



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

Conference  
Proceedings

12th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE  
ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Porównanie struktury i własności magnetycznych nanokrystalicznych proszków ze stopów  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$  i  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$

L. A. Dobrzański<sup>a</sup>, R. Nowosielski<sup>b</sup>, J. Konieczny<sup>b</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 Materiałów Funkcjonalnych, Nanokrystalicznych i Zrównoważonych Technologii Proekologicznych, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska  
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

W pracy przedstawiono wpływ parametrów wysokoenergetycznego mielenia szkieł metalicznych na bazie kobaltu oraz izotermicznego wygrzewania otrzymanych proszków na własności magnetyczne oraz strukturę materiału proszkowego. Przeprowadzono proces wysokoenergetycznego mielenia szkieł metalicznych  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  oraz  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$  w różnych czasach i dokonano pomiaru własności magnetycznych. W pracy wykazano wpływ wysokoenergetycznego mielenia na własności magnetyczne proszku i wielkości ziarn proszku.

## 1. WPROWADZENIE

Materiały metalowe amorficzne i nanokrystaliczne uzyskiwane bezpośrednio przez krystalizację szkieł metalicznych, z powodu sposobu wytwarzania dostępne są tylko w postaci bardzo cienkich taśm [1,2].

Alternatywą uzyskiwania materiałów nanokrystalicznych jest proces mechanicznego mielenia szkieł metalicznych. W procesie tym własności fizykochemiczne produktu mechanicznego mielenia zależą przede wszystkim od rodzaju młynka użytego, dynamiki układu oraz od wielu parametrów i warunków procesu, takich jak: stosunek masy młynników do masy mielonego materiału, temperatura procesu, wielkość i materiał młynników, oraz skład chemiczny materiału wyjściowego i atmosfera mielenia [3-5].

Otrzymywanie proszkowych materiałów nanokrystalicznych bezpośrednio w wyniku mielenia szkieł metalicznych umożliwia prowadzenie prac nad otrzymywaniem nanokompozytów ferromagnetycznych, których kształt i wymiary można dowolnie formować [6-10].

## 2. PRZEBIEG BADAŃ

Badania wykonano na próbkach ze szkła metalicznego  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  oraz  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$  w postaci taśmy o grubości 0,026 mm i szerokości 10,2 mm.

Mielenie taśm w stanie „as quenched” wykonano przy użyciu wysokoenergetycznego młynka 8000 SPEX CertiPrep Mixer/Mill, stosując czas operacji 5, 10, 15, 20, 25, 40, 60 i 80 godzin. Wygrzewanie izotermiczne proszków przeprowadzono w piecu muflowym, oporowym w temperaturze  $300\pm 600^\circ\text{C}$  ze stopniowaniem co  $100^\circ\text{C}$  w atmosferze argonu.

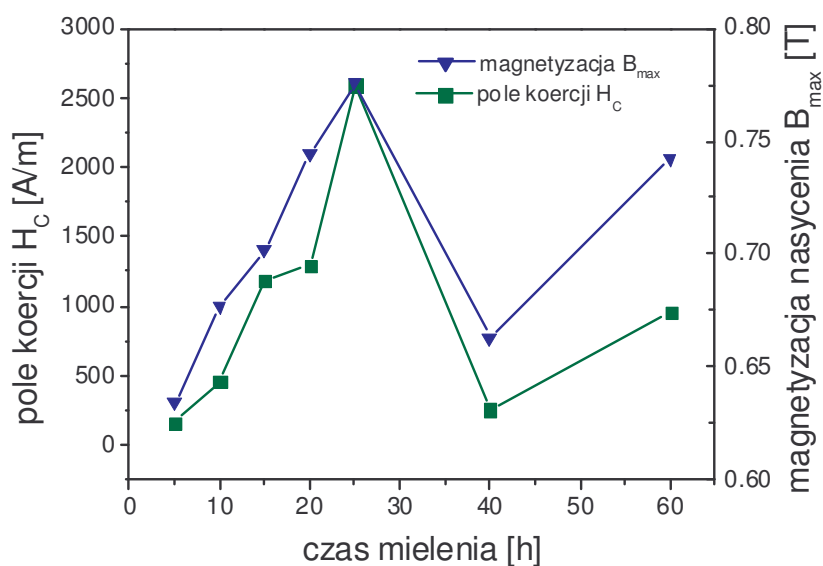
Badania rentgenograficzne przeprowadzono na dyfraktometrze DRON-2 z goniometrem HZG-3 i komputerowym systemem rejestracji promieniowania odbitego, wykorzystując moduł sterujący DRONEK-2 z zastosowaniem lampy o anodzie kobaltowej o napięciu 40 kV i prądzie żarzenia 20 mA. Badania dyfrakcyjne przeprowadzono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

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym OPTON DSM 940. Badania własności magnetycznych wykonano na Vibrating Sample Magnetometer VSM model 7307 firmy Lake Shore.

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

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonych badań własności magnetycznych stwierdzono, że w miarę wzrostu czasu mielenia rozwija się tendencja do wzrostu wartości pola koercji i osiąga maksimum dla proszku otrzymanego po 25 godzinach wysokoenergetycznego mielenia  $H_C=2610$  A/m (tabl. 1). W przypadku proszku stopu  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  otrzymanego po 40 godzinach mielenia wartość pola koercji maleje do  $H_C=257,6$  A/m. Wraz ze wzrostem czasu mielenia zwiększa się również wartość magnetyzacji nasycenia  $B_{\text{max}}$ . Dla proszku otrzymanego po 5 godzinach mielenia wartość  $B_{\text{max}}$  wynosi 0,63 T. Proszek otrzymany po 20 godzinach wysokoenergetycznego mielenia charakteryzuje się magnetyzacją nasycenia  $B_{\text{max}}=0,74$  T. W trakcie dalszego procesu mielenia wartość  $B_{\text{max}}$  zmniejsza się podobnie jak wartość pola koercji i dla proszku otrzymanego po 40 godzinach mielenia  $B_{\text{max}}=0,66$  T (rys. 1).



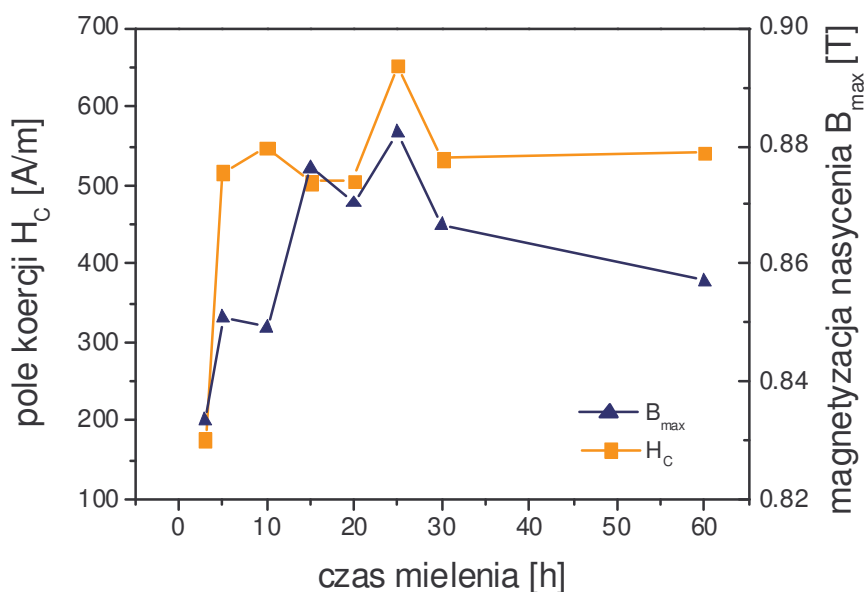
Rysunek 1. Pole koercji oraz magnetyzacja nasycenia w funkcji czasu mielenia dla proszków uzyskanych z amorficznej taśmy  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$

W dalszym etapie procesu ze zwiększeniem czasu mielenia następuje zwiększenie wartości pola koercji  $H_C$  oraz magnetyzacji nasycenia  $B_{max}$ .

Tablica 1. Własności magnetyczne proszków otrzymanych w procesie wysokoenergetycznego mielenia amorficznej taśmy  $Co_{68}Fe_4Mo_1Si_{13,5}B_{13,5}$  po różnych czasach

wielkość	Czas mielenia [h]						
	5	10	15	20	25	40	60
Magnetyzacja nasycenia $B_{max}$ [T]	0,63	0,65	0,7	0,74	0,64	0,66	0,74
Pole koercji $H_C$ [A/m]	159,9	151,8	1190,9	1286	2610	257,6	948
Remanencja $B_R$ [T]	0,0015	0,001	0,0077	0,0076	0,01	0,0015	0,0056
$H_{max}$ [kA/m]	800						

Podobne tendencje do zmiany miękkich własności magnetycznych wykazuje proszek stopu  $Co_{77}Si_{11,5}B_{11,5}$ . Największą wartością pola koercji w zakresie czasów mielenia 3÷25 godzin charakteryzuje się proszek otrzymany po 25 godzinach wysokoenergetycznego mielenia  $H_C=652,4$  A/m. Dla proszków ze stopu  $Co_{77}Si_{11,5}B_{11,5}$  uzyskanego po 30 godzinach mielenia wartość ta zmalała i wynosiła  $H_C=533,7$  A/m. Następnie w trakcie zwiększenia czasu mielenia obserwowano ponowna tendencję wzrostu wartości pola koercji i dla proszku otrzymanego po 60 godzinach mielenia  $H_C=542,3$  A/m (rys. 2).



Rysunek 2. Pole koercji oraz magnetyzacja nasycenia w funkcji czasu mielenia dla proszków uzyskanych z amorficznej taśmy  $Co_{77}Si_{11,5}B_{11,5}$

W przypadku stopu  $Co_{77}Si_{11,5}B_{11,5}$  w trakcie procesu mielenia w zakresie 3÷60 godzin nie zaobserwowano wyraźnej tendencji do zmiany wartości magnetyzacji nasycenia. Wszystkie wyniki mieszczą się w zakresie  $0,65 \div 0,68$  T.

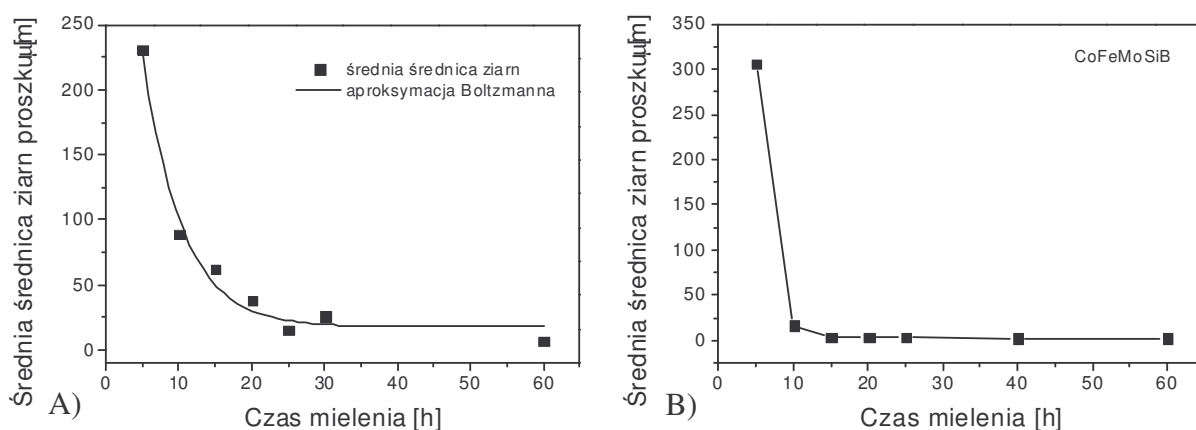
Z przeprowadzonych badań wynika, że w miarę wzrostu czasu mielenia zmniejsza się średnia wielkość ziarna proszku oraz zmniejsza się wielkość odchylenia standardowego dla mierzonych średnich wartości wielkości ziarna. Świadczy to o tym, że w miarę wzrostu czasu mielenia proszku i rozdrabniania jego ziarn ich wielkości są zbliżone do siebie.

Tablica 2. Własności magnetyczne proszków otrzymanych w procesie wysokoenergetycznego mielenia amorficznej taśmy  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$  po różnych czasach

Wielkość	Czas mielenia [h]							
	3	5	10	15	20	25	30	60
$B_{\max}$ [T]	0,83	0,85	0,858	0,87	0,87	0,88	0,86	0,85
$H_C$ [A/m]	176,6	517,1	549,1	503	506	652,5	533	542
$B_R$ [T]	0,0022	0,0044	0,0048	0,0036	0,0033	0,0047	0,0037	0,0028
$H_{\max}$ [kA/m]	800							

Proszek ze stopu  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$  uzyskany po 5 godzinach wysokoenergetycznego mielenia charakteryzuje się ziarnem w kształcie „płatków” taśmy. Średnia wielkość tych płatków wynosi  $230,9 \mu\text{m}$  (odchylenie standardowe  $s^2=163,2$ ). Po zwiększeniu czasu mielenia do 10 godzin średnia średnica ziarn proszku wynosi  $89,7 \mu\text{m}$  (odchylenie standardowe  $s^2=136,6$ ). Najniższą średnią średnicą ziarna  $7,4 \mu\text{m}$  charakteryzuje się proszek otrzymany po 60 godzinach mielenia (rys. 3A). Proszek uzyskany z taśmy amorficznej  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$  po 5 godzinach mielenia składa się w 31% z ziarn o średnicy  $100\div 200 \mu\text{m}$ , po 10 godzinach mielenia w 72% z ziarn o średnicy  $0\div 100 \mu\text{m}$  a proszek po 60 godzinach mielenia zawiera w 88% ziarna o średnicy  $0\div 10 \mu\text{m}$ .

W pierwszej fazie procesu proszek ze stopu  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  w postaci „płatków” taśmy o średniej wielkości  $306,1 \mu\text{m}$  (odchylenie standardowe  $s^2=158$ ) uzyskany po 5 godzinach mielenia uległ rozdrobnieniu i po 10 godzinach średnia średnica ziarn proszku wynosi tylko  $17 \mu\text{m}$  (odchylenie standardowe  $s^2=28,9$ ). Najniższą średnią średnicą ziarna charakteryzuje się proszek otrzymany po 60 godzinach mielenia. W dalszej fazie procesu w miarę wzrostu czasu mielenia średnia średnica ziarn proszku zmniejsza się, jednak już nie tak intensywnie (rys. 3B). Proszek uzyskany z taśmy amorficznej  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  po 5 godzinach mielenia w 28% składał się z ziarn o średnicy  $200\div 300 \mu\text{m}$  a proszek po 20 godzinach mielenia w 36% z ziarn o średnicy  $2\div 3 \mu\text{m}$ . Proszek uzyskany po 60 godzinach mielenia zawiera w 35% ziarna o średnicy  $2\div 2,5 \mu\text{m}$ .

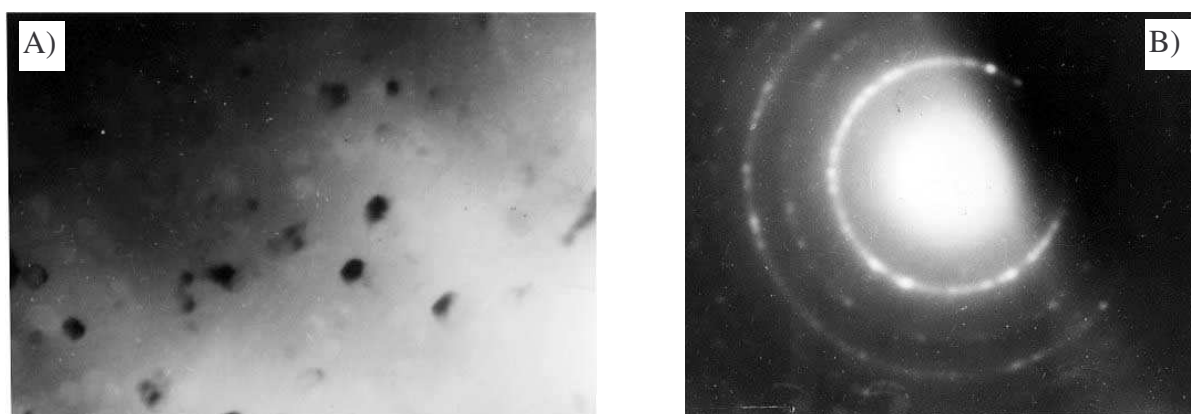


Rysunek 3. Wpływ czasu wysokoenergetycznego mielenia taśmy amorficznej A)  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$ , B)  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ , na średnią wielkość ziarn uzyskanego proszku

Po analizie obserwacji na mikroskopie prześwietleniowym stwierdzono, że proces

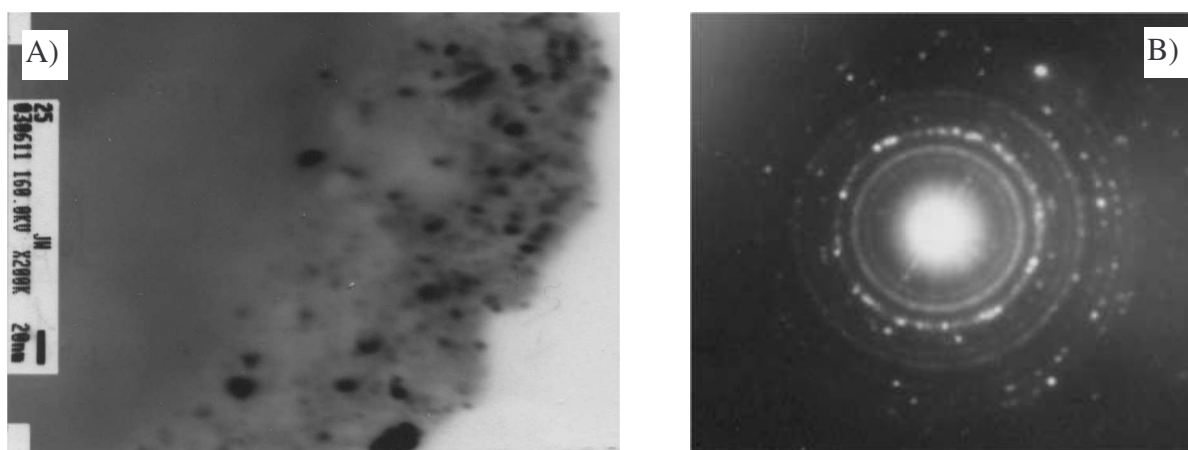
wysokoenergetycznego mielenia amorficznej taśmy  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$  przeprowadzony w czasie 30 godzin powoduje wytworzenie struktury nanokrystalicznej (rys. 4A). Nanostruktura wytworzona w stopie różni się od nanostruktury uzyskanej przez wygrzewanie izotermiczne amorficznych taśm, jest bardziej nieregularna i niejednorodna.

Na podstawie analizy dyfrakcji z mikroskopu transmisyjnego stwierdzono w strukturze proszku uzyskanego po 30 godzinach mielenia obecność fazy  $\text{Co-}\beta$  oraz borku kobaltu  $\text{Co}_3\text{B}$  (rys. 4B).



Rysunek 4. Struktura ziarna proszku otrzymanego po 30 godzinach wysokoenergetycznego mielenia amorficznej taśmy  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$

Po przeprowadzeniu obserwacji na mikroskopie prześwietleniowym zauważono, że proces wysokoenergetycznego mielenia przeprowadzony nawet w krótkich czasach (10h, 25h) powoduje wytworzenie struktury nanokrystalicznej. Struktura ta różni się od nanostruktury uzyskanej przez wygrzewanie izotermiczne amorficznych taśm, jest bardziej nieregularna, niejednorodna a znajdujące się w niej ziarna są bardzo zróżnicowane pod względem kształtu i rozmiarów (rys. 5A).



Rysunek 5. Struktura ziarna proszku otrzymanego po 25 godzinach wysokoenergetycznego mielenia amorficznej taśmy  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$

Na podstawie analizy dyfrakcji z mikroskopu transmisyjnego stwierdzono w strukturze proszku uzyskanego po 25 godzinach mielenia obecność fazy  $\text{Co-}\beta$ , faz borku kobaltu  $\text{Co}_2\text{B}$ , krzemków kobaltu  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}_2$  oraz fazy  $\text{Fe}_2\text{B}$  (rys. 5B).

#### 4. PODSUMOWANIE

Z uzyskanych materiałów proszkowych większą wartość magnetyzacji nasycenia wykazuje proszek otrzymany ze zmielenia amorficznej taśmy  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$  natomiast proszek otrzymany ze zmielenia amorficznej taśmy  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  charakteryzuje się niższą wartością koercji pola koercji.

Po dokonaniu obserwacji na mikroskopie skaningowym stwierdzono, że wraz ze wzrostem czasu mielenie wielkość cząstek proszku zmniejsza się oraz w trakcie procesu zmieniał się również ich kształt. Zmniejszanie się rozmiarów cząstek proszku w pierwszych godzinach mielenia zachodzi bardzo intensywnie natomiast w późniejszym etapie procesu zmiany średniej wielkości cząstek ok. kilku procent. Otrzymane wyniki są porównywalne do wyników uzyskanych przez autorów innych prac [11-14].

Badania przeprowadzone na mikroskopie prześwietleniowym, transmisyjnym materiałów proszkowych ze stopu  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$  wykazują, że w procesie wysokoenergetycznego mielenia amorficznej taśmy uzyskano materiał proszkowy nanokrystaliczny z licznymi wydzieleniami  $\text{Co-}\alpha$ ,  $\text{Co-}\beta$  oraz z licznymi wydzieleniami borków kobaltu  $\text{Co}_3\text{B}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$  i krzemków kobaltu  $\text{Co}_2\text{Si}$  i  $\text{Co}_3\text{Si}$ . W porównaniu do struktury nanokrystalicznej uzyskanej po izotermicznym wygrzewaniu amorficznych taśm struktura uzyskana w procesie wysokoenergetycznego mielenia wykazuje różnice. Dotyczą one przede wszystkim jednorodności struktury i kształtu wydzieleni. Ziarna w materiale proszkowym mają kształt małych dendrytów a struktura wytworzona w materiale proszkowym w procesie wysokoenergetycznego mielenia nie jest jednorodna i zaobserwowano liczne skupiska wydzieleni.

#### LITERATURA

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6044.
2. Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, *Mater. Trans. JIM* 32 (1991) 551
3. T. Kulik, Nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie otrzymywane 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. P.G. Bercoff, H.R. Bertorello, *J.M.M.M.*, 187 (1998) s. 169
7. B. Daniel, *J. Materials Proc. Technology* 54 (1995) s. 60
8. D. Nuetzel, G. Rieger, J. Wecker, J. Petzold, M. Mueller, *J.M.M.M.*, 196-197 (1999) s. 323
9. M. Mueller, A. Novy, M. Brunner, R. Hilzinger, *J.M.M.M.*, 196-197 (1999) s. 357
10. V. Leger, C. Ramiarinjaona, R. Barrue, R. Lebourgeois, *J.M.M.M.*, 191 (1999) s. 169
11. C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184
12. L. Lu, M. O. Lai, S. Zhang, *J. Mater. Proc. Technology* 67 (1997) 100-104
13. M. Sherif El-Eskandarany, K. Aoki, K. Sumiyama, K. Suzuki, *Acta Materialia* 50 (2002) 1113-1123
14. H. Chiriac, A. E. Moga, M. Urse, F. Necula, *NanoStructured Materials*, vol. 12, 1999, s. 495-498