

# مشخصه‌یابی ساختاری و مغناطیسی آلیاژهای $(\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35})_{100-x}\text{Si}_x$

## تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی

مریم یوسفی\* و شهریار شرفی

بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۰۷/۳۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۰۲/۱۴)

$\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35}$

چکیده -

$\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35}$

$(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{90}\text{Si}_{20}$   $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{95}\text{Si}_{10}$   $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$

واژگان کلیدی :

## Structural and Magnetic Characterization of $(\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35})_{100-x}\text{Si}_x$ Alloy Obtained by Mechanical Alloying

M. Yousefi\* and S. Sharafi

Department of Materials Science and Metallurgy, Shahid Bahonar University of Kerman,

**Abstract:** *Fe-Co alloys have unique magnetic applications.  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  alloy has the highest saturation magnetization value among Fe-Co alloys. Moreover, the introduction of Si into Fe can result in a decrease of magnetic anisotropy. In this study, in order to utilize combined advantages of Si and Co, the effect of adding 10 and 20 at.% Si on the microstructural and magnetic*

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: yousefim63@yahoo.com

properties of  $Fe_{65}Co_{35}$  alloy was investigated. For this purpose, initial powder mixtures with specific compositions were milled by means of planetary ball mill for different milling times. Microstructural properties and morphology of the obtained powders were analyzed by X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Also, magnetic properties of the samples were determined by means of vibration sample magnetometer (VSM). The results showed that the crystallite size was finer and more uniform and lattice strain was decreased slightly for longer milling times. Observations indicated that the addition of Si to the alloys leads to finer particles. The results also showed that increasing the Si content increases the reduction rate of lattice parameter and coercivity.

**Keywords:** mechanical alloying, Fe-Co-Si alloys, nanostructured materials, magnetic properties.

## ۱- مقدمه

در تحقیق حاضر پودرهای نانو بلور آهن-کبالت و آهن-کبالت-سیلیسیم با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی تولید شده است. سپس خواص میکروساختاری و مغناطیسی آن‌ها با استفاده از آنالیزهای الگوی پراش اشعه ایکس<sup>۴</sup> (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۵</sup> (SEM) و مغناطیس سنج ارتعاشی<sup>۶</sup> (VSM) تعیین و اثر مدت زمان آسیاب‌کاری و هم‌چنین اضافه نمودن سیلیسیم در مقادیر مختلف بر روی این خواص، مورد بررسی قرار گرفته است.

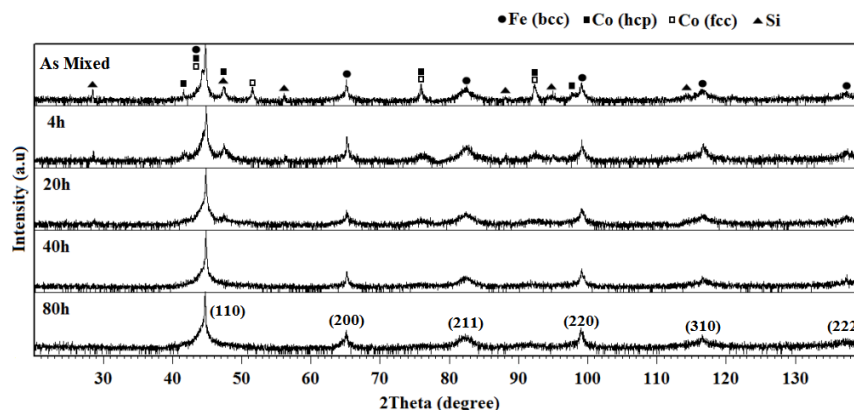
## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از پودر آهن مرک با خلوص بالای ۹۹/۵٪ و اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرون، پودر کبالت مرک با خلوص بالای ۹۹٪ و اندازه ذرات کمتر از ۲۰ میکرون و پودر سیلیسیم مرک با خلوص بالای ۹۹/۷٪ و اندازه ذرات کمتر از ۶۳ میکرون استفاده شده است. مخلوط گلوله‌ها و پودرها با نسبت ۱۵ به ۱ و سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه (با استفاده از آسیاب سیاره‌ای پر انرژی Sepahan 84 D ساخت شرکت پیشتاز سپاهان) تحت عملیات آسیاب‌کاری قرار گرفت. در هر آزمایش از ۱۵ گرم مخلوط پودر اولیه استفاده شد. جهت جلوگیری از اکسیداسیون و حداقل کردن آلودگی پودرها از اتمسفر آرگون و هم‌چنین برای افزایش بازده آسیاب‌کاری از مخلوط گلوله‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌متر استفاده شد. اسید استناریک به میزان کم‌تر از ۰/۲ درصد وزنی به عنوان عامل کنترل‌کننده فرایند به مخلوط‌های پودری افزوده شد. برای جلوگیری از افزایش بیش از حد دما، بعد از هر یک ساعت آسیاب‌کاری، دستگاه به مدت ۱۵ دقیقه در حالت استراحت قرار می‌گرفت. عملیات آسیاب‌کاری برای سه ترکیب  $Fe_{65}Co_{35}$ ،  $(Fe_{65}Co_{35})_{95}Si_{10}$  و  $(Fe_{50}Co_{50})_{90}Si_{20}$  در زمان‌های ۱، ۴، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۸۰ ساعت انجام گرفت.

برای تعیین نوع فازهای تشکیل شده و نیز تعیین درجه‌ی آلیاژسازی در حین آسیاب‌کاری از تحلیل تفرق اشعه ایکس استفاده

یکی از کاربردهای روش آلیاژسازی مکانیکی تولید آلیاژهای نانوساختار با خواص مغناطیسی نرم می‌باشد. خواص برتر آلیاژهای مغناطیسی در حالت نانوساختار ناشی از کاهش ناهمسان‌گردی مغناطیسی<sup>۱</sup> در این مواد است. در واقع این کاهش به علت غالب شدن اثر همسو شدن یا جفت شدن گشتاورهای مغناطیسی، در ساختارهایی با اندازه دانه کوچکتر از ۴۰ تا ۵۰ نانومتر است [۱]. تنها در حالت نانوساختار است که ابعاد حوزه‌ها کاهش یافته و امکان اثرگذاری گشتاورهای مغناطیسی حوزه‌های مجاور، بر روی یک‌دیگر فراهم می‌آید که در نهایت بهبود رفتار مغناطیسی را در پی خواهد داشت [۱ و ۲].

آهن خلوص همواره به عنوان یک ماده فرو مغناطیس نرم مطرح بوده است، اما مقاومت الکتریکی پایین آن سبب شده تا تلفات جریان‌های گردابی بالایی را تجربه کند. اضافه کردن سیلیسیم به آهن می‌تواند سبب کاهش در ناهمسان‌گردی مغناطیسی و در نتیجه کاهش نیروی پسماندزدا شود. حضور سیلیسیم هم‌چنین مقاومت الکتریکی را افزایش داده، در نتیجه تلفات جریان‌های گردابی<sup>۲</sup> کاهش می‌یابد که این امر به نوبه‌ی خود سبب بهبود بازده سیستم می‌شود. حضور سیلیسیم در کنار فواید آن دارای معایبی نیز هست. به عنوان نمونه سیلیسیم می‌تواند سبب تردی آلیاژ شده یا به علت دیامغناطیس بودن آن، باعث کاهش مغناطش اشباع<sup>۳</sup> گردد [۳]، لذا ایجاد راه‌کارهایی برای جلوگیری از این امر می‌تواند مفید باشد. کبالت در اثر آلیاژ شدن با آهن باعث افزایش ممان مغناطیسی و مغناطش اشباع می‌شود که این را می‌توان خاصیت منحصر بفرد کبالت دانست [۴ و ۵]. در بین تمام آلیاژها و ترکیبات شناخته شده، آلیاژهای آهن-کبالت دارای بالاترین مقدار مغناطش اشباع‌اند [۵]. بنابراین انتظار می‌رود که با اضافه کردن سیلیسیم به آلیاژ آهن-کبالت بتوان آلیاژ جدیدی با خواص مغناطیسی مناسب تولید کرد.



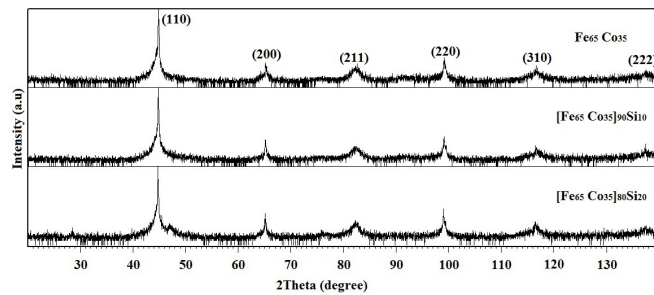
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه  $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Si_{10}$  در زمان‌های مختلف آسیاب کاری

### ۳- نتایج و بحث

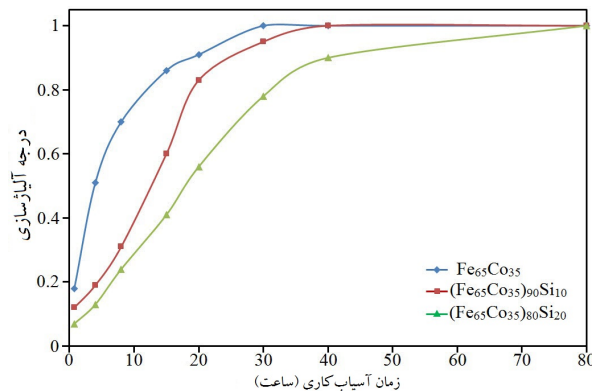
#### ۳-۱- بررسی خواص ساختاری

در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه  $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Si_{10}$  در زمان‌های مختلف آسیاب کاری نشان داده شده است. برای نمونه‌ی قبل از آسیاب کاری پیک‌های مربوط به آهن با ساختار bcc، کبالت با دو ساختار fcc و hcp و سیلیسیم با ساختار dc قابل مشاهده است. با انجام عملیات آسیاب کاری تا ۴۰ ساعت، پیک‌های کبالت و سیلیسیم حذف شده و فقط پیک‌های مشخصه آهن با ساختار bcc باقی می‌مانند. با افزایش زمان آسیاب کاری پیک‌ها پهن شده و از شدت آن‌ها کاسته می‌شود. با افزایش زمان آسیاب کاری به دلیل ریزتر شدن دانه‌ها با توجه به رابطه ویلیامسون-هال افزایش پهنای پیک قابل انتظار است. در واقع این پهن‌شدگی ناشی از تنش داخلی مرتبه دوم است که در سطح ماکروسکوپی روی کریستالیت‌ها اثر گذاشته، باعث پهن‌شدگی پیک می‌شود [۸ و ۹]. این‌گونه به نظر می‌رسد که پس از ۴ ساعت آسیاب کاری، پیک‌های کبالت fcc حذف شده، ولی پیک‌های کبالت hcp هنوز وجود دارند. در دمای محیط کبالت با ساختار hcp پایدار می‌باشد، اما کبالت با ساختار fcc در این دما با وجود نیمه پایدار بودن، به وفور مشاهده می‌شود. می‌توان با اعمال اندکی انرژی گرمایی یا مکانیکی کبالت fcc را به کبالت hcp تبدیل کرد. در حقیقت افزایش عیوب کریستالی و انرژی ذخیره شده در ماده شرایط لازم برای تحول آلوتروپیک را فراهم می‌سازد [۱۰].

شد. تحلیل یاد شده با استفاده از دستگاه Philips Xpert MPD دانشگاه شهید باهنر کرمان انجام پذیرفت. برای هر الگوی پراش اشعه ایکس درجه‌ی آلیاژی که مقدار آن بین ۰ تا ۱ است، با استفاده از مساحت پیک‌ها محاسبه شد. الگوی پراش، شامل پیک‌های آلیاژ و عناصر خالص است. درجه‌ی آلیاژی از تقسیم مساحت پیک‌های آلیاژی به مساحت کل پیک‌های موجود، به دست می‌آید [۶]. مورفولوژی، شکل و اندازه ی ذرات پودر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Cam Scan mv2300) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. با استفاده از نرم‌افزار Image Analyzer (Clemex) اندازه‌ی ذرات پودر به دست آمده، سپس نمودارهای بافت نگار نمونه‌ها رسم شد. هم‌چنین بر روی نمونه‌ها تحلیل نگاشت عنصری انجام شد. بر اساس الگوهای پراش، اندازه‌ی کریستالیت و کرنش شبکه با استفاده از معادله ویلیامسون-هال و پارامتر شبکه با استفاده از روش ترسیمی تعیین شد. هم‌چنین با استفاده از مقادیر اندازه‌ی دانه، کرنش و پارامتر شبکه به دست آمده، دانسیته‌ی نابه‌جایی محاسبه شد [۷]. برای تعیین نیروی پسماند زدا، از دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان) استفاده شد. خروجی این دستگاه به صورت حلقه پسماند است و با بررسی این حلقه‌ها مقدار مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدا تعیین می‌شود.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس سه نمونه حاوی ۰، ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم در زمان ۴۰ ساعت

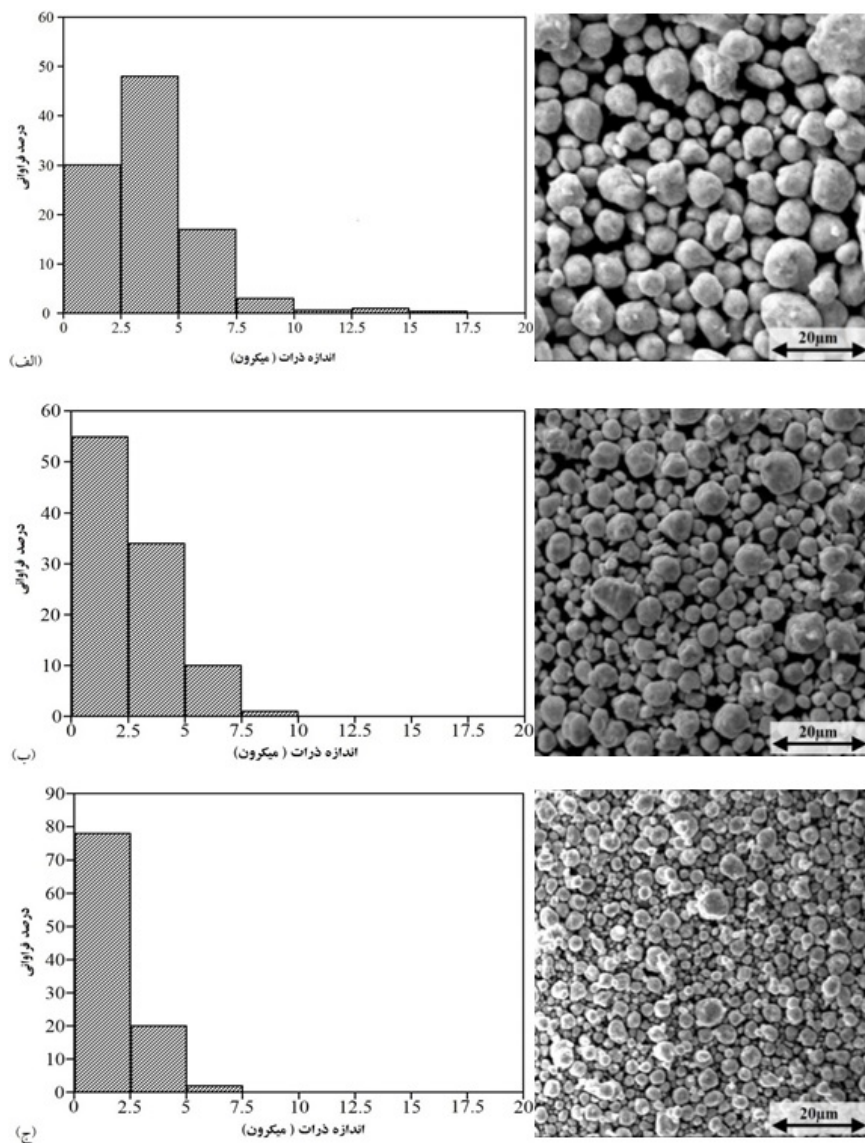


شکل ۳- منحنی درجه آلیاژسازی برای سه ترکیب حاوی ۰ و ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم

در شکل (۳) روند تکمیل فرایند آلیاژسازی برای سه ترکیب حاوی ۰، ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیاب کاری درجه‌ی آلیاژی شدن نمونه‌ها هم‌چنان افزایش یافته، در نهایت با تشکیل آلیاژ به مقدار ثابت می‌رسد. برای ترکیب آهن-کبالت تشکیل آلیاژ احتمالاً در کم‌تر از ۳۰ ساعت آسیاب کاری رخ می‌دهد و این در حالی است که آلیاژهای حاوی ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم به ترتیب در کم‌تر از ۴۰ و ۸۰ ساعت آسیاب کاری تشکیل می‌شوند. بنابراین مشاهده می‌شود که تشکیل آلیاژ در نمونه‌ی دارای ۲۰٪ سیلیسیم مدت زمان بیش‌تری را به خود اختصاص داده است.

در شکل (۴) تصاویر SEM نمونه‌های Fe<sub>65</sub>-Co<sub>35</sub>، (Fe<sub>65</sub>-Co<sub>35</sub>)<sub>90</sub>Si<sub>10</sub> و (Fe<sub>65</sub>-Co<sub>35</sub>)<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری همراه با نمودارهای بافت‌نگار مربوطه، برای مقایسه آورده شده است. به وضوح دیده می‌شود که ذرات پودر در ترکیب (Fe<sub>65</sub>-Co<sub>35</sub>)<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> که شامل مقدار سیلیسیم بیش‌تری است، ریزتراند.

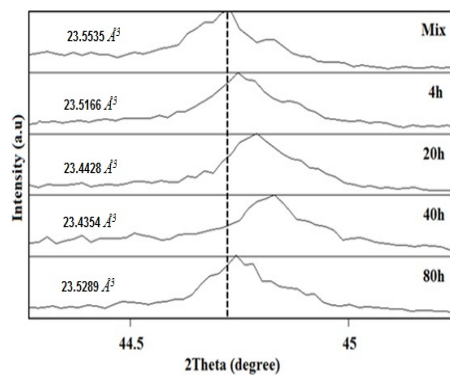
در نمونه‌ی Fe<sub>65</sub>-Co<sub>35</sub> پس از ۳۰ ساعت آسیاب کاری، تمام پیک‌های کبالت و در نمونه‌ی (Fe<sub>65</sub>-Co<sub>35</sub>)<sub>90</sub>Si<sub>10</sub> پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری تمام پیک‌های کبالت و سیلیسیم حذف شده‌اند، که دلیل بر انجام عملیات آلیاژسازی این نمونه‌هاست. اما برای نمونه (Fe<sub>65</sub>-Co<sub>35</sub>)<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> در زمان ۴۰ ساعت، پیک‌های کبالت به طور کامل حذف نشده‌اند، که این مطلب در شکل (۲) به وضوح دیده می‌شود. بنابراین مشاهده می‌شود که حضور سیلیسیم باعث افزایش زمان آلیاژسازی شده است. با توجه به پایین‌تر بودن دمای ذوب سیلیسیم (۱۴۱۰°C) نسبت به کبالت (۱۴۹۵°C) و هم‌چنین با توجه به کوچکتر بودن شعاع اتمی سیلیسیم (۱.۱۱۷Å) نسبت به کبالت (۱.۲۵۳Å) در شرایط دمایی یکسان، ضریب نفوذ اتم‌های سیلیسیم بیش‌تر از کبالت بوده، در نتیجه نفوذ اتم‌های سیلیسیم درون حلال راحت‌تر صورت می‌پذیرد. همین امر می‌تواند سبب تاخیر در انحلال اتم‌های کبالت در ساختار آهن شود.



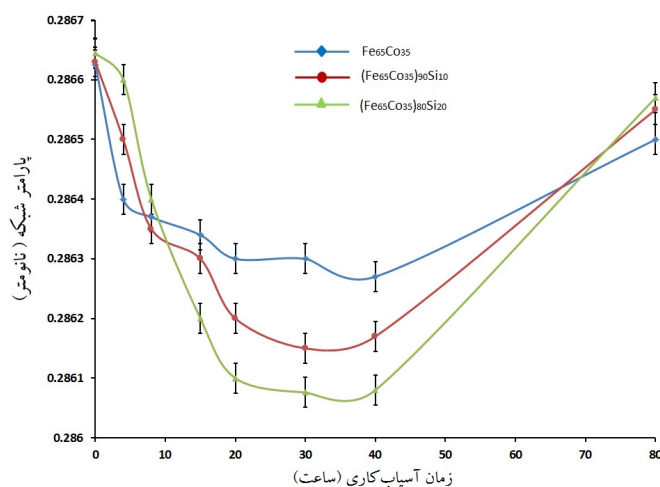
شکل ۴- تصاویر SEM و نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه‌های (الف)  $Fe_{65}Co_{35}$ ، (ب)  $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Si_{10}$  و (ج)  $(Fe_{65}Co_{35})_{80}Si_{20}$  پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری

با افزایش زمان آسیاب کاری پیک‌های آهن به سمت زوایای  $2\theta$  بیشتر حرکت می‌کنند. در شکل (۵) انتقال پیک‌های مربوط به صفحه (۱۱۰) نمونه‌ی  $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Si_{10}$  در زمان‌های مختلف آسیاب کاری نشان داده شده است. انتقال پیک به سمت زاویه بالاتر مربوط به تنش داخلی مرتبه اول است که در اثر آسیاب کاری تولید می‌شود. اعداد روی پیک‌ها نشان دهنده‌ی حجم سلول واحد است که

این امر ناشی از این حقیقت است که از آنجایی که سیلیسیم نسبت به آهن و کبالت تردتر است، وجود سیلیسیم سختی و تردی پودرها را افزایش داده، سبب افزایش هر چه بیشتر کار سختی در حین تغییر شکل پلاستیک ذرات شده، با ایجاد کرنش موضعی سبب ریزتر شدن بیش‌تر ذرات پودری می‌گردد که با حضور بیش‌تر این جزء، ذرات ریزتر می‌شوند.



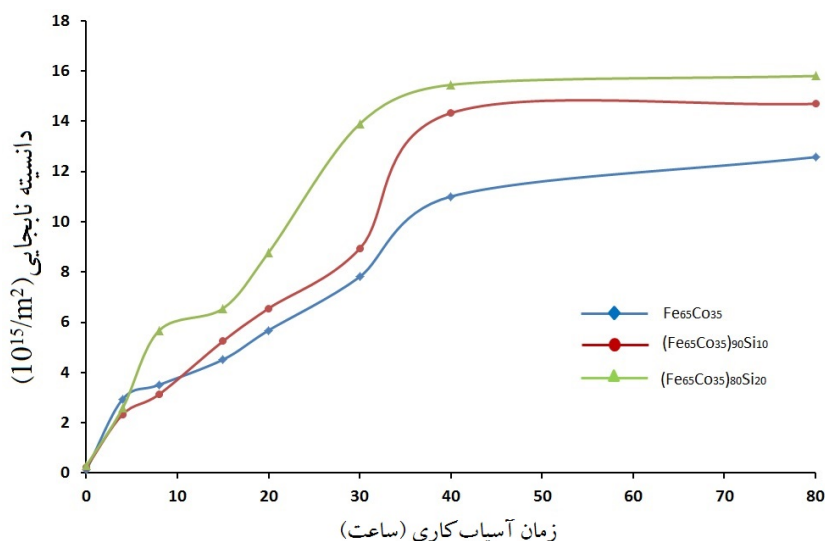
شکل ۵- پیک‌های مربوط به نمونه  $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Si_{10}$  در زمان‌های مختلف آسیاب کاری



شکل ۶- منحنی تغییرات پارامتر شبکه برای سه ترکیب حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ سیلیسیم در زمان‌های مختلف آسیاب کاری

در شکل (۶) تغییرات پارامتر شبکه با زمان آسیاب کاری نشان داده شده است. با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۴۰ ساعت پارامتر شبکه برای هر سه ترکیب حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ سیلیسیم، کاهش می‌یابد، اما نرخ کاهش در نمونه‌های حاوی سیلیسیم بیشتر است. پس از رسیدن به یک مقدار کمینه، پارامتر شبکه افزایش می‌یابد که در نمونه‌های حاوی سیلیسیم نرخ این افزایش بیشتر است. تغییر در پارامتر شبکه آلیاژها، انحلال عناصر آلیاژی را در شبکه آهن تایید می‌کند. در واقع حد حلالیت جامد به طور کلی از تغییرات در پارامتر شبکه که طبق موقعیت پیک در الگوی تفرق اشعه ایکس به دست می‌آید، تعیین می‌شود. آهن و کبالت دارای شعاع اتمی نزدیک به هم (شعاع اتمی آهن و کبالت به ترتیب

با گذشت زمان کاهش می‌یابد و روند آنها با انتقال پیک‌ها به سمت زوایای بزرگ‌تر که به دلیل کاهش پارامتر شبکه در اثر نفوذ عناصر آلیاژی کوچک‌تر به داخل ساختار آهن است [۱۱])، مطابقت دارد. در زمان‌های بالاتر (۸۰ ساعت) با توجه به این‌که در اثر کاهش در اندازه کریستالی، فواصل نفوذ کاهش یافته است، اتم‌های حل شونده می‌توانند به راحتی از ساختار خارج شده، به مناطق پرانرژی مهاجرت کرده سبب کاهش انرژی سیستم شوند. با خارج شدن اتم‌های حل شونده انقباض شبکه که ناشی از اختلاف اندازه اتمی حلال و حل شونده بود، از بین رفته و حجم سلول واحد افزایش می‌یابد.

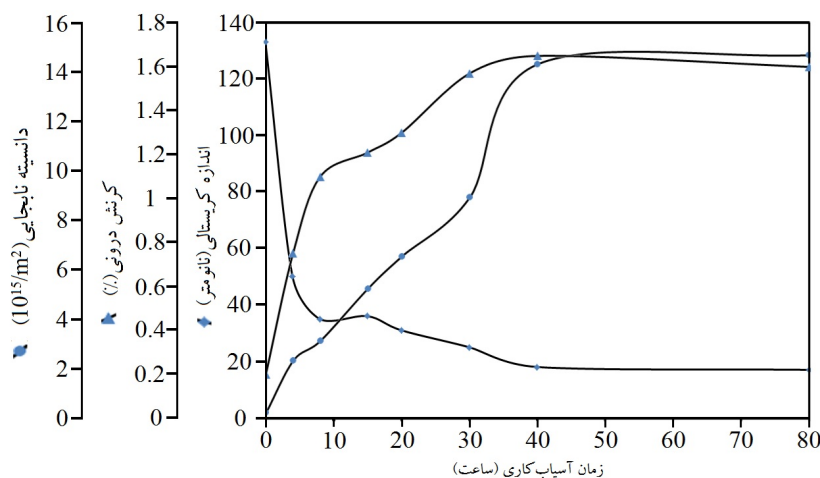


شکل ۷- منحنی تغییرات دانسیته‌ی نابه‌جایی برای سه ترکیب حاوی ۰، ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری

ساختار خارج شده، به مناطق پر انرژی مهاجرت کرده و سبب کاهش انرژی سیستم شوند. با خارج شدن اتم‌های حل‌شونده انقباض در پارامتر شبکه که ناشی از اختلاف اندازه‌ی اتمی حلال و حل‌شونده بود، از بین رفته و پارامتر شبکه افزایش می‌یابد.

در شکل (۷) تغییرات دانسیته‌ی نابه‌جایی در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری نشان داده شده است. با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۴۰ ساعت دانسیته‌ی نابه‌جایی برای هر سه ترکیب حاوی ۰، ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم، افزایش می‌یابد. در هر سه نمونه روند تغییرات دانسیته‌ی نابه‌جایی با زمان آسیاب‌کاری به گونه‌ای است که در ابتدا شاهد یک افزایش سریع در آن هستیم. پس از آن افزایش دانسیته‌ی نابه‌جایی با شیب ملایم‌تری ادامه یافته، در نهایت به یک مقدار ثابت می‌رسد. با حضور سیلیسیم و افزایش درصد آن رسیدن به این مقدار ثابت سریع‌تر صورت می‌پذیرد، همچنین این مقدار با افزایش درصد سیلیسیم بیش‌تر می‌شود. این تغییرات نشان می‌دهد که مقدار عنصر حل‌شونده بر خواص مکانیکی اثر می‌گذارد و با افزایش مقدار آن دانسیته‌ی نابه‌جایی نهایی بیش‌تر می‌شود. در مراحل اولیه تغییر شکل لغزش نابه‌جایی‌ها بر صفحات لغزش اولیه انجام شده، با افزایش زمان آسیاب‌کاری به

۱۲۶ و ۱۲۵ پیکومتر) هستند و سیلیسیم شعاع اتمی کوچک‌تری (۱۱۷ پیکومتر) دارد. اتم‌های کبالت تمایل دارند در شبکه کریستالی خود باقی بمانند. بنابراین هر اتم کبالت با دو جای خالی تشکیل یک عیب نامنظم سه‌تایی داده [۱۲]، جاهای خالی به میزان قابل توجهی ثابت شبکه را کاهش می‌دهند. پس از حدود ۴۰ ساعت آسیاب‌کاری مقدار پارامتر شبکه دوباره افزایش می‌یابد. در نمونه‌های حاوی سیلیسیم نیز روند مشابهی دیده می‌شود. در ابتدا با افزایش زمان آسیاب‌کاری پارامتر شبکه برای هر سه ترکیب حاوی ۰ و ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم، کاهش می‌یابد، اما نرخ کاهش در نمونه‌های حاوی سیلیسیم بیش‌تر است. همچنین افزایش در پارامتر شبکه در ترکیب حاوی ۲۰٪ سیلیسیم در زمان‌های کم‌تر و با نرخ بیش‌تر اتفاق می‌افتد. انحلال اتم‌های کوچک سیلیسیم و جایگزین شدن آن‌ها به جای اتم‌های بزرگ‌تر آهن سبب کاهش شدید در پارامتر می‌شود. این فرایند هم‌زمان با کاهش اندازه کریستالی به کم‌ترین مقدار خود و در نتیجه ایجاد مقادیر بالای مرزدانه و افزایش دانسیته‌ی نابه‌جایی و کوچک شدن فواصل نفوذ است که همه این عوامل سبب بالا رفتن انرژی شده، سیستم را ترغیب می‌کند که در جهت کاهش انرژی خود پیش رود. بنابراین با توجه به کاهش فواصل نفوذ، اتم‌های حل‌شونده می‌توانند به راحتی از



شکل ۸- تغییرات دانسیته نانه‌جایی، اندازه‌ی دانه و میکرو کرنش شبکه در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری

ترکیب  $(Fe_{35}-Co_{65})_{90}Si_{10}$

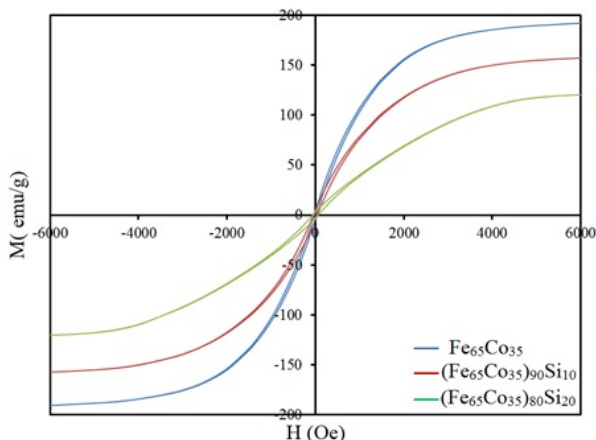
آلیاژسازی مکانیکی می‌شود. بنابراین با افزایش زمان آسیاب‌کاری اندازه کریستالیت کاهش می‌یابد.

با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۴۰ ساعت، کرنش شبکه به دلیل تغییر فرم شدید و افزایش مرزخانه‌ها و عیوب کریستالی (به خصوص نانه‌جایی‌ها)، افزایش می‌یابد. پودرهای اولیه عاری از کرنش‌اند، اما با شروع آسیاب‌کاری به سرعت بر تعداد نانه‌جایی‌ها و عیوب دیگر کریستالی افزوده می‌شود. به تدریج با تشکیل نانه‌جایی‌ها و رسیدن اندازه دانه به چند نانومتر، تعداد نانه‌جایی‌ها به حد اشباع رسیده و در شرایط جدید با آسیاب‌کاری بیشتر نانه‌جایی جدیدی تولید نمی‌شود [۱۳ و ۱۴]. از طرف دیگر اتم‌های کبالت و سیلیسیم نیز در این بازه زمانی وارد شبکه آهن شده‌اند. این دو پدیده کرنش‌هایی را به شبکه اتم‌های آهن تحمیل می‌کند که نتیجه آن افزایش کرنش از ۰/۲ تا حدود ۱/۶ درصد پس از گذشت حدود ۴۰ ساعت آسیاب‌کاری است. پس از ۴۰ ساعت آسیاب‌کاری مقدار کرنش به طور جزئی کاهش می‌یابد. دلیل این مسئله به این صورت است که پس از رسیدن تعداد نانه‌جایی‌ها به حد اشباع و هم‌چنین بالا رفتن مقدار تنش اعمال شده به شبکه‌ی اتم‌های آهن، نانه‌جایی‌ها به منظور کاهش انرژی ذخیره شده، شروع به بازآرایی کرده، حتی تعدادی از آن‌ها یکدیگر را خشی می‌کنند. افزایش دما در این مرحله به بازآرایی هر چه بیش‌تر نانه‌جایی‌ها کمک می‌کند [۱۵]. از طرف دیگر

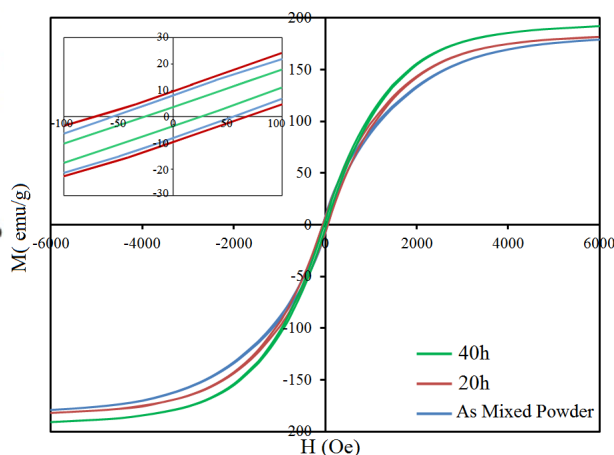
دلیل تغییر فرم شدید پلاستیک، دانسیته‌ی عیوب و نانه‌جایی‌ها افزایش می‌یابد. با افزایش شدید دانسیته‌ی نانه‌جایی، انرژی آزاد بلور در اثر ورود نانه‌جایی به شدت افزایش می‌یابد. از آن‌جایی که سیستم تمایل دارد به حداقل انرژی آزاد ممکن برسد، بلور شامل نانه‌جایی از نظر ترمودینامیکی ناپایدار بوده و سعی می‌کند با کاهش نانه‌جایی‌ها انرژی خود را کاهش دهد. به نظر می‌رسد که در زمان‌های بالای آسیاب‌کاری بین دو فرایند تولید و حذف نانه‌جایی‌ها تعادل به وجود می‌آید.

در شکل (۸) تغییرات دانسیته‌ی نانه‌جایی، اندازه‌ی دانه و میکروکرنش شبکه در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری ترکیب  $(Fe_{35}-Co_{65})_{90}Si_{10}$  نشان داده شده است. تاثیر تغییرات دانسیته بر روی اندازه کریستالی و کرنش تولید شده در ذرات پودری به نحوی است که در زمان رسیدن دانسیته‌ی نانه‌جایی به بیشترین مقدار خود اندازه کریستالی به کم‌ترین میزان خود می‌رسد و کرنش ایجاد شده بیشترین مقدار خود را خواهد داشت. با افزایش زمان آسیاب‌کاری به دلیل تغییر فرم پلاستیک شدید، دانسیته عیوب و نانه‌جایی‌ها افزایش یافته، از هم‌راستا شدن نانه‌جایی‌ها، مرزهای فرعی تشکیل می‌شود. با ادامه کار مکانیکی دانه‌های فرعی تغییر جهت داده، به دانه‌های اصلی تبدیل می‌شوند. این امر باعث ریزدانه شدن و تشکیل ساختار نانوبلورین در حین فرایند





شکل ۱۰- منحنی‌های حلقه پس ماند سه ترکیب حاوی ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری



شکل ۹- منحنی‌های حلقه پس ماند ترکیب  $Fe_{65}-Co_{35}$  در زمان‌های مختلف

مقایسه با یک ماده میکروساختار، تعداد حوزه‌های مغناطیسی در هر دانه کاهش یافته است، در نتیجه برهم‌کنش گشتاورهای مغناطیسی بین اتم‌ها افزایش و برهم‌کنش تبادل بین حوزه‌های مغناطیسی کاهش می‌یابد و ماده با انرژی کم مغناطیسی می‌شود. با افزایش بیش‌تر زمان آسیاب کاری، ذرات پودر به صورت هم محور در آمده که در این مرحله اندازه و شکل ذرات تقریباً یکسان است. در نتیجه ناهمسان‌گردی شکل<sup>۷</sup> کاهش و مغناطش اشباع افزایش می‌یابد. در واقع این افزایش حاکی از انجام فرایند آلیاژسازی است، اما پس از آن به دلیل ثابت ماندن ترکیب شیمیایی و نیز رسیدن به مقدار کمینه اندازه کریستالی، مغناطش نیز بدون تغییر باقی می‌ماند. در آلیاژهای حاوی سیلیسیم تغییرات مغناطش با زمان متفاوت است. سیلیسیم یک عنصر دیامغناطیس و کبالت یک عنصر فرومغناطیس اند و حل شدن این دو عنصر در آهن اثرات متفاوتی به همراه دارد. به نظر می‌رسد که در مراحل اولیه آسیاب کاری اثر کبالت نسبت به سیلیسیم غلبه کرده، مغناطش افزایش می‌یابد، در حالی که در مراحل میانی اثر سیلیسیم غالب شده، مغناطش کاهش می‌یابد. افزایش جزئی در مرحله نهایی می‌تواند به دلیل تکمیل فرایند آلیاژسازی و ریز دانه شدن باشد [۱۶].

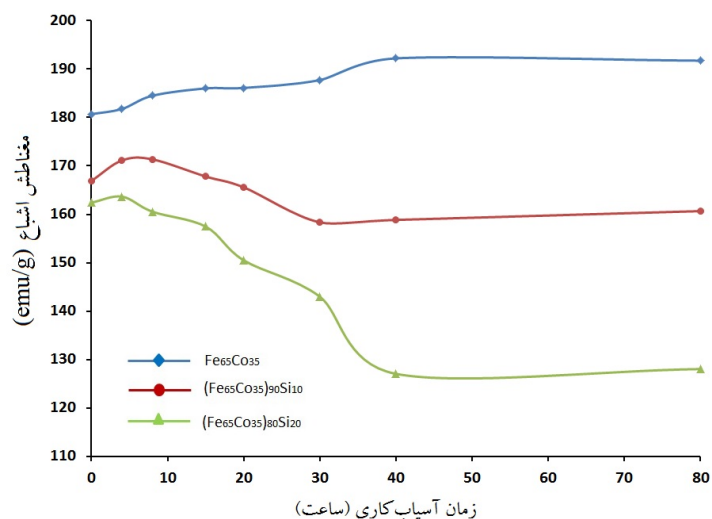
در شکل (۱۲) تغییرات نیروی پسماندزدا برای سه ترکیب  $Fe_{65}-Co_{35}$ ،  $(Fe_{65}-Co_{35})_{90}Si_{10}$  و  $(Fe_{65}-Co_{35})_{80}Si_{20}$  نشان داده شده است. در هر ترکیب با افزایش زمان آسیاب کاری تا حدود ۲۰

پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری خروج اتم‌های حل شده از شبکه آهن صورت می‌گیرد. این دو پدیده موجب کاهش کرنش شبکه آهن می‌شوند.

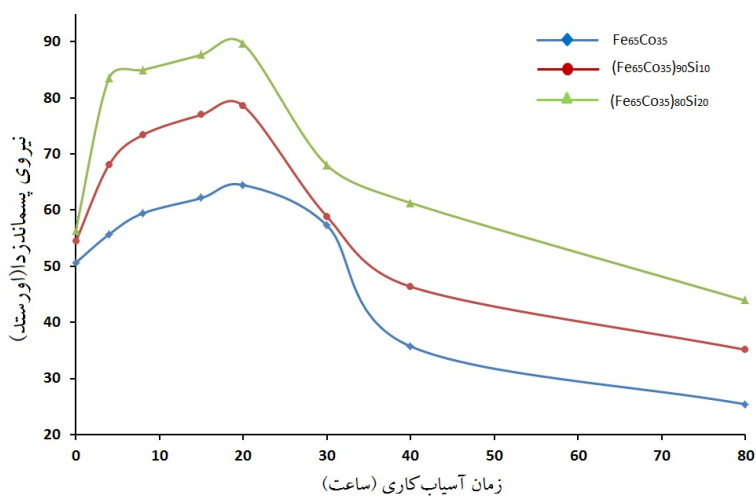
### ۲-۳- بررسی خواص مغناطیسی

شکل (۹) حلقه‌های پسماند ترکیب  $Fe_{65}-Co_{35}$  در سه زمان مختلف و شکل (۱۰) حلقه‌های پسماند  $Fe_{65}-Co_{35}$ ،  $(Fe_{65}-Co_{35})_{90}Si_{10}$  و  $(Fe_{65}-Co_{35})_{80}Si_{20}$  را پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری نشان می‌دهند. از داده‌های حلقه‌های پسماند می‌توان مغناطش اشباع و نیز نیروی پسماندزدا را به دست آورد. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیاب کاری، مغناطش اشباع افزایش می‌یابد که بسیار حساس به ترکیب شیمیایی است.

شکل (۱۱) روند تغییرات مغناطش اشباع را در شرایط مختلف نشان می‌دهد. هر دو عنصر آهن و کبالت جزء مواد فرومغناطیس و دارای گشتاور مغناطیسی اتمی خیلی قوی‌اند که تمایل به هم جهت شدن با یکدیگر را دارند. در آلیاژ  $Fe_{65}-Co_{35}$  با افزایش زمان آسیاب کاری مغناطش افزایش یافته، پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه تقریباً ثابت می‌ماند. علت این امر را می‌توان به ساختار نانو نسبت داد. در حقیقت در یک ساختار نانوبلورین در



شکل ۱۱- تغییرات مغناطش اشباع برای سه ترکیب حاوی ۰، ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم در زمان‌های مختلف



شکل ۱۲- تغییرات نیروی پس ماندزدا برای سه ترکیب حاوی ۰، ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم در زمان‌های مختلف آسیاب کاری

خواص مغناطیسی حساس به میکروساختار است، افزایش دهند. دلیل دیگر این است که در حین آسیاب کاری در اثر کاهش اندازه‌ی کریستالیت‌ها، تعداد مرزانه‌ها که از مهمترین موانع حرکت مرز حوزه‌های مغناطیسی‌اند، افزایش یافته، منجر به افزایش نیروی پس ماندزدا می‌شود. به خوبی ثابت شده است که تنش‌های پس ماند منجر به ناهمسان‌گردی در الاستیسیته مغناطیسی و در نتیجه افزایش

ساعت، نیروی پس ماندزدا افزایش می‌یابد. اما پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه به سرعت کاهش و در زمان‌های طولانی نرخ این کاهش کم می‌شود. افزایش اولیه نیروی پس ماندزدا می‌تواند به دو دلیل باشد. دلیل اول افزایش عیوب ساختاری است، زیرا تنش‌ها و ناخالصی‌ها (که به صورت اجتناب ناپذیری در حین فرایند آسیاب کاری به وجود می‌آیند) می‌توانند نیروی پس ماندزدا را که از

نیروی پس ماندزدا می‌شود [۱۷]. دلیل افزایش نیروی مغناطیس‌زدا با ورود ناخالصی به این دلیل است که ناخالصی‌ها باعث قفل شدن دیواره‌ی حوزه‌های مغناطیسی می‌شود. با توجه به معادله (۱)

$$H_c = 2.4 \frac{\delta_w k_1}{\mu_0 M_s d} \beta^{2/3} \quad (1)$$

که در آن  $\beta$  تعداد ناخالصی یا خلل و فرج بر واحد حجم،  $d$  قطر ناخالصی و یا خلل و فرج و  $k_1$  ثابت ناهمسانگردی مگنتو کریستالی است [۱۷]. با افزایش تعداد ناخالصی‌ها قطر ناخالصی نیروی مغناطیس‌زدا افزایش می‌یابد. هنگامی که اندازه کریستالی بزرگ‌تر از طول تبدالی مغناطیسی ( $L_{ex}$ ) باشد، نیروی مغناطیس‌زدا به اندازه دانه بستگی دارد و رابطه بین نیروی مغناطیس‌زدا، مغناطش اشباع و اندازه دانه به صورت زیر است [۱۸]:

$$H_c = 3 \sqrt{\frac{k T_c k_1}{a M_s}} \frac{1}{D} \quad (2)$$

در این معادله  $D$  اندازه دانه،  $k$  ثابت بولتزمن،  $T_c$  دمای کوری و  $a$  پارامتر شبکه است. همان‌طور که مشخص است با کاهش اندازه دانه، نیروی مغناطیس‌زدا افزایش می‌یابد. مقدار  $L_{ex}$  را می‌توان از فرمول زیر محاسبه کرد [۱۸ و ۱۹]:

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{k_1}} \quad (3)$$

که  $A$  ثابت سفتی تبدالی است. با ادامه عملیات آسیاب‌کاری تا  $40$  ساعت نیروی پس ماندزدا به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. در این مرحله نیز کرنش شبکه افزایش یافته، اندازه‌ی کریستالیت‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین انتظار می‌رود که نیروی پس ماندزدا هم‌چنان افزایش یابد، اما این کاهش به دلیل مکانیزم جدیدی است که در اندازه‌ی کریستالیت کم‌تر از یک مقدار بحرانی فعال می‌شود. بر اساس مدل ناهمسان‌گردی تصادفی [۲۰]، هنگامی که اندازه‌ی دانه کمتر از  $L_{ex}$  شود، با کاهش اندازه‌ی دانه، نیروی مغناطیس‌زدا کاهش می‌یابد. این مقدار برای سیستم  $Fe-Si$  حدود  $30$  نانومتر [۱۹] و برای آهن حدود  $17$  نانومتر گزارش شده است [۱۶]. در حقیقت هنگامی که اندازه‌ی کریستالی به کم‌تر از طول تبدالی

مغناطیسی می‌رسد، اثر دیواره مغناطیسی کاهش یافته، هر دانه به عنوان یک تک حوزه عمل می‌کند. بنابراین مرز حوزه و مرز دانه به صورت جداگانه وجود ندارند، بلکه فقط یک مرز وجود دارد. در نتیجه دیواره حوزه مغناطیسی راحت‌تر حرکت کرده، نیروی پس ماندزدا کاهش می‌یابد. در اندازه‌ی کریستالیت‌های بسیار ریز، نیروی پس ماندزدا با شیب بسیار شدیدی ( $D^6 \propto H_c$ ) کاهش می‌یابد [۳]. اما این شیب در نتایج تحقیقات حاضر از مقادیر فوق کم‌تر است که این می‌تواند به دلیل وجود تنش و میکروکرنش‌های زیادی باشد که به صورت اجتناب ناپذیری در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی وارد سیستم شده، در نتیجه مقادیر نیروی پس ماندزدا با نرخ کم‌تری کاهش می‌یابد. حضور سیلیسیم فرایند کاهش اندازه دانه به مقدار بحرانی را تسریع کرده، در نتیجه با افزایش مقدار سیلیسیم، نرخ کاهش نیروی پس ماندزدا افزایش می‌یابد. در زمان‌های طولانی، نیروی پس ماندزدا با شیب کم‌تری کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل بازآرایی نابه‌جایی‌ها ناشی از دانسیته‌ی بالای آن‌ها در ذرات باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱. با افزایش مقدار سیلیسیم، انحلال کبالت به تاخیر می‌افتد و فرایند آلیاژسازی طولانی‌تر می‌شود.
۲. حضور سیلیسیم به دلیل افزودن سختی آلیاژ، باعث ریزتر شدن اندازه ذرات می‌شود.
۳. با افزایش زمان آسیاب‌کاری اندازه‌ی کریستالی به شدت کاهش یافته و کرنش شبکه به علت افزایش عیوب کریستالی و اعوجاج‌های ناشی از نفوذ عناصر آلیاژی به درون ساختار زمینه افزایش می‌یابد.
۴. در اثر حضور سیلیسیم پارامتر شبکه با افزایش زمان آلیاژسازی، با نرخ بیش‌تری نسبت به آلیاژ  $Fe_{65}-Co_{35}$  کاهش می‌یابد.
۵. با اضافه شدن سیلیسیم نیروی پس ماندزدا با نرخ بیش‌تری کاهش می‌یابد.

#### واژه‌نامه

- |                             |                                  |                     |
|-----------------------------|----------------------------------|---------------------|
| 1. magnetic anisotropy      | 4. X-ray diffraction             | 7. shape anisotropy |
| 2. eddy current loss        | 5. scanning electron microscope  |                     |
| 3. saturation magnetization | 6. vibrating sample magnetometer |                     |

1. Seigel, R.W., "Materials Science and Technology, Processing of Metals and Alloys," Vol. 15, VCH, Weinheim, Germany, 1991.
2. Enjamine, J. S., "Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 1, No. 10, pp. 2943-2951, 1970.
3. Shokrollahi, H., "The Magnetic and Structural Properties of the Most Important Alloys of Iron Produced by Mechanical Alloying", *Materials and Design*, Vol. 30, pp. 3374-3387, 2009.
4. White, M. A., "Properties of Materials", Oxford University Press, 1999.
5. Sourmail, T., "Near Equiatomic FeCo Alloys: Constitution, Mechanical and Magnetic Properties", *Progress in Materials Science*, Vol. 50, pp. 816-880, 2005.
6. Pixius, K., Wunderlich, W. and Schilz, J., "A Microscopic Model For The Mechanical Alloying Of Silicon And Germanium", *Scripta metallurgica et materiala*, Vol. 33, No. 3, pp. 407-413, 1995.
7. Pourghahramani, P. and Forsberg, E., "Comparative Study of Microstructural Characteristics and Stored Energy of Mechanically Activated Hematite in Different Grinding Environments", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 79, pp. 120-139, 2006.
8. Lebrun, J.I. and Inal, K., "Second Order Stresses in Single Phase and Multiphase Materials Examples of Experimental and Modeling Approaches", *Ensam* 151, 1997.
9. Akkouche, K., Guittoum, A., Boukherroub, N. and Souami, N., "Evolution of Structure, Microstructure and Hyperfine Properties of Nanocrystalline Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> Powders Prepared by Mechanical alloying", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 2542-2548, 2011.
10. Lee, B. H., Ahn, B. S., Kim, D. G., Oh, S. T., Jeon, H., Ahn, J. and Kim, Y. D., "Microstructural and Magnetic Properties of Nanosized Fe-Co Alloy Powders Synthesized by Mechanochemical and Mechanical Alloying Process", *Materials Letter*, Vol. 57, pp. 1103-1107, 2003.
11. Suryanarayana, C. and Grant Norton, M., "X-Ray Diffraction A Practical Approach", pp. 1-273, Plenum Press, New York and London, 1998.
12. Delshad Chermahini, M., Sharafi, S., Shokrollahi, H., Zandrahimi, M., "Microstructural and Magnetic Properties of Nanostructured Fe and Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> Powders Prepared by Mechanical Alloying", *Alloys and Compounds*, Vol. 474, pp.18-22, 2009.
۱۳. حبیب نژاد کراین، م. "نانو مواد"، انتشارات تهران فر اندیش، ۱۳۸۶.
۱۴. آقا زاده، ج.، مرعشی، پ. و رضائی، م.، "خواص مکانیکی مواد نانو بلوری"، انتشارات دانشگاه صنعتی امیر کبیر، ۱۳۸۸.
15. Cantor, B., *Novel Nanocrystalline Alloys and Magnetic Nanomaterials*, pp.1-320, Oxford, UK, 2005.
16. Cullity, B. D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 2nd ed., pp. 1-568, Wiley Publishing Company, 1972.
17. Zeng Q., Baker I., McCreary V., Yan Z., "Soft Ferromagnetism in Nanostructured Mechanical Alloying FeCo-based Powders", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 318, pp. 28-38, 2007.
18. Askeland D.R. , "The Science and Engineering of Materials", Third ed., PSW Pub-lishing Company, Boston, 1994.
19. Li, M., Birringert, R., Johnson, W. L., "Nanocrystalline Fe-Si Phase by Mechanical Attrition and its Soft Magnetic Properties", *Nanostructured Materials*, Vol. 3, pp. 407-412, 1993.
20. Herzer G., "Grain Size Dependence of Coercivity and Permeability in Nanocrystalline Ferromagnets", *IEEE Transactions*, Vol. 26, pp.1397-1402, 1990.