

Jarosław KONIECZNY

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska w Gliwicach

Struktura i własności materiałów kompozytowych magnetycznie miękkich o osnowie silikonowej wzmacnianych nanokrystalicznymi proszkami stopu kobaltu

***Streszczenie.** W artykule przedstawiono wyniki badań mikrostruktury, własności mechanicznych i magnetycznych materiałów kompozytowych, magnetycznie miękkich o osnowie silikonowej. Proszki metalowe otrzymano w wyniku mielenia taśm metalowych o strukturze amorficznej oraz nanokrystalicznej ze stopu $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{B}_{13,5}\text{Si}_{13,5}$. Wykazano, że na własności mechaniczne jak i fizyczne bardzo silnie oddziałuje udział metalowego proszku*

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MAGNETICALLY SOFT COMPOSITE MATERIALS WITH THE SILICON MATRIX REINFORCED WITH THE NANOCRYSTALLINE POWDERS OF COBALT ALLOY

***Abstract.** The article presents the investigation results of microstructure, mechanical and magnetic properties of soft magnetic composite materials with silicone matrix. Metal particles obtained by high energy ball milling of the metal ribbons of amorphous and nano-crystalline structure of the alloy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{B}_{13,5}\text{Si}_{13,5}$. It was shown that the mechanical properties as well as physical influences strongly the powder metal part.*

Wstęp

W roku 1988 Y. Yoshizawa i in. [1] wykazali, że ze szkieł metalicznych można wytworzyć przez kontrolowaną krystalizację materiały nanokrystaliczne magnetycznie miękkie. Ta nowa generacja materiałów cieszącą się dużym zainteresowaniem naukowców na świecie, stała się równie szybko materiałem komercyjnym. Badania naukowców nie skoncentrowały się jednak na litych materiałach jakimi są taśmy. Proces nanokrystalizacji może być zrealizowany na kilka sposobów: przez nanokrystalizację termiczną, mechaniczną syntezę lub proces wysokoenergetycznego mielenia szkieł metalicznych, przy czym własności fizykochemiczne produktu mechanicznego mielenia zależą od wielu parametrów i warunków procesu [2, 3].

Nanokrystaliczne materiały metalowe, z powodu sposobu przygotowania, są dostępne tylko w postaci bardzo cienkich taśm. Rozsze-

zenie stosowania tych materiałów na postać sypką jest bardzo interesującym zagadnieniem technologicznym [4, 5]. Otrzymywanie proszkowych materiałów nanokrystalicznych bezpośrednio w wyniku mielenia szkieł metalicznych w wysokoenergetycznym młynku umożliwia prowadzenie prac nad otrzymywaniem nanokompozytów ferromagnetycznych wiązanych np. polimerowym lepiszczem, których kształt i wymiary można dowolnie formować [6-8].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu udziału polimerowego lepiszcza (osnowy) na własności magnetyczne i mechaniczne kompozytu wzmacnianego nanokrystalicznymi proszkami stopów kobaltu.

Materiał do badań i metodyka

Do wytworzenia kompozytów polimerowych o osnowie silikonowej zastosowano jako wypełniacz materiał proszkowy otrzymany

przez wyżarzenie amorficznej taśmy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ przez 1 godzinę w temperaturze 450°C w atmosferze argonu a następnie przez mielenie taśmy w wysokoenergetycznym młynku przez 10 minut (SILAME) lub przez 60 minut (SILAME-A). Wyżarzanie wykonano w oporowym piecu elektrycznym komorowym firmy Thermolyne typu F6020C. Po wyżarzeniu taśmy w 450°C przez 1 godzinę i zmieleniu przez 10 lub przez 60 minut uzyskany proszek zmieszano z silikonem technicznym przy udziale masowym proszku 67, 75, 80, 83 i 86% i z otrzymanej zawiesiny (pasty) kompozytu uformowano toroidalne rdzenie, które utwardzono w temperaturze pokojowej przez 2 doby. Proces wysokoenergetycznego mielenia przeprowadzono w młynku klasy 8000 SPEX CertiPrep Mixer/Mill typu „shaker”.

Analizę mikrostruktury kompozytów wykonano na mikroskopie skaningowym DSM-940 firmy Opton ze spektrometrem rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS LINK ISIS firmy Oxford przy napięciu przyspieszającym 20 kV.

Badania własności magnetycznych kompozytów wykonano na magnetometrze wibracyjnym VSM firmy Lake Shore Cryotronics o napięciu roboczym 380V, o maksymalnym natężeniu pola 1670 kA/m i stałej czasowej 3 s.

Wyniki badań

Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że przy większym udziale proszku $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ cząstki rozmieszczone są równomiernie w całej osnowie polimeru silikonowego. Wraz ze zmniejszeniem udziału proszku w kompozycie lokalnie występują skupiska ziaren proszku (rys. 1).

W wyniku wykonanych badań własności magnetycznych stwierdzono, że kompozyt o udziale masowym proszku metalicznego 86% charakteryzuje się wartością magnetyzacji nasycenia $B_{\text{max}}=0,6$ T i polem koercji $H_C=134,5$ A/m. Proszek, który jest wypełniaczem w kompozycie charakteryzuje niższa wartość pola

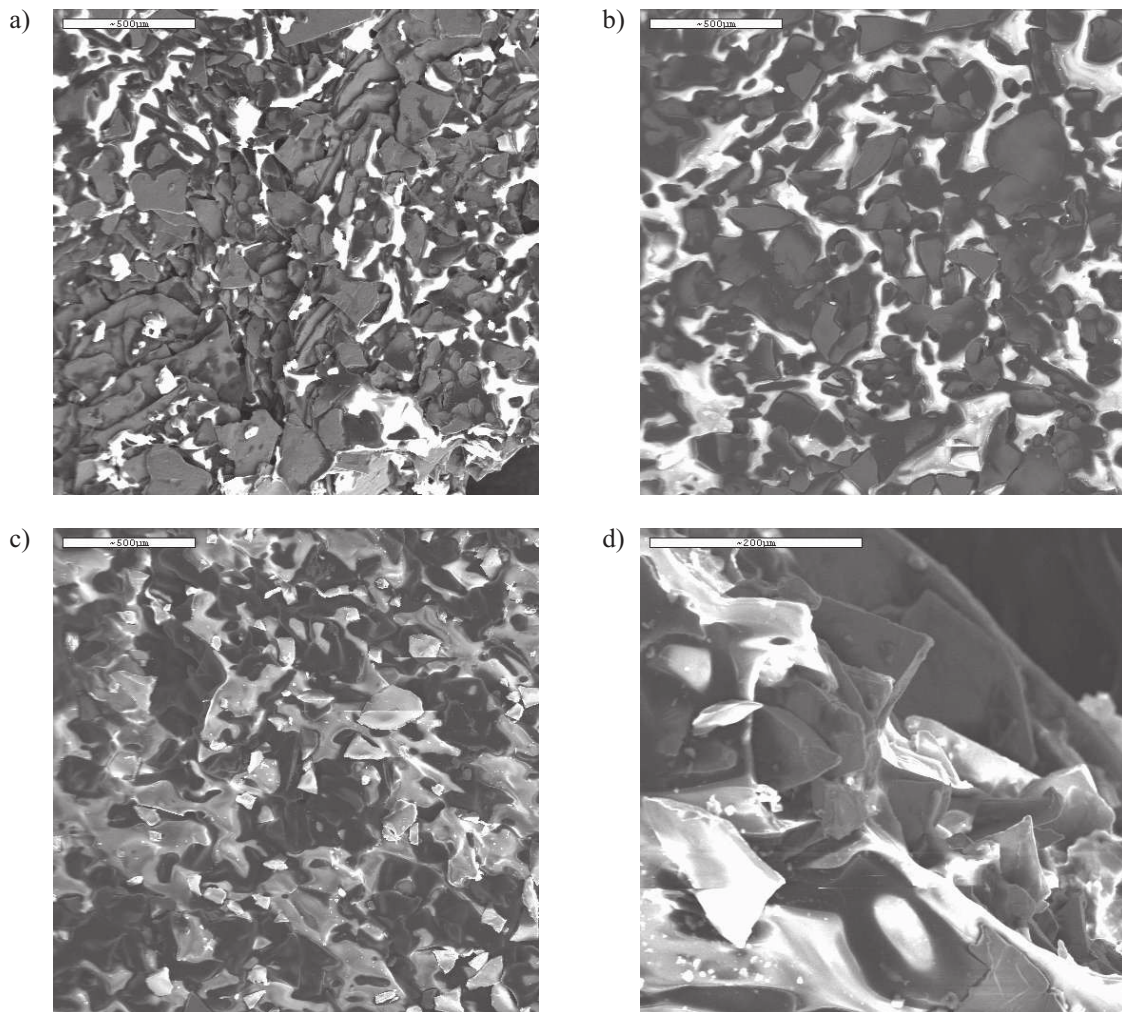
koercji $H_C=36,3$ A/m i nieco wyższa wartość magnetyzacji nasycenia $B_{\text{max}}=0,64$ T. Kompozyt o mniejszym udziale masowym proszku $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ (83%) cechuje się magnetyzacją nasycenia $B_{\text{max}}=0,62$ T i polem koercji $H_C=107,7$ A/m. Wraz ze zmniejszeniem się udziału proszku metalicznego w kompozycie wartość magnetyzacji nasycenia maleje i dla kompozytu o udziale proszku metalicznego 67% wynosi $B_{\text{max}}=0,357$ T a pole koercji $H_C=69,4$ A/m (rys. 2).

Dalsze obserwacje wykazały, że inne własności magnetyczne jak i kształt pętli histerezy dowodzą, że wraz ze zmniejszeniem udziału metalicznego proszku w kompozycie jego własności magnetyczne obniżają się (tabl. 1). Miękkie własności magnetyczne kompozytu są uzależnione od udziału materiału proszkowego w kompozycie. Najkorzystniejsze własności magnetyczne charakteryzują materiał kompozytowy o udziale proszku metalu 86%. Najniższe własności wykazuje kompozyt o udziale proszku metalu 67%.

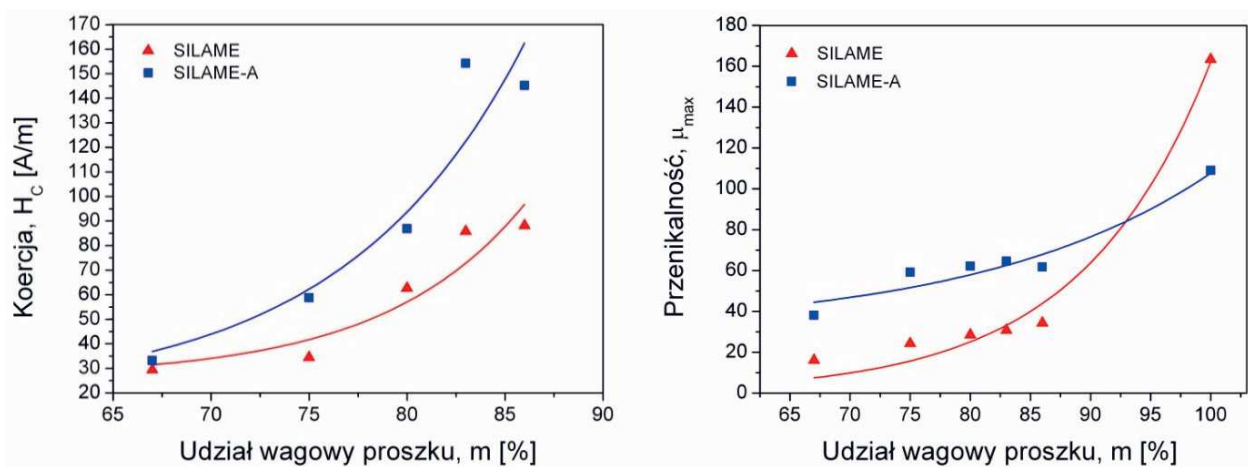
Tablica 1. Własności magnetyczne kompozytów typu SILAME

Udział proszku metalu [%]	Magnetyzacja nasycenia B_{max} [T]	Pole koercji H_C [A/m]	Remanencja B_R [T]	H_{max} [kA/m]
86	0,60	134,5064	0,0012	800
83	0,62	107,7866	0,0011	800
80	0,56	116,0748	0,0011	800
75	0,48	54,66322	0,00003	800
67	0,357	69,4164	0,021	800

Wraz ze wzrostem udziału proszku metalicznego zwiększa się wytrzymałość na rozciąganie R_m i zmniejsza się wydłużenie ε (rys. 3) (tablica 2). Największą wytrzymałość na rozciąganie $R_m=1,18$ MPa wykazuje kompozyt o udziale proszku metalu 75%. Kompozyt ten charakteryzuje się największym wydłużeniem względnym $\varepsilon=212\%$, oraz najniższą wartością modułu Younga $E_p=0,25$ MPa i najniższą wartością modułu średniego $E_{\text{sr}}=0,27$ MPa spośród badanych kompozytów. Wraz ze wzrostem



Rysunek 1. Struktura nanokrystalicznego materiału kompozytowego o osnowie silikonowej wzmocnianego proszkiem ze stopu $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$, udział masowy nanokrystalicznego proszku w kompozycie a) 86%, b) 83%, c) i d) 75%; SEM



Rysunek 2. Wartość koercji H_c i przenikalności magnetycznej μ_{max} w funkcji udziału masowego proszku otrzymanego z taśmy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ w kompozycie

udziału proszku $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ w kompozycie wzrasta wartość modułu Younga E_p i modułu średniego E_{sr} a największą wartością modułu Younga ($E_p=0,33$ MPa) charakteryzuje się kompozyt o udziale proszku metalu 86% (rys. 4).

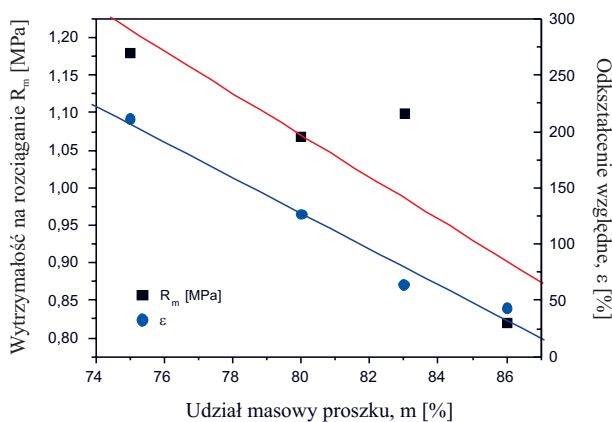
Tablica 2. Wyniki statycznej próby rozciągania kompozytu typu SILAME

Udział proszku metalu [%]	R_m [MPa]	ε [%]	E_p [MPa]	E_{sr} [MPa]
polimer silikonowy	0,38	370	0,056	0,023
75	1,18	212	0,25	0,27
80	1,07	127	0,299	0,34
83	1,1	64	0,33	0,4
86	0,82	44	0,35	0,54

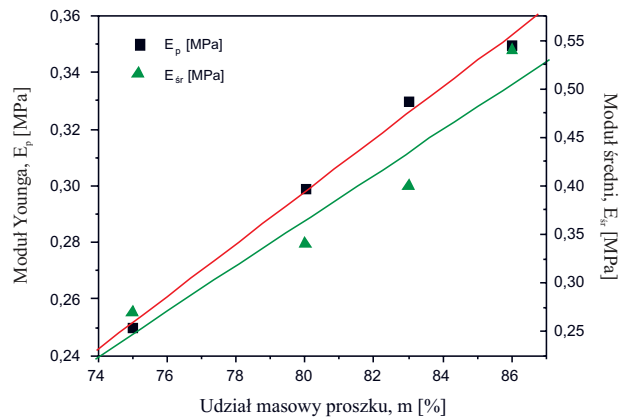
Tablica 3. Wyniki statycznej próby rozciągania kompozytu typu SILAME-A

Udział proszku metalu [%]	R_m [MPa]	ε [%]	E_p [MPa]	E_{sr} [MPa]
75	1,46	113	0,27	0,28
80	1,0	166	0,34	0,31
83	1,45	101	0,39	0,32
86	1,48	74	0,41	0,34

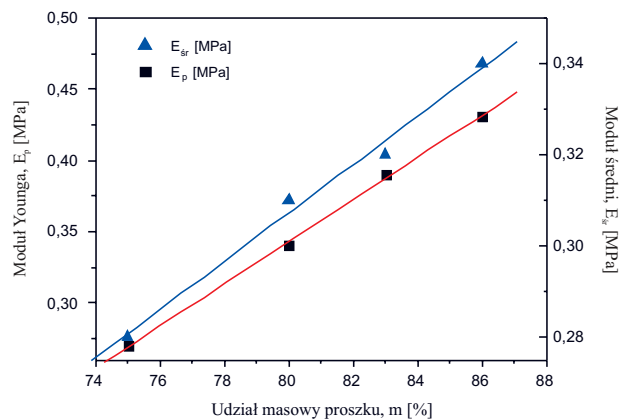
Podobne zależności funkcyjne pomiędzy wytrzymałością na rozciąganie R_m , wydłużeniem względnym ε , modułem Younga E_p i modułem średnim E_{sr} a udziałem proszku



Rysunek 3. Wytrzymałość na rozciąganie R_m oraz odkształcenie względne ε w funkcji udziału proszku CoFeMoSiB w kompozycie typu SILAME



Rysunek 4. Moduł Younga E_p oraz moduł średni E_{sr} w funkcji udziału proszku CoFeMoSiB w kompozycie typu SILAME



Rysunek 5. Moduł Younga E_p oraz moduł średni E_{sr} w funkcji udziału proszku CoFeMoSiB w kompozycie typu SILAME-A

$\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ w kompozycie stwierdzono w kompozycie typu SILAME-A (rys. 5, tab. 3).

Największą wytrzymałość na rozciąganie R_m spośród kompozytów typu SILAME-A wykazuje materiał kompozytowy o udziale proszku metalu 75% $R_m=1,46$ MPa. Dla kompozytów typu SILAME-A uzyskane wartości R_m zawierają się w zakresie 1,45÷1,48 MPa. Największym wydłużeniem względnym charakteryzuje się kompozyt o udziale proszku metalu 75% – $\varepsilon=113\%$, natomiast największą wartością modułu Younga $E_p=0,41$ i modułu średniego $E_{sr}=0,34$ charakteryzuje się kompozyt o udziale metalu 86%.

Uzyskane wyniki pomiarów własności kompozytów wykazują istotny wpływ udziału proszku stopu $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ na własności mechaniczne kompozytu, które ulegają obniżeniu wraz z malejącym udziałem proszku.

Wnioski

Na podstawie wykonanych badań własnych struktury i własności wytworzonych materiałów kompozytowych magnetycznie miękkich o osnowie silikonowej wzmocnionych nanokrystalicznymi proszkami stopów kobaltu wyciągnięto następujące wnioski:

- przy większym udziale proszku $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ w kompozycie cząstki rozmieszczone są równomiernie w całej osnowie polimeru silikonowego. Wraz ze zmniejszeniem objętości proszku w kompozycie występują lokalne skupiska ziaren;
- własności magnetyczne kompozytu są uzależnione od udziału proszku metalicznego w kompozycie, które podwyższają (magnetyzacja nasycenia B_s , koercja H_c , podatność magnetyczna) się ze wzrostem udziału proszku $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$;
- udział proszku metalicznego w kompozycie decyduje o jego własnościach mechanicznych. Największą wartość wytrzymałości na rozciąganie R_m charakteryzuje się kompozyt o stosunku udziale proszku metalowego 75%. W miarę zwiększania się tego udziału maleje wartość R_m . Odwrotnie kształtują się relacje wydłużenia względnego ε oraz modułu Younga E_p i modułu średniego E_{sr} , które wykazują zależność liniową (proporcjonalną) od udziału masowego proszku;
- dość niskie własności wytrzymałościowe mogą być spowodowane zbyt niską adhezją polimeru silikonowego do cząstek proszku $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_{13,5}$ a łączenie szkieł metalicznych za pomocą polimerów daje bardzo słabe połączenia adhezyjne. Zbliżone rezultaty osiągnięto w pracy [9].

Opracowany materiał kompozytowy, który w swoim składzie zawiera do 50 % silikonu tech-

nicznego charakteryzuje się bardzo małą przenikalnością magnetyczną wynoszącą ok. 16÷34. Rdzenie takie ze względu na izolację cząstek metalicznych przez silikon mogą pracować w technikach wysokiej częstotliwości nawet do 100 MHz [10, 11].

Otrzymane wyniki mogą być wykorzystane praktycznie i zastosowane komercyjnie, jak również mogą być podstawą do dalszych prac nad optymalizacją własności magnetycznych i struktury nanokrystalicznych materiałów proszkowych i kompozytowych.

Literatura

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) s. 6044.
- [2] T. Kulik, Nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie otrzymywane przez krystalizację szkielek metalicznych, oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
- [3] Nowosielski, R.; Dobrzański, L.A.; Gramatyka, P.; Griner, S.; Konieczny, J., Magnetic properties of high-energy milled $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ nanocrystalline powders and powder-based nanocomposites, *Journal of Materials Processing Technology*, 157-158 (2004) 755-760
- [4] T. Yu. Mochalova, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Obrucheva, B. V. Jalnin, *Mater. Sci. Forum*, 225-227 (1996) s. 353
- [5] E. Fechova, J. Kovac, P. Kollar, J. Fuzer, M. Konc, *Mater. Sci. Forum*, 360-362 (2001) s.577
- [6] D. Nuetzel, G. Rieger, J. Wecker, J. Petzold, M. Mueller, *J.M.M.M.*, 196-197 (1999) s. 323
- [7] V. Leger, C. Ramiarinjaona, R. Barrue, R. Lebourgeois, *J.M.M.M.*, 191 (1999) s. 169
- [8] L.A. Dobrzański, R. Nowosielski, J. Konieczny, A. Przybył, J. Wysłocki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290–291 (2005) 1510–1512,
- [9] R. Nowosielski, S. Griner: *Proc. 4th Intern. Scientific. AMT'95, Zakopane*, (1995), s. 92
- [10] Mazaleyrat F., Varga L.K.: *J. of Magn. & Magn. Mater.* 215-216 (2000), s. 253
- [11] Lebourgeois R., Berenguer S., Ramiarinjaona C., Waeckerl T., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 254-255 (2003), s. 191