E. Fechova, J. Kovac, P. Kollar, J. Fuzer, M. Konc, *Mater. Sci. Forum*, vol. 360-362 (2001) s.577
9. H. Chiriac, A.E. Moga, M. Urse, F. Necula, *J.M.M.M.*, 203 (1999) s. 159
10. R. Nowosielski, P. Gramatyka, S. Griner, J. Konieczny, L. A. Dobrzański, *Proc. 10th Intern. Scientific Conf. AMME'2001, Gliwice-Kraków-Zakopane, 2001*, s. 373
11. R. Nowosielski, P. Gramatyka, S. Griner, J. Konieczny, L. A. Dobrzański, *Proc. 10th Intern. Scientific Conf. AMME'2001, Gliwice-Kraków-Zakopane, 2001*, s. 379
12. P.G. Bercoff, H.R. Bertorello, *J.M.M.M.*, 187 (1998) s. 169
13. B. Daniel, *J. Materials Proc. Technology* 54 (1995) s. 60
14. D. Nuetzel, G. Rieger, J. Wecker, J. Petzold, M. Mueller, *J.M.M.M.*, 196-197 (1999) s. 323
15. M. Mueller, A. Novy, M. Brunner, R. Hilzinger, *J.M.M.M.*, 196-197 (1999) s. 357
16. V. Leger, C. Ramiarinjaona, R. Barrue, R. Lebourgeois, *J.M.M.M.*, 191 (1999) s. 169