



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

Conference
Proceedings

12th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE

ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Struktura i własności metalowych proszków $\text{Co}_{78}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$ otrzymanych metodą mechanicznej syntezy*

R. Nowosielski, W. Pilarczyk

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

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu mechanicznej syntezy proszkowego materiału $\text{Co}_{78}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$. Zbadano wpływ czasu mielenia na zmiany w strukturze i własnościach magnetycznych powstałego materiału. W ramach badań przeprowadzono rentgenowską analizę fazową otrzymanego stopu oraz obserwacje mikroskopowe kształtu i wielkości ziaren na elektronowym mikroskopie skaningowym.

1. WPROWADZENIE

Metoda mechanicznej syntezy (MA - Mechanical Alloying) jest stosunkowo nową metodą otrzymywania stopów, polegającą na mieleniu proszków czystych metali w wysokoenergetycznych młynkach. Mechaniczna synteza zwana także mechanicznym stopowaniem jest procesem złożonym, opartym na zjawiskach mechanochemicznych zachodzących w materiałach (tzn. dostarczanie energii mechanicznej i wydzielanie energii cieplnej). W procesie tym występuje rozdrobnienie mikrostruktury i generowanie dużej liczby defektów, czego wynikiem jest to, że powstały stop może mieć charakter roztworu stałego, mieszaniny składników bądź materiału amorficznego. Podczas MA ma miejsce: lokalne odkształcenie plastyczne, dyfuzyjne przemieszczanie się składników, rozdrabnianie i łączenie oraz chemiczne oddziaływanie trących się powierzchni materiałów.

Dzięki tej metodzie możliwe jest wytworzenie m.in. struktur krystalicznych, amorficznych czy nanometrycznych. Mechaniczna synteza umożliwia uzyskanie materiałowo zróżnicowanych własnościach fizycznych, chemicznych, mechanicznych i wytrzymałościowych [1]. Na to zróżnicowanie mają wpływ następujące czynniki [2,3]: skład chemiczny materiału przeznaczonego do procesu mechanicznej syntezy, typ młynka, rodzaj materiału pojemnika, amplituda i częstość drgań (dla młynów wibracyjnych) oraz prędkość obrotowa (dla młynów planetarnych), czas mielenia, typ i wielkość środków mielących, stosunek masy mielników do masy mielonego proszku, stopień wypełnienia pojemnika, atmosfera mielenia, czynniki kontrolujące proces oraz temperatura mielenia.

* Autorzy uczestniczą w realizacji projektu CEEPUS Nr PL-013/03-04 kierowanego przez Prof. L.A. Dobrzańskiego.

W celu wytworzenia materiałów o zadanej strukturze i własnościach oraz wskazania dziedzin ich zastosowania należy określić zależności pomiędzy strukturą proszków a własnościami mechanicznymi i eksploatacyjnymi wytwarzanych z nich materiałów.

2. CEL PRACY

Celem pracy było określenie wpływu czasu prowadzenia procesu mechanicznej syntezy na własności proszków $\text{Co}_{78}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$.

Zakres badań obejmował: przeprowadzenie procesu mechanicznej syntezy, określenie przemian zachodzących w badanym stopie oraz pomiar własności magnetycznych proszku. Wyniki pracy pozwolą określić optymalny czas prowadzenia procesu mechanicznej syntezy dla uzyskania materiału o zadanych własnościach magnetycznych i wymaganej strukturze.

3. PRZEBIEG BADAŃ

Badania przeprowadzono na mieszaninie proszków pierwiastków o następującym składzie chemicznym $\text{Co}_{78}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$. Materiał ten uzyskano poprzez zmieszanie proszków kobaltu o stężeniu wagowym 91,4846, boru o stężeniu wagowym 2,3667 oraz krzemu o stężeniu wagowym 6,1485. Proszek kobaltu miał ziarna wielkości 40 μm , proszek boru o wielkości 80 μm , a krzemu poniżej 100 μm . Czystość kobaltu i krzemu wynosiła 99,8%, natomiast czystość boru wynosiła 95 ÷ 97%.

Proszki te poddano mieleniu w następujących przedziałach czasu 25, 50, 75, 100 godzin.

Proces mechanicznej syntezy przeprowadzono w wysokoenergetycznym młynie typu „sheaker” 8000 SPEX CertiPrep Mixer/Mill, w atmosferze gazu obojętnego - argonu.

Zmiany struktury proszków badano na dyfraktometrze rentgenowskim DRON – 2 z goniometrem HZG – 3. Zastosowano komputerowy system rejestracji promieniowania odbitego. Do badań użyto filtrowane promieniowanie lampy o anodzie kobaltowej o napięciu $U = 40\text{kV}$ i prądzie żarzenia 20mA. Długość promieniowania $\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,17902\text{ nm}$. Rejestrację danych linii dyfrakcyjnych prowadzono metodą krokową w zakresie kątowym od 30° do $120^\circ 2\Theta$ co $0,2^\circ$. Czas zliczeń w punkcie pomiarowym wynosił 1 s.

Na podstawie uzyskanych zapisów dyfrakcyjnych, w oparciu o metodę Scherrera, przeprowadzono pomiary wielkości krystalitów.

Obserwacje mikroskopowe kształtu i wielkości ziaren materiału proszkowego przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym OPTON DS 540, z komputerową rejestracją obrazu wykorzystując program ISIS, w zakresie powiększeń 200 ÷ 3000 razy.

Pomiar własności magnetycznych proszków uzyskanych w procesie mechanicznej syntezy oraz po zastosowaniu obróbki cieplnej przeprowadzono za pomocą systemu pomiarowego Ferrometr – 1. System współpracował z komputerem osobistym PC, wyposażonym w kartę akwizycji danych PC-LAB firmy Advantech (PCL – 812 PG) oraz z odpowiednim programem komputerowym. Do pomiarów własności magnetycznych wykorzystane zostały toroidalne karkasy, w których umieszczono proszek, następnie nawinięto na nie dwa uzwojenia: magnesujące i pomiarowe.

Równomiernie nawinięte uzwojenia minimalizują rozproszenia strumieni magnetycznych.

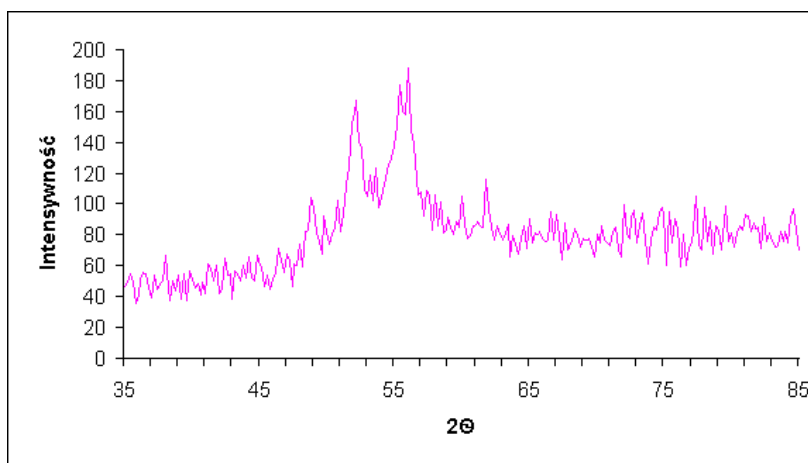
Z uwagi na wymagania narzucone parametrami technicznymi karty pomiarowej, system wymagał zastosowania przetwornika prąd – napięcie (I/U), a także wzmacniacza mocy sygnału zasilającego (PA) [4].

4. WYNIKI BADAŃ

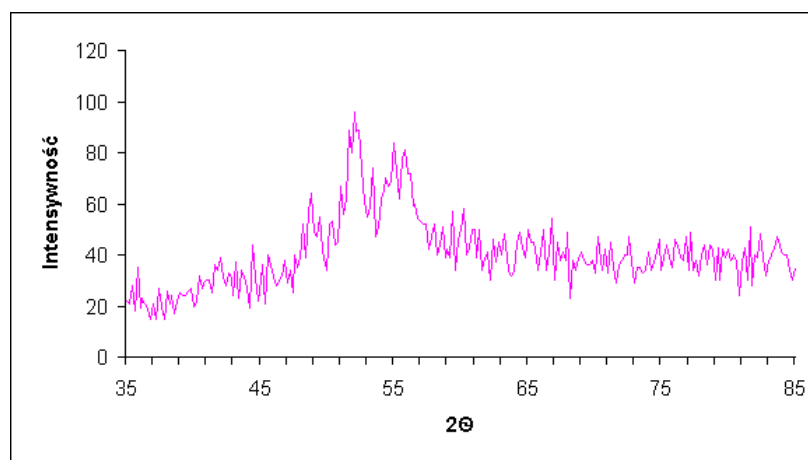
Po przeprowadzeniu badań rentgenowskich przeanalizowano zmiany struktury proszku otrzymanego po 25, 50, 75 i 100 godzinach mechanicznej syntezy. W przeprowadzonym badaniu czas mielenia był krótki jak na proces mechanicznej syntezy, w związku z tym przemiany zachodzące podczas mielenia są trudne do zidentyfikowania.

Zmiana składu fazowego w czasie jest trudna do określenia, a hipotetycznie można ją przedstawić następująco:

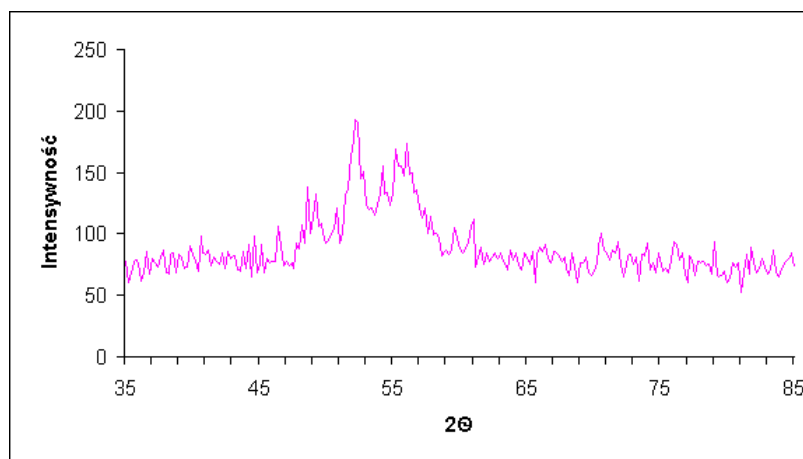
1. Dyfraktogram zarejestrowany dla proszku mielonego przez 25 godzin pokazał linie charakterystyczne dla RSC-Co, Hz-Co i Co_4B . Prawdopodobnie występują również inne fazy w mniejszych ilościach np. Co_2B , Co_2Si .
2. Po 50 godzinach mechanicznej syntezy wystąpiły piki charakterystyczne dla Hz-Co i Co_4B oraz istnieje duże prawdopodobieństwo wystąpienia fazy CoSi_2 .
3. Po mieleniu przez 75 oraz 100 godzin wystąpiły nadal fazy Hz-Co oraz Co_4B i prawdopodobnie Co_2Si .



Rys. 1. Zapis dyfrakcyjny otrzymany dla stopu $\text{Co}_{78}\text{B}_{11}\text{Si}_{11}$ po 25 godzinach mechanicznej syntezy.

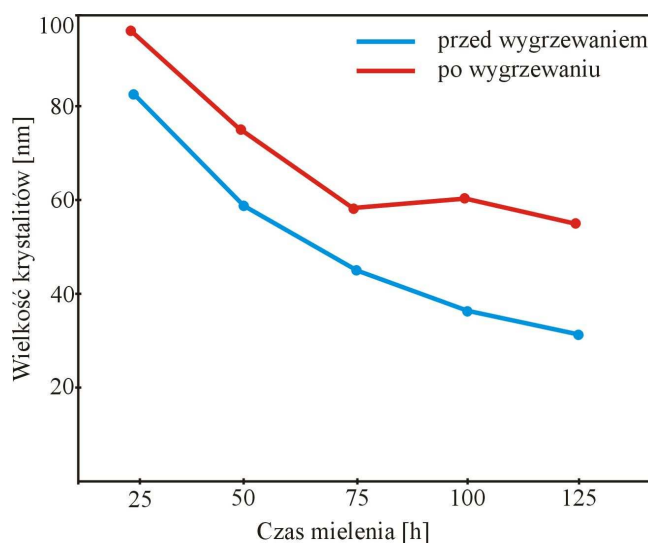


Rys. 2. Zapis dyfrakcyjny otrzymany dla stopu $\text{Co}_{78}\text{B}_{11}\text{Si}_{11}$ po 50 godzinach mechanicznej syntezy



Rys. 3. Zapis dyfrakcyjny otrzymany dla stopu $\text{Co}_{78}\text{B}_{11}\text{Si}_{11}$ po 75 godzinach mechanicznej syntezy.

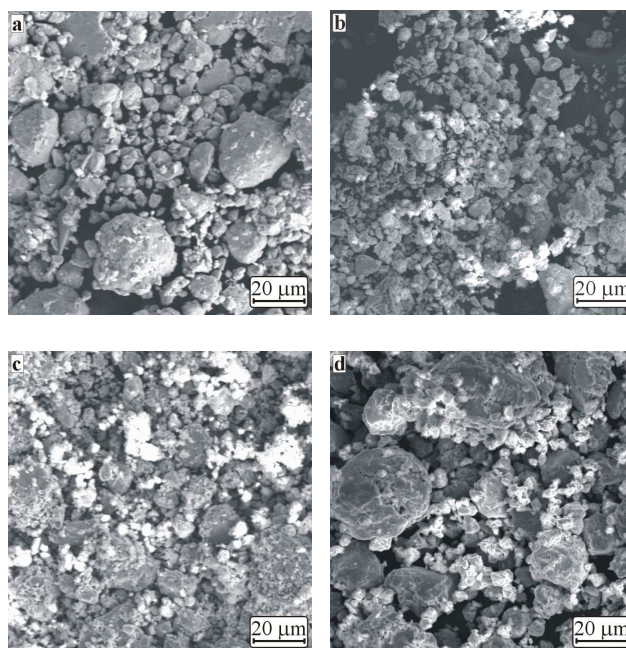
Uzyskane na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej dyfraktogramy, pozwoliły w oparciu o metodę Sherrera, wyznaczyć wielkość krystalitów w otrzymanym proszku przed wygrzewaniem i po wygrzewaniu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wielkość krystalitów w funkcji czasu mielenia.

Wielkość krystalitów stopu $\text{Co}_{78}\text{B}_{11}\text{Si}_{11}$ powstającego w miarę zwiększania czasu prowadzenia procesu mechanicznej syntezy systematycznie maleje. Po 25 godzinach mielenia wielkość krystalitów oszacowano na 83 nm, a po 75 godzinach na 45 nm. W tym zakresie obróbka cieplna powoduje zwiększenie wielkości krystalitów o ok. 16 nm natomiast po 125 godzinach mielenia wielkość krystalitów osiągnęła wartość ok. 31 nm, a po obróbce cieplnej zwiększyła się do ok. 58 nm.

Z przeprowadzonych badań na elektronowym mikroskopie skaningowym wynika, że średnia wielkość ziaren proszku $\text{Co}_{78}\text{B}_{11}\text{Si}_{11}$ maleje wraz z wydłużeniem czasu mielenia. Zależność tą można zaobserwować na rys. 5.



Rys. 5. Struktura proszku $\text{Co}_{78}\text{B}_{11}\text{Si}_{11}$ po: a) 25, b) 50, c) 75, d) 100 godzinach mechanicznej syntezy.

W miarę wydłużania czasu mechanicznej syntezy powstaje coraz więcej drobnych agregatów, które skupiają się wokół dużych agregatów. Duże agregaty podlegają procesowi kruszenia, natomiast mniejsze zdolne opierać się deformacjom bez pękania, łączą się w większe układy.

Podczas procesu mechanicznej syntezy krystality są wielokrotnie: spłaszczane, łączone, kruszone i ponownie łączone. Powoduje to znaczne zmiany mikrostruktury materiału oraz składu chemicznego.

Najlepsze miękkie własności magnetyczne badany stop $\text{Co}_{78}\text{B}_{11}\text{Si}_{11}$ uzyskuje po 25 godzinach mechanicznej syntezy. Indukcja remanencji tego stopu wynosi $B_r=0,00114$ T, natężenie pola koercji $H_c=44,3$ A/m, przenikalność magnetyczna $\mu=2,06$, a stratność $P/m=1,33$ W/kg.

Uzyskanie niskich własności magnetycznie miękkich jest spowodowane występowaniem zjawiska odmagnesowania i superparamagnetyzmu, a także naprężeniami powstającymi w strukturze mielonego proszku.

4. WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań pokazują, że zastosowanie procesu mechanicznej syntezy do mielenia mieszaniny proszków kobaltu, boru i krzemu, umożliwia wytworzenie proszku o strukturze nanokrystalicznej.

W miarę zwiększania czasu procesu mechanicznej syntezy zmniejsza się wielkość krystalitów oraz następuje stopniowa amorfizacja stopu.

Prowadzenie mechanicznej syntezy powyżej 50 godzin powoduje pogorszenie miękkich własności magnetycznych.

Najlepsze własności magnetyczne otrzymane nanokrystaliczne materiały proszkowe uzyskują dla prądów o wysokich częstotliwościach.

LITERATURA

1. M. Jurczyk, Nanomateriały. Wybrane zagadnienia., Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2001, s. 20 – 31
2. M. Jurczyk, Mechaniczna synteza, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003, s. 8 – 61
3. C. Suryanarayana: Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46, 2001, s. 9 – 34
4. J. Kwiczala, System pomiarowy do wyznaczania parametrów magnetycznych, Ferrometr, Gliwice 1999, s. 2 – 17
5. W. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, Oxford, 1967
6. M. Pękała, M. Jachimowicz, V.I. Fadeeva, H. Matyja, “Phase transformations in Co-B-Si alloys induced by high-energy ball milling”, Journal of Non-Crystalline Solids 287 (2001)360-365.