Archive of SID

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح
پژوهشگاه مواد و انرژی
۲۹ و ۳۰ مهرماه ۱۳۹۳
انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

سنتز و مشخصه‌یابی پودر آلیاژ فاینمت با استفاده از فرایند پاشش حرارتی

حمید رضا صدلاله *[۱]، ابوالقاسم نورمحمدی[۲]، علی سعیدی[۳]

[۱]. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران
[۲]. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران
[۳]. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده

پژوهش حاضر در نظر دارد آلیاژ مغناطیسی نرم فاینمت را به روش اسپری مذاب به صورت آمورف تولید کند و خواص مغناطیسی نرم آلیاژ را مورد مطالعه قرار دهد. برای این منظور عناصر اصلی آلیاژ فایمنت به دقت توزین شده و جهت همگن‌سازی به مدت ۲۰min آسیاب‌کاری شدند. پودرهای همگن شده به منظور آلگومراسیون در کوره تحت اتمسفر آرگون، در دمای ۶۰۰°C به مدت دو ساعت قرار گرفتند. سپس طی فرایند جارمیل و با استفاده از الک‌های استاندارد، دانه‌بندی در محدوده ۶۵ تا ۱۵۰μm انجام شد. فازهای تشکیل شده توسط آنالیز پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) شناسایی شد و نتایج حاصل نشان داد پوشش اعمال شده بر روی زیر لایه مسی آمورف می‌باشد. بررسی ریز ساختار آلیاژ و اندازه آگلومره‌ها به‌وسیله میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) انجام شد. میانگین اندازه آگلومره‌ها به وسیله آنالیز توزیع ذرات ۹۰μm اندازه‌گیری شد. اندازه نانو بلورک‌های α-FeSi محصور در زمینه آمورف به‌کمک نرم افزار MAUD[۲] حدود ۱۷nm محاسبه شد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه AGFM بررسی شد که نتایج حاصل کاهش خواص مغناطیسی نرم از جمله افزایش میدان‌وادارنده تا **Oe** ۷۹ را قبل و **Oe** ۶۱ را بعد از عملیات آنیل نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ مغناطیسی نرم، فاینمت، آگلومراسیون، پاشش حرارتی

[۱]. H.R_Sadlaleh@yahoo.com
[۲]. Materials Analysis Using Diffraction

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

آلیاژ نانوبلورین فاینمت (Finemet) با فرمول شیمیایی $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ از جمله مواد مغناطیسی نرم با پایه آهن می‌باشد که کاربردهای وسیعی در سنسورهای مغناطیسی، فیلترها، مبدل‌ها، تقویت کننده‌های مغناطیسی و تجهیزات القایی دارد. این آلیاژ با فرایند انجماد سریع[۱] تولید می‌شود به گونه‌ای که سرعت سرد شدن بسیار بالای مذاب (10^6 K/s) ساختار بی‌شکل (آمورف) را ایجاد می‌کند. مطالعات یوشیزاوا[۲] و همکارانش نشان داد که در این آلیاژها (Fe-Si-B-Nb-Cu)، هنگامی که فرایند تبلور رخ می‌دهد، اندازه دانه‌ها به ابعاد نانومتری کاهش می‌یابد و خواص مغناطیسی نرم خوبی حاصل می‌شود. به‌دلیل داشتن خواص مغناطیسی نرم مطلوب، شامل ترکیبی از ضریب مغناطوتنگش در حد صفر و میدان وادارنده بسیار کوچک، جریان گردابی ناچیز (ناش از مقاومت الکتریکی بالا)، نفوذپذیری مغناطیسی و مغناطیس اشباع بالا، سبب شده تا در سال‌های اخیر تلاش فراوانی برای سنتز و بهبود خواص مغناطیسی آن‌ها صورت گیرد [۱و۲].

سنتز پیش ماده آمورف اولیه، از مهمترین مراحل ساخت یک آلیاژ نانوبلورین با روش آنیل فاز آمورف است. بنابراین یکی از ملاحظاتی که برای تشکیل نانو ساختار مناسب باید در نظر گرفت، قابلیت تشکیل فاز آمورف از مذاب فلزی می‌باشد. البته ملاحظات مربوط به تشکیل فاز آمورف اغلب در تضاد با ملازمات بهینه سازی خواص مغناطیسی است. این به معنای آن است که افزودن عوامل شیشه ساز معمولاً اثرات نامطلوبی در خواص مغناطیسی ذاتی ماده مانند اشباع مغناطیسی و دمای کوری دارد [۳و۴]. این مسئله ما را بر آن داشت تا بدون تغییر ترکیب شیمیایی آلیاژ، و فقط با استفاده از فرایند پاشش حرارتی[۳] به‌عنوان یکی از روش‌های انجماد سریع به ساختار آمورف در این آلیاژ دست پیدا کنیم.

همان طور که می‌دانیم فرایند ریسندگی مذاب[۴] یکی از روش‌های مهم برای تهیه نوارهای مغناطیسی آمورف می‌باشد. در این روش پیش ماده اولیه آمورف با ابعاد مشخص شامل ضخامت و عرض معین به صورت نوار نازک تهیه می‌گردد و بعد از عملیات حرارتی مناسب نانوساختار مورد نظر حاصل می‌شود[۵].

باتوجه به اینکه استفاده از روش ذوب‌ریسی به‌عنوان یک روش انجماد سریع مشکلات و محدودیت‌های زیادی در پی دارد این پژوهش در نظر دارد پودر آلیاژ نانوبلورین فاینمت را با استفاده از فرایند پاشش شعله[۵] به‌عنوان یکی از روش‌های انجماد سریع، به منظور دستیابی به بیشترین مقدار فاز آمورف در پیش ماده اولیه را سنتز کند. همچنین ریز ساختار وخواص مغناطیسی نرم نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات حرارتی آنیل بررسی می‌گردد.

مواد و روش تحقیق

برای تولید آلیاژ فاینمت از پنج عنصر با مشخصات جدول (۱) استفاده شد. مواد مصرفی برای تهیه‌ی g ۱۵ آلیاژ

---

۱. Rapid solidification
۲. Yoshizawa
۳. Thermal Spray
۴. Melt spinning
۵. Flame spray

www.SID.ir

Archive of SID

فاینمت (با توجه به ظرفیت آسیاب) به دقت توزین شده و در داخل کاپ‌های دستگاه ریخته و به وسیله آسیاب سیاره‌ای به مدت ۲۰min مخلوط و در نهایت ساختار همگن آلیاژ فاینمت ایجاد شد. در این پژوهش برای آسیاب‌کاری نمونه‌ها از آسیاب پر انرژی سیاره‌ای مدل FP۲ با ۶۰۰ cycle/min و تحت اتمسفر کنترلی آرگون با خلوص ٪۹۹/۹۹ استفاده گردید. در فرایند آسیاب‌کاری از پنج گلوله (با جنس فولاد پرکروم) با قطر ۱۰mm و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰/۱ (۱۵ g پودر و ۱۵۰ g گلوله) استفاده شد. محفظه توسط واشر لاستیکی به دقت آب‌بندی شد. ساختار فازی آلیاژ به وسیله آنالیز پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) با دستگاه بروکر[۱] آلمان مدل ADVANCED۸ با لامپ مسی و طول موج λ=۱/۵۴۰۶°A مربوط به گذار CuK_{α} به همراه فیلتر نیکلی و ۲θ=۱۰ تا ۲θ=۹۰ و Step Size = ۰/۰۵ مشخص شد.

در این پروژه پودر آلیاژ فاینمت برای پوشش‌دهی به‌وسیله فرآیند پاشش حرارتی بر روی زیرلایه مسی (به دلیل انتقال حرارت بالا) در دمای زیرلایه ۲۵ °C مورد استفاده قرار گرفت. در فرآیند پاشش حرارتی به علت سرعت سرمایش بسیار بالا (در حدود 10^6 K/s) میان ذرات مذاب و سطح زیرلایه و در نتیجه انجماد سریع باعث به وجود آمدن پوششی با ساختار آمورف می‌گردد[۵]. استفاده از این روش به عنوان یک روش انجماد سریع جهت سنتز پیش ماده آمورف اولیه آلیاژ فاینمت، امکان کنترل پارامترهای مختلف مانند دمای احتراق ، فاصله مناسب پاشش، نرخ تغذیه پودر، دمای برخورد و اتمسفر محیط برای بهبود بیشتر کیفیت فرآیند میسر خواهد بود. در این تحقیق برای اعمال پوشش به زیرلایه مسی از دستگاه پاشش حرارتی مدل Metco ساخت کشور مکزیک استفاده گردید. پارامترهای پاشش حرارتی مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۲) ارائه شده است. استحکام چسبندگی پوشش اسپری شده بر روی زیرلایه توسط دستگاه تست کشش ساخت شرکت Defelsko آمریکا و مدل AT-A تعیین شد.

برای درشت کردن پودرهای ریز و مناسب نمودن سیالیت آن‌ها جهت انجام فرآیند پاشش و نیز یکنواخت سازی توزیع اندازه ذرات جهت انتقال آسان آن‌ها از منبع تغذیه پودر به شعله، پودرهای فاینمت آگلومره شدند. برای این منظور معمولا از بایندرها استفاده می‌شود. با توجه به این موضوع که استفاده از چسب برای آگلومراسیون پودرها با خواص مغناطیسی نرم، سبب کاهش شدید خواص مغناطیسی می‌شود، این پژوهش در نظر دارد بدون استفاده از بایندرها فرایند آلگومراسیون انجام دهد. برای این منظور ۲۰۰ g پودرآلیاژ فاینمت توسط آسیاب سیاره‌ای به‌منظور همگن سازی به مدت ۲۰ min آسیاب‌کاری شد. پودرهای آسیاب شده در کوره عملیات حرارتی با اتمسفر آرگون-هیدروژن (٪۳۰ H_2 و ٪۷۰ Ar) به مدت دو ساعت در دمای ۶۰۰ °C قرار گرفت. سپس مواد آماده شده به مدت ۱۰ min در داخل جارمیل قرار داده شد. در نهایت محصول آگلومره شده در دامنه‌های ۱۵۰-۶۵ µm به وسیله غربال، دانه‌بندی شدند. میانگین اندازه آگلومره‌ها به‌وسیله دستگاه DLS مدل Nanotrac Wave ساخت شرکت Microtrac ، اندازه‌گیری شد.

[۱] - Bruker

www.SID.ir

Archive of SID

جهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات، از میکروسکوپ الکترون-روبشی (SEM) مدل LEO-VP۴۳۵ با ولتاژ ۲۰KV استفاده شد. خواص مغناطیسی نمونه ها با دستگاه مغناطش سنج میدان متناوب (AGFM) مدل PAR,EG&Gu۵۰۰ در دمای محیط مورد ارزیابی قرار گرفت.

به منظور تشکیل دانه‌های نانوکریستالی محصور شده در زمینه‌ی آمورف در آلیاژ فاینمت، عملیات حرارتی آنیل مرسوم تحت مخلوطی از گازهای محافظ H_2 و Ar به‌وسیله یک کوره لوله‌ای مدل Exciton ساخت کشور ایران انجام شد. دو گاز محافظ با خلوص بالای ٪۹۹/۹۹ و به‌صورت ٪۳۰ H_2 و ٪۷۰ Ar مخلوط و با نرخ ۳lit/min وارد کوره شده و عملیات حرارتی مذکور در دمای $^{\circ}$c۵۵۰ به مدت ۳۰ min انجام شد.

در پژوهش حاضر برای اندازه‌گیری دانه‌های فرعی (اندازه کریستالیت) و مقدار کرنش اعمالی، الگوهای پراش حاصل از آزمون XRD، توسط نرم افزار MAUD بر نمودار محاسبه شده توسط نرم افزار منطبق گردید، به گونه‌ای که همواره فاکتور GOF[۱] کمتر از دو به‌دست آمد. این فاکتور در واقع میزان انطباق الگوی پراش آزمایشگاهی را با نمودار محاسباتی نشان می‌دهد.

نتایج و بحث

شکل (۱) توزیع اندازه ذرات آگلومره‌های آلیاژ فاینمت را نشان می‌دهد. اندازه متوسط ذرات پودر پوشش حدود μm ۹۰ می‌باشد. اندازه ذرات پودر یکی از مهمترین فاکتورها در تعیین کیفیت و مشخصات ذاتی پوشش‌هایی است که توسط فرآیند پاشش حرارتی ایجاد می‌شود [۶].

شکل (۲-الف) الگوی پراش سنجی پرتو ایکس را بعد از آگلومراسیون نشان می‌دهد. در این الگو پیک‌های مربوط به عناصرFe و Si و B و Nb و Cu نشان داده شده است. شکل (۲-ب) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بعد از فرایند اسپری مذاب را نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌دانیم الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های آمورف حاوی پیک پهن می‌باشد که این مورد از مشخصه‌های مواد آمورف است. وجود پیک پهن، سنتز پیش ماده اولیه را به‌صورت آمورف در اثر فرآیند فلیم اسپری به ما اطمینان می‌دهد[۷].

به منظور تشکیل دانه‌های نانوکریستالی محصور شده در زمینه‌ی آمورف باقیمانده در آلیاژ فاینمت، ساختار نانوبلورین به وسیله‌ی آنیل کنترل شده در دمای $^{\circ}$c۵۵۰ انجام شد. شکل (۳) آنالیز پراش سنجی پرتو ایکس را بعد از عملیات حرارتی آنیل نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است عملیات آنیل باعث افزایش ارتفاع پیک و کاهش پهنای پیک اصلی می‌شود که نشان دهنده‌ی بزرگ شدن اندازه بلورک‌ها و افزایش درصد فاز کریستالی در زمینه آمورف می‌باشد.

عملیات آنیل منجر به ایجاد دانه‌های بسیار ریز α–Fe(Si) با جهت‌گیری تصادفی درون فاز آمورف می‌شود. اندازه‌ی بلورک‌ها حدود ۱۷nm وکرنش شبکه ۰/۰۰۳۷۸۱ بوده که در زمینه آمورف محصور هستند. فاز آمورف زمینه حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد حجم ساختار را در برمی‌گیرد.

---

[۱] Good of Fit

www.SID.ir

Archive of SID

شکل (۴) آگلومره‌های آلیاژ فاینمت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد پودر همگن شده عناصر جهت اسپری مذاب به‌صورت آگلومره بوده و دارای دامنه توزیع یکنواختی (حدود μm ۹۰) می‌باشد که از مجموعه‌ی ذرات ریز و به هم چسبیده تشکیل شده است. شکل (۵) مربوط به ساختار فصل مشترک پوشش/ زیرلایه در دمای c° ۲۵ می‌باشد، که نشان دهنده وجود تخلخل و عدم چسبندگی کامل پوشش به زیرلایه می‌باشد. این موضوع می‌تواند ناشی از ذوب نشدن کامل ذرات بزرگ در حین رسیدن به زیرلایه که باعث عدم اتصال کامل ذرات پوشش به یکدیگر شده و در نتیجه ایجاد تخلخل در فصل مشترک و لایه پوشش باشد. این موضوع در مورد طبیعت پوشش‌های اسپری حرارتی شده بر روی سطح مطابقت دارد [۶]. نتایج به‌دست آمده از آزمون چسبندگی میزان استحکام چسبندگی MPa ۲/۳۹ را برای پوشش فاینمت اسپری شده در دمای زیرلایه c° ۲۵ را نشان می‌دهد که نشان دهنده عدم چسبندگی کامل پوشش به زیرلایه می باشد.

در فرآیندهای پاشش حرارتی ابتدا ذرات پودر به داخل شعله تغذیه می‌شود. به‌خاطر حرارت بسیار بالای شعله، ذرات سریعاً به صورت مذاب یا نیمه مذاب در می‌آیند. اختلاف زیاد میان دمای ذرات و سطح زیرلایه باعث سرد شدن سریع ذرات می‌گردد، در نتیجه یک لایه جامد روی سطح زیرلایه شکل می‌گیرد. این فرآیند به‌طور متناوب ادامه می‌یابد تا پوشش با ضخامت مورد نظر ایجاد گردد[۵و۶].

شکل (۶) ساختار پوشش را بعد از عملیات آنیل نشان می دهد. این ساختار شامل نانودانه‌های پایه آهن می‌باشد که درون فاز آمورف بین دانه‌ای محصور شده است. دانه‌های نانومقیاس آهن شامل مقادیر کم از فلزات انتقالی بور هستند. فاز آمورف بین دانه‌ای دارای دمای کوری نسبتاً بالایی است که ناشی از وجود مقادیر بالایی بور و فلزات انتقالی می‌باشد و منجر به جفت شدگی قوی بین نانودانه‌های فرومغناطیسی و در نتیجه خواص مغناطیسی نرم می‌شود. این استحاله فازی نهایتاً منجر به تشکیل ریزساختار شبه پایدار دوفازی شامل نانوکریستال‌های α-FeSi محصور در زمینه آمورف FeNbB می‌گردد [۱و۴].

شکل (۷) منحنی هیسترزیس و جدول (۳) خواص مغناطیسی نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. به‌علت اینکه دامنه توزیع ذرات پودر پوشش تقریباً زیاد می‌باشد و از ذرات ریز تا بزرگ متغیر است در نهایت کاهش کیفیت پوشش، افزایش تخلخل و کاهش استحکام چسبندگی پوشش به سطح زیرلایه را به همراه خواهد داشت. همان‌طور که قبلاً گفته شد، مورفولوژی اسپلت روی میکروساختار نهایی تاثیر زیادی دارد. عموماً ذرات ذوب شده و پهن شده روی زیرلایه یا اسپلت‌های قبلی خواص مطلوبی از ریزساختار و پوشش را ارائه می‌نماید. در صورتی که ذرات ذوب نشده یا نیمه مذاب می‌تواند به طور قابل توجهی تخلخل را افزایش دهد. لذا وجود ذرات پودری با دامنه توزیع گسترده و وجود ذرات ذوب نشده و نیمه ذوب، می‌تواند علت اصلی کاهش خواص مغناطیسی نرم در پوشش باشد. کیفیت نامطلوب سطح و نوع سوخت مصرفی در فرایند فلیم اسپری را نیز می‌توان یکی دیگر از دلایل کاهش خواص مغناطیسی دانست.

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه‌گیری

۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه اسپری شده فقط حاوی یک پیک پهن می‌باشد، که این مورد از مشخصه‌های مواد آمورف است. وجود پیک پهن، سنتز پیش ماده اولیه را به‌صورت آمورف در فرآیند فلیم اسپری به ما اطمینان می‌دهد.

۲) آگلومراسیون پودرهای فاینمت طی چهار مرحله (آسیاب‌کاری، عملیات حرارتی، استفاده از جارمیل به منظور خورد کردن پودرهای زینترشده در مرحله عملیات حرارتی و مش بندی توسط الک‌های استاندارد) و بدون استفاده از بایندرها و یا چسب‌های پلیمری انجام شد.

۳) بررسی تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترون روبشی نشان داد ساختار نهایی شامل نانوکریستال‌های α-FeSi محصور در زمینه آمورف FeNbB می‌باشد.

۴) فرایند پاشش شعله موجب افزایش میدان وادارنده، بیشتر از حد مجاز آلیاژ فاینمت (۱ A/m) و کاهش خواص مغناطیسی نرم می‌شود.

مراجع

۱. G. Herzer, "Nanocrystalline softmagnetic alloys", *J. Mag and Mag. Mat.* **۱۰**, **۱۹۹۷**. **۴۴۰-۴۴۵.**

۲. Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, "Magnetic properties of Fe-Cu-M-Si-B (M=Cr, V, Mo, Nb, Ta, W) alloys", *Materials Science and Engineering*, ۱۳۳, ۱۹۹۱. ۱۷۶-۱۷۹.

۳. M. E. Mchenry and M. A. Willard and E. Laughlin,"Amorphous and nano-crystalline materials for applications as softmagnets", *Progress in Materials science,* ۴۴, ۱۹۹۹, ۲۹۱-۴۳۳.

۴. K. Suzuki, Handbook of Advanced Magnetic Materials, *Springer*, ۳۶۴-۳۷۳, ۲۰۰۶.

۵. C. Suryanarayana, Rapid solidification, *in Materials Science and Technology*, ۱۹۹۱.

۶. م. بینش، تکنیک های پوشش دادن طراحی و کاربرد، انتشارات طراح، تهران، ۱۳۸۲.

۷. ح. محمدی فشارکی، ا. نورمحمدی، م. یوسفی،" بررسی اثر زمان عملیات حرارتی بر ریز ساختار و خواص مغناطیسی آلیاژ نانوبلورین فاینمت $Fe_{۷۳.۵}Si_{۱۳.۵}B_{۹}Nb_{۳}Cu_{۱}$ "، اولین همایش مواد پیشرفته در صنایع هوایی و انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج، اردیبهشت ۱۳۹۱.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول۱- مشخصات عناصر نمونه

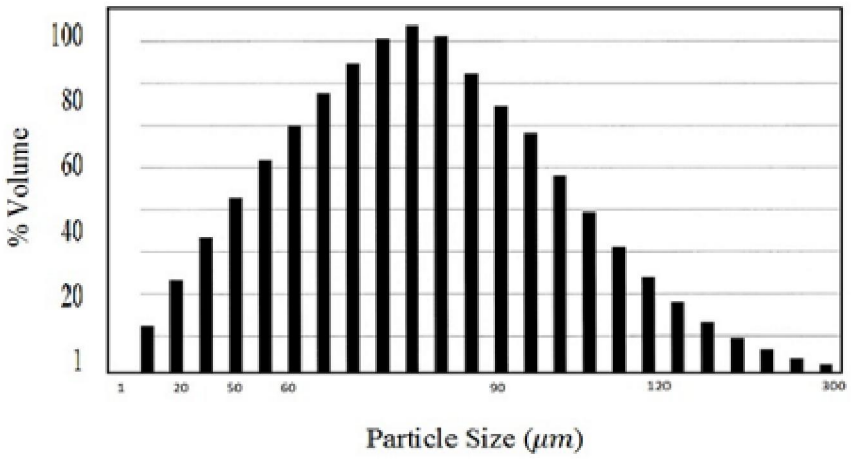
شرکت سازنده	اندازه ذرات (میکرون)	درصد مولی	درصد خلوص	عنصر
مرک	۴۵	۷۳/۵	>۹۹/۶	Fe
آلدریچ	۲	۱۳/۵	>۹۹/۹۵	Si
مرک	۴۴	۳	>۹۹/۸	Nb
مرک	۴۵	۱	>۹۹/۹	Cu
مرک	۲	۹	>۹۹/۹	B

جدول ۲- پارامترهای اسپری

پارامترهای اسپری	مقادیر
دبی اکسیژن	۲/۲ l/min
دبی گاز استیلن	۱ l/min
فاصله تفنگ تا نمونه	۲۰ cm
نرخ تغذیه	۴۰-۴۵ g/min
دمای ورودی گاز اکسیژن و استیلن	۴۵ °C

جدول ۳: تغییرات وادارندگی(Hc) *و مغناطش اشباع*(Ms) *قبل و بعد از عملیات حرارتی آنیل*

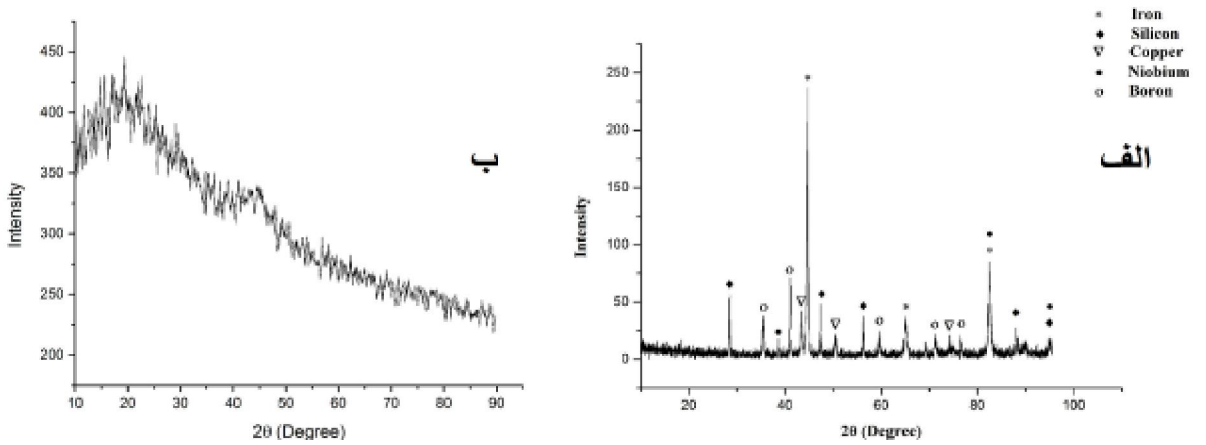
شرایط نمونه	Hc(Oe)	MS(emu/g)
قبل از عملیات حرارتی	۷۹	۱۵۱
بعد از عملیات حرارتی	۶۱	۱۷۰



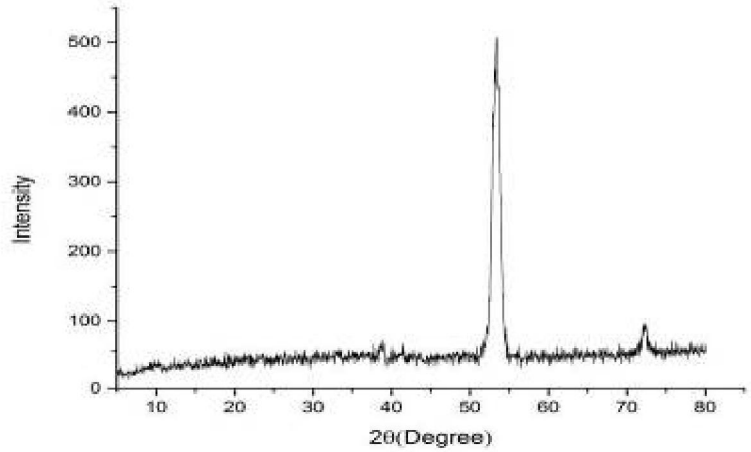
شکل ۱- توزیع اندازه آگلومره‌های آلیاژ فاینمت

www.SID.ir

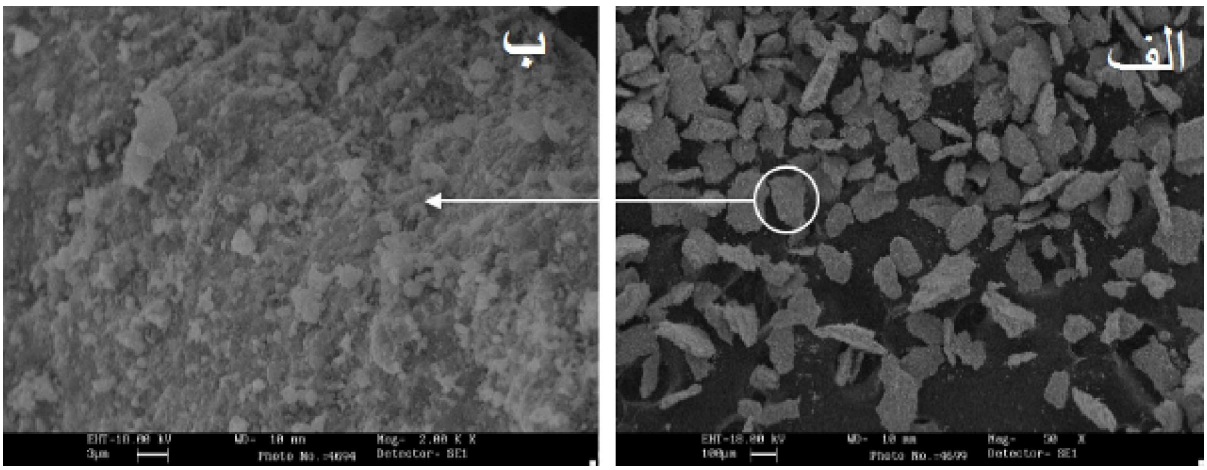
Archive of SID



شکل ۲- الف) همگن سازی آلیاژ فاینمت بعد از ۲۰ دقیقه آسیاب کاری. ب) بعد از فرایند پاشش حرارتی.



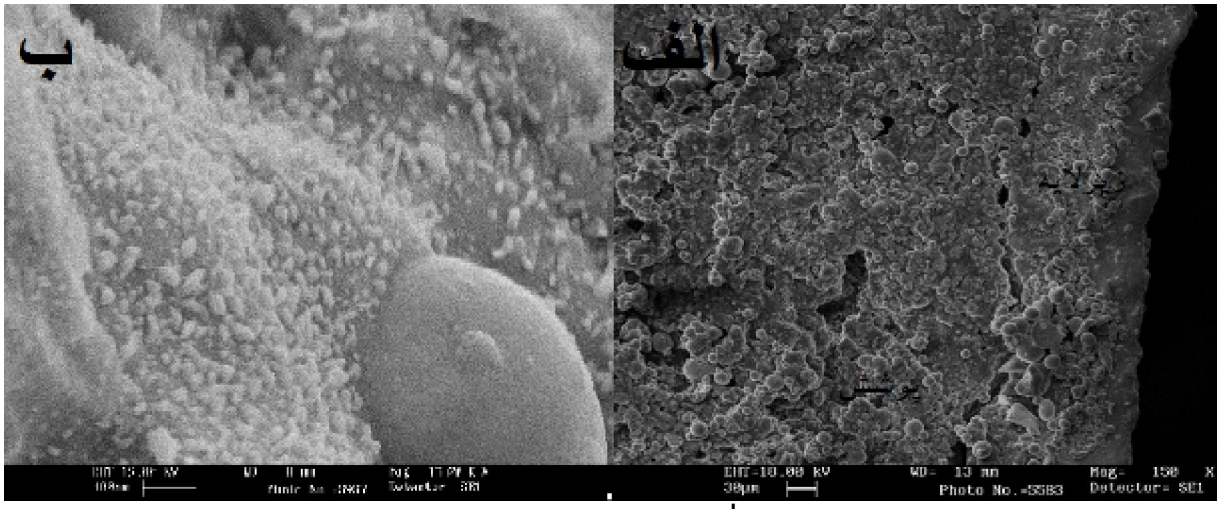
شکل۳- الگوی پراش اشعه ایکس برای پوشش بعد از عملیات حرارتی به مدت ۳۰ min در دمای ۵۵۰ c°



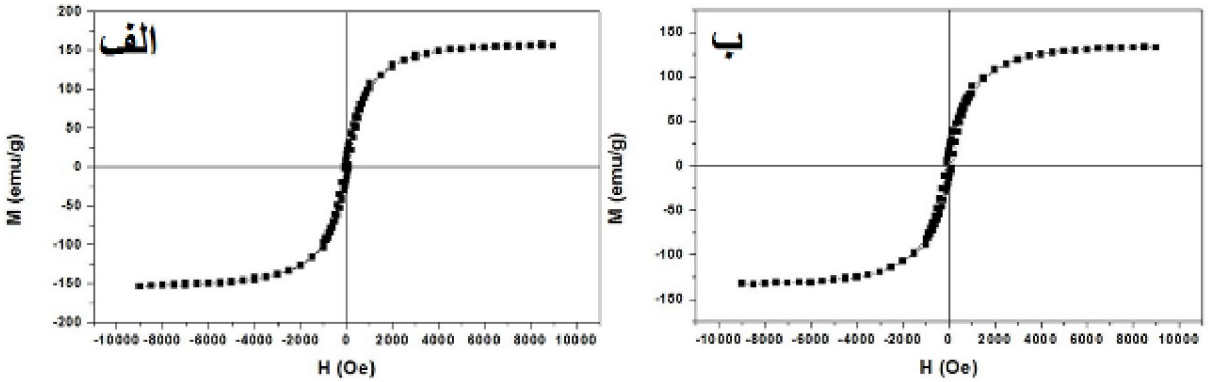
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی آگلومره های آلیاژ فاینمت. الف) بزرگنمایی ۵۰۰ برابر ، ب) بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۵- الف) ساختار فصل مشترک پوشش | زیرلایه (بزرگنمایی ۱۵۰ برابر). ب) نانوکریستال‌های α-FeSi محصور در زمینه آمورف (بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر)



شکل ۶- منحنی هیسترزیس پوشش. الف) قبل از عملیات حرارتی. ب) بعد از عملیات حرارتی..

www.SID.ir