

5. Rozwiązanie materiałowo-technologiczne wytwarzania kompozytów złożonych z nanokrystalicznych proszków stopu $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ i polietylenu

Materiały kompozytowe są kombinacją materiałów o różnych własnościach dających w konsekwencji własności lepsze lub nowe w stosunku do materiałów użytych osobno lub wynikających z prostego sumowania tych własności. Komponenty kompozytu mogą należeć do tej samej grupy materiałów lub różnych grup różniących się od siebie strukturą i własnościami. Nowoczesne technologie bardzo często wymagają użycia materiałów o niekonwencjonalnych kombinacjach własności i postaci geometrycznej, których uzyskanie w materiałach wytwarzanych w sposób tradycyjny jest niemożliwe. Materiały kompozytowe w sposób naturalny umożliwiają realizację tych zadań.

Poszukiwania nowych materiałów magnetycznych doprowadziły między innymi do rozwoju badań nad materiałami na bazie Fe o strukturze nanokrystalicznej, które mają znakomite własności magnetycznie miękkie [71-75].

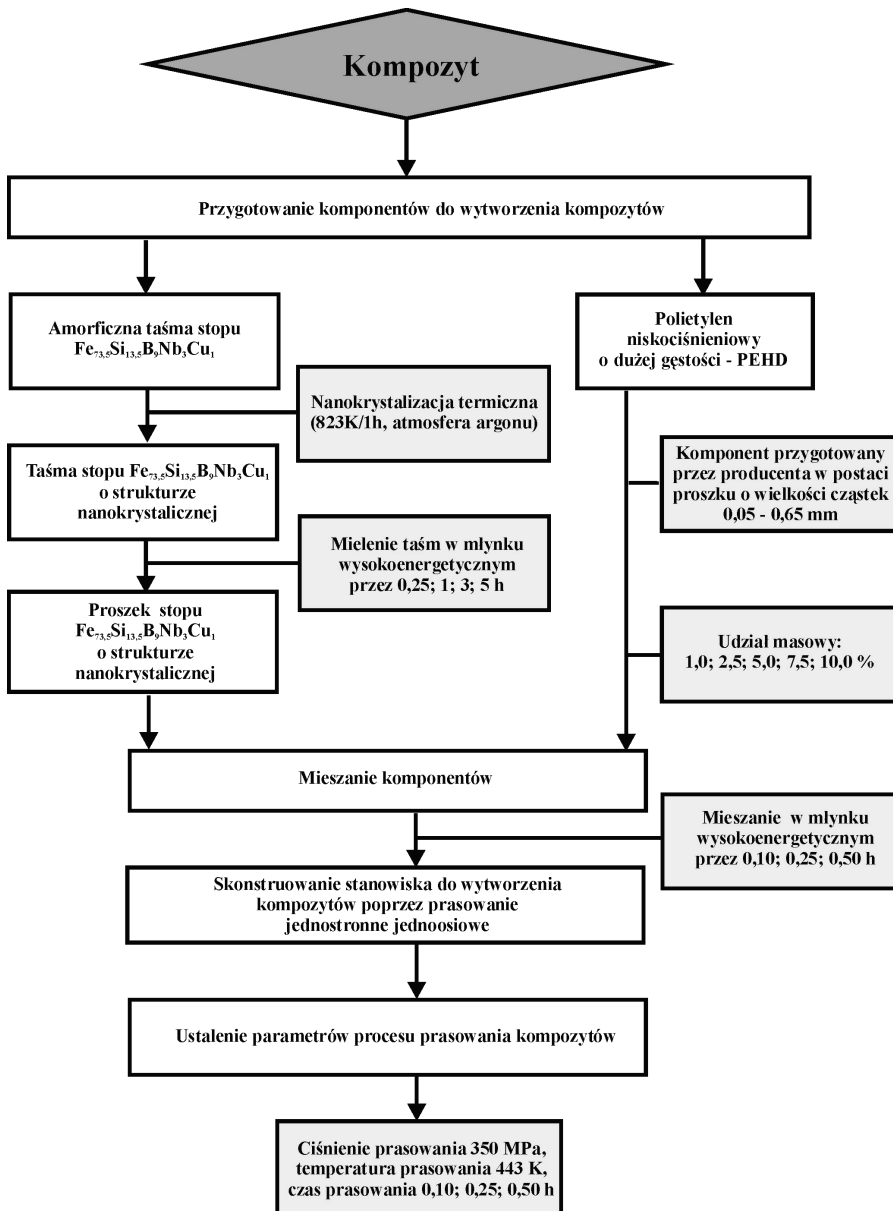
Nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie, otrzymane przez kontrolowaną nanokryształizację materiałów amorficznych, odkryli Yoshizawa i inni [76]. Najczęściej badanymi materiałami z tej grupy są stopy Fe-Si-B-Nb-Cu, wśród których najlepiej poznanym stopem wykorzystywanym do produkcji materiału o handlowej nazwie FINEMET jest stop $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. Wadą tych stopów, która zawęża zakres ich stosowania, są ograniczenia ich postaci geometrycznej. Amorficzna taśma po procesie nanokryształizacji charakteryzuje się dużą kruchością.

W celu rozszerzenia możliwości aplikacyjnych tych stopów z taśm można wytworzyć proszki mogące stanowić komponent do wytworzenia kompozytów, gdzie środkiem wiążącym mogą być materiały polimerowe [77, 78].

W tym celu podjęto badania nad rozwiązaniem materiałowo-technologicznym prowadzącym do wytworzenia kompozytów złożonych z nanokrystalicznych proszków $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ i polietylenu.

Koncepcja technologiczna jest oparta na wykorzystaniu procesu nanokryształizacji termicznej amorficznych taśm, a następnie ich wysokoenergetycznego mielenia celem wytworzenia proszku o optymalnej wielkości cząstek i związanie ich z polietylenem [78].

Schemat operacji materiałowo-technologicznych wytwarzania kompozytów, na którym uwzględniono przygotowanie i spreparowanie komponentów oraz opracowanie stanowiska do ich produkcji, przedstawiono na rysunku 29.



Rysunek 29. Schemat operacji materiałowo-technologicznych wytwarzania kompozytów [78]

Proszki stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ przygotowano poprzez wysokoenergetyczne mielenie litych taśm o strukturze nanokrystalicznej wytworzonej w operacji kontrolowanej krystalizacji w temperaturze 823 K przez 1 h w atmosferze argonu. Uzyskano strukturę nanokrystaliczną składającą się z fazy α -Fe(Si) o średniej wielkości ziarna $d = 13,7$ nm i amorficznej osnowy o optymalnych własnościach magnetycznie miękkich [76, 78, 79].

Mielenie taśm o strukturze nanokrystalicznej powoduje ich rozdrobnienie. Wytypowano następujące czasy mielenia: 0,25; 1; 3 oraz 5 godzin. Proces mielenia przeprowadzono w wysokoenergetycznym młynku typu „shaker” 8000 SPEX CertiPrep Mixer/Mill [78].

Wybór polietylenu niskociśnieniowego o dużej gęstości (PEHD), jako materiału wiążącego proszki stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$, został dokonany ze względu na to, że jest on jednym z najtańszych i najczęściej stosowanych polimerów termoplastycznych, łatwym w obróbce, a jego temperatura przetwórstwa, wynosząca 443 K, powoduje jednocześnie relaksację naprężeń wewnętrznych powstałych w wyniku mielenia taśm stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$. Upraszcza to technologię wytwarzania kompozytów poprzez połączenie w jednej operacji procesu relaksacji naprężeń wewnętrznych w proszkach oraz procesu prasowania [80-82]. Założono, że udział masowy polietylenu w kompozycie powinien być zminimalizowany, ponieważ jest on materiałem niemagnetycznym, z drugiej jednak strony powinien zapewnić kompozytowi spójność. W badaniach wykorzystano kompozyty o następujących udziałach masowych polietylenu: 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 %.

W wyniku mielenia w materiale zachodzą procesy, które powodują zmiany struktury i własności magnetycznych uzyskanych proszków. Wzrost czasu mielenia powoduje nieznaczne zmiany wielkości ziarn w porównaniu z wynikami otrzymanymi dla taśm (tabl. 12). Spowodowane jest to prawdopodobnie nasileniem się naprężeń wewnętrznych występujących w taśmach podczas procesu mielenia.

Tablica 12. Zestawienie średniej wielkości ziarn proszków stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$
w zależności od czasu mielenia taśm [78]

Nanokrystalizacja termiczna (823 K/1 h) + wysokoenergetyczne mielenie	Czas mielenia taśm, h			
	0,35	1	3	5
Średnia wielkość ziarna d, nm	11,2	13,3	14,3	22,0

Badania magnetyczne wykazują, że proszki otrzymane przez mielenie taśm stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ po nanokrystalizacji termicznej mają znacznie gorsze własności magnetyczne w porównaniu do tych samych materiałów w postaci taśm (tabl. 13).

Tablica 13. Zestawienie własności magnetyczne proszków stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ [78]

Rodzaj proszku	H_c , $A \cdot m^{-1}$	B_r , T	H_{max} , $kA \cdot m^{-1}$	B_s , T
Nanokrystalizacja termiczna (823 K/1 h) + mielenie 0,25 h	521,04	0,0039	796	1,196
Nanokrystalizacja termiczna (823 K/1 h) + mielenie 1 h	879,06	0,0112	796	1,200
Nanokrystalizacja termiczna (823 K/1 h) + mielenie 3 h	946,34	0,0055	796	1,195
Nanokrystalizacja termiczna (823 K/1 h) + mielenie 5 h	1290,37	0,0072	796	1,223

Wynika to z oddziaływania trzech grup czynników:

- kształtu i wielkości cząstek proszków,
- struktury cząstek proszku,
- naprężeń wewnętrznych w cząstkach proszku powstałych w wyniku mielenia.

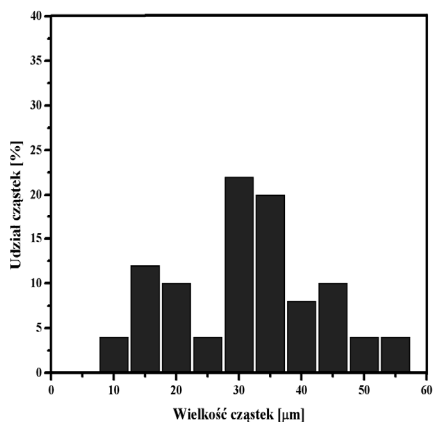
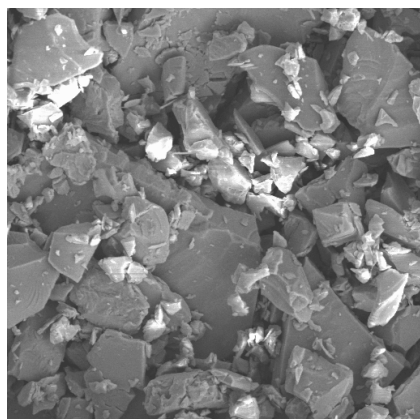
Znaczne pogorszenie własności magnetycznych proszków w porównaniu z litymi taśmami nanokrystalicznymi należy wiązać ze zjawiskiem odmagnesowania, jak również – w przypadku bardzo małych jednodomenowych cząstek proszku – ze zjawiskiem superparamagnetyzmu [83, 84].

Najlepsze własności magnetyczne posiada proszek powstały przez mielenie nanokrystalicznych taśm stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ przez 0,25 h. Cząstki proszku są największe z uzyskanych w eksperymencie i mają kształt płatkowy (tabl. 14, rys. 30).

Realizując przedłożoną koncepcję technologiczną kompozyty wytworzono w wyniku prasowania jednostronnego jednoosiowego przygotowanych komponentów w module składającym się z matrycy oraz opasającej ją grzałki, który sprzężono z maszyną wytrzymałościową ZWICK typu Z100 przebrojoną na ściskanie (rys. 31).

Tablica 14. Zestawienie średniej wielkości cząstek proszków stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ w zależności od czasu mielenia taśm [78]

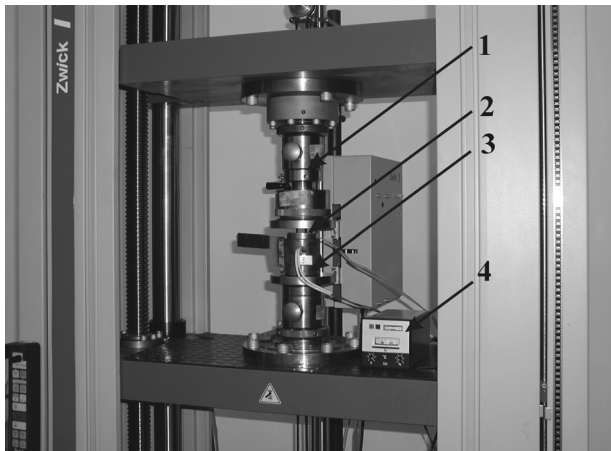
Nanokrystalizacja termiczna (823 K/1 h) + nanokrystalizacja mechaniczna	Czas mielenia taśm, h			
	0,25	1	3	5
Średnia wielkość cząstek, μm	34,708	20,256	15,342	8,130
Wartość maksymalna, μm	69,2	42,4	30,4	17,8
Wartość minimalna, μm	10,3	8,9	5,1	2,2
Odchylenie standardowe, s	12,491	8,879	7,578	4,474
Wariancja, s^2	156,015	78,840	57,424	20,013



Rysunek 30. Histogram wielkości cząstek proszku oraz ich zdjęcie po 0,25 h mielenia taśm stopu $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ po nanokrystalizacji termicznej (823 K/1 h); pow. 500x [78]

Wybór metody wiązania proszków stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ z polietylenem (PEHD) zdeteterminowany był następującymi kryteriami:

- możliwością wytworzenia elementów o dowolnych, skomplikowanych kształtach,
- realizacją procesu prasowania w temperaturze 443 K (co jest istotne uwzględniając metastabilną strukturę proszków stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$),
- zbliżeniem cząstek proszku podczas procesu prasowania, co zwiększa ich powierzchnię styku oraz powoduje mechaniczne zazębianie się.



Rysunek 31. Zdjęcie stanowiska do prasowania kompozytów: 1 – maszyna wytrzymałościowa przezbrojona na ściskanie, 2 – matryca, 3 – grzałka, 4 – miernik temperatury

Aby uzyskać gęstości kompozytów najbardziej zbliżone do gęstości teoretycznej wybrano maksymalne możliwe do zrealizowania na opracowanym stanowisku ciśnienie prasowania równe 350 MPa. Możliwie największa gęstość powoduje zmniejszenie szczelin powietrznych w wytworzonych kompozytach. Wzrost szczelin powietrznych powoduje linearyzację zależności $B = f(H)$, a tym samym – pogorszenie własności magnetycznych wytworzonych materiałów.

Wśród zastosowanych czasów prasowania (0,1; 0,25 oraz 0,5 h) za optymalny uznano czas równy 0,25 h. Pozwalał on na najszybsze całkowite związanie użytych komponentów w kompozyt.

Temperaturę procesu prasowania kompozytów określiła temperatura przetwórstwa polietylenu jako jednego z komponentów. Wynosiła ona 443 K i mieściła się równocześnie w zakresie temperaturowym wyżarzania odprężającego drugiego komponentu – proszków stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$.

Wśród badanych udziałów masowych polietylenu w kompozytach maksymalnym okazał się udział masowy wynoszący 7,5%, ponieważ większa ilość tego komponentu w kompozycie powodowała jego wypływanie z matrycy podczas prasowania. Minimalny udział masowy polietylenu kształtował się na poziomie 2,5%; mniejsza ilość tego komponentu w kompozycie nie zapewniała już spójności materiału.

Wśród badanych materiałów najlepszymi własnościami mechanicznymi charakteryzują się kompozyty o udziale masowym polietylenu 5 % (tabl. 15-17).

Najlepsze własności mechaniczne ($R_c = 57,27$ MPa, $A_c = 8,68\%$, $E_c = 659,81$ MPa) ma kompozyt z proszkiem stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ mielonym przez 1 h (tabl. 15-17).

Tablica 15. Zestawienie własności kompozytów o udziale masowym polietylenu 2,5% [78]

Czas mielenia taśm, h	H_c , $A \cdot m^{-1}$	B_r , T	H_{max} , $k A \cdot m^{-1}$	B_s , T	μ_{max}	P_{max} , W/kg	R_c , MPa	A_c , %	E_c , MPa
0,25	537,69	0,0061	796	1,304	81	1,748	25,65	8,27	309,91
1	706,20	0,0073	796	1,294	80	1,310	53,41	8,98	594,31
3	862,58	0,0094	796	1,272	65	1,706	43,57	6,60	659,63
5	935,19	0,0101	796	1,324	64	1,811	28,81	9,51	302,91

Tablica 16. Zestawienie własności kompozytów o udziale masowym polietylenu 5,0% [78]

Czas mielenia taśm, h	H_c , $A \cdot m^{-1}$	B_r , T	H_{max} , $k A \cdot m^{-1}$	B_s , T	μ_{max}	P_{max} , W/kg	R_c , MPa	A_c , %	E_c , MPa
0,25	421,88	0,0034	796	1,248	80	1,804	50,25	10,34	485,75
1	604,94	0,0058	796	1,139	76	1,391	57,27	57,27	659,81
3	697,09	0,0088	796	1,289	62	2,036	46,73	46,73	379,29
5	932,16	0,0104	796	1,274	60	1,990	54,47	54,47	340,63

Tablica 17. Zestawienie własności kompozytów o udziale masowym polietylenu 7,5% [78]

Czas mielenia taśm, h	H_c , $A \cdot m^{-1}$	B_r , T	H_{max} , $k A \cdot m^{-1}$	B_s , T	μ_{max}	P_{max} , W/kg	R_c , MPa	A_c , %	E_c , MPa
0,25	362,33	0,0033	796	1,240	60	1,014	39,35	10,95	359,13
1	626,71	0,0059	796	1,300	34	0,597	55,52	14,85	373,84
3	673,56	0,0105	796	1,127	30	1,001	56,57	10,36	545,87
5	783,47	0,0126	796	1,070	26	0,528	47,08	16,44	286,33

Najkorzystniejsze własności magnetyczne mają kompozyty z nanokrystalicznym proszkiem stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ powstałym przez mielenie taśm przez 0,25 h. Wykazują one najmniejsze wartości natężenia pola koercji i pozostałości magnetycznej oraz najwyższe wartości przenikalności względnej i indukcji nasycenia (tablice 15-17).

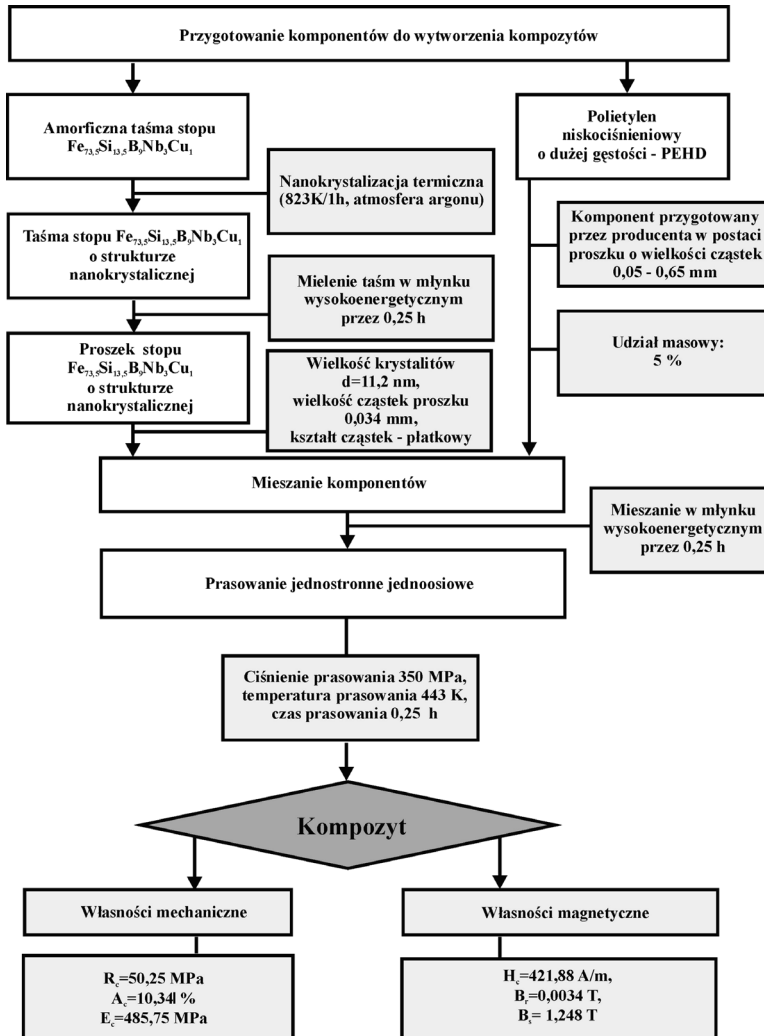
Największy wpływ na własności magnetyczne kompozytów wywiera kształt i wielkości cząstek zastosowanych proszków. Cząstki powstałe przez mielenie taśm stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ przez 0,25 h są największe i mają kształt płytek o ostrych krawędziach oraz wydłużonych płatków, co powoduje, że zjawisko odmagnesowania dla tych cząstek jest najmniejsze.

Gęstość kompozytów zależna jest od wielkości cząstek proszku stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ zastosowanego do ich wytworzenia. Im mniejsze cząstki proszku (dłuższy czas mielenia) tym gęstość bliższa jest gęstości teoretycznej. Otrzymane gęstości wynoszą $63,8 \div 64,5\%$ gęstości teoretycznej dla kompozytów z proszkami stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ powstałymi przez mielenie taśm przez 0,25 h oraz $66,7 \div 67,7\%$ gęstości teoretycznej dla kompozytów z proszkami stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ powstałymi przez mielenie taśm przez 5 h (tablica 18).

Tablica 18. Zestawienie wyników pomiarów densometrycznych kompozytów [78]

Rodzaj kompozytu		Gęstość średnia ρ , g/cm ³	Odchylenie standardowe, s	Wariancja, s ²	Gęstość teoretyczna ρ_{teoret} , g/cm ³
Udział masowy PEHD w kompozycie, %	Czas mielenia taśm, h				
2,5	0,25	4,81	0,31	0,096	7,53
	1	5,01	0,26	0,067	
	3	5,05	0,30	0,090	
	5	5,10	0,20	0,040	
5,0	0,25	4,72	0,33	0,109	7,36
	1	4,80	0,28	0,078	
	3	4,80	0,31	0,096	
	5	4,99	0,26	0,069	
7,5	0,25	4,64	0,21	0,044	7,19
	1	4,65	0,24	0,058	
	3	4,77	0,22	0,048	
	5	4,80	0,22	0,048	

Najkorzystniejszym rozwiązaniem ze względu na własności mechaniczne i magnetyczne jest wytworzenie kompozytu o udziale masowym polietylenu 5% z proszkiem stopu $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ powstałym przez mielenie taśm w czasie 0,25 h. Optymalny przebieg operacji materiałowo-technologicznych dla wytworzenia kompozytu o najkorzystniejszej kombinacji własności mechanicznych i magnetycznych przedstawiono na rysunku 32. Przykłady struktury wytworzonych kompozytów przedstawiono na rysunku 33.



Rysunek 32. Schemat operacji materiałowo-technologicznych dla wytworzenia kompozytu o najkorzystniejszej kombinacji własności mechanicznych i magnetycznych [78]