

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 -

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

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

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

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^۱ 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 [۲و۱].

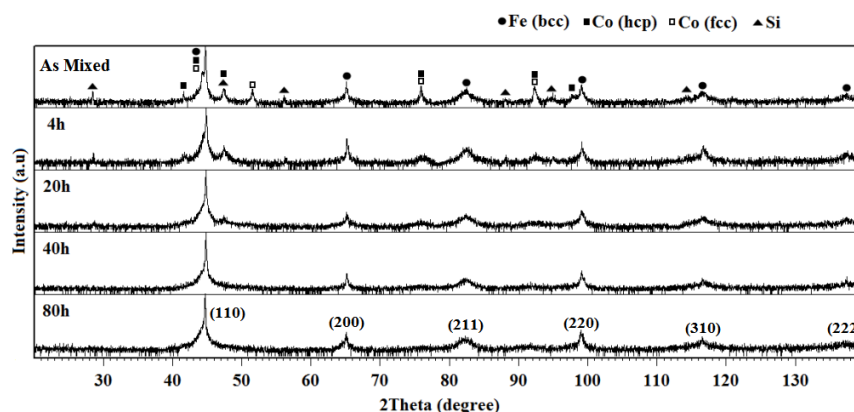
آهن خالص همواره به عنوان یک ماده فرو مغناطیس نرم مطرح بوده است، اما مقاومت الکتریکی پایین آن سبب شده تا تلفات جریان‌های گردابی بالایی را تجربه کند. اضافه کردن سیلیسیم به آهن می‌تواند سبب کاهش در ناهمسان‌گردی مغناطیسی و در نتیجه کاهش نیروی پسماندزدا شود. حضور سیلیسیم هم‌چنین مقاومت الکتریکی را افزایش داده، در نتیجه تلفات جریان‌های گردابی^۲ 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^۳ 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 [۴و۵]. 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.

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^۴ (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ (SEM) و مغناطیس سنج ارتعاشی^۶ (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 $Fe_{65}Co_{35}$ ، $Fe_{65}Co_{35}Si_{10}$ و $(Fe_{50}Co_{50})_{90}Si_{10}$ 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



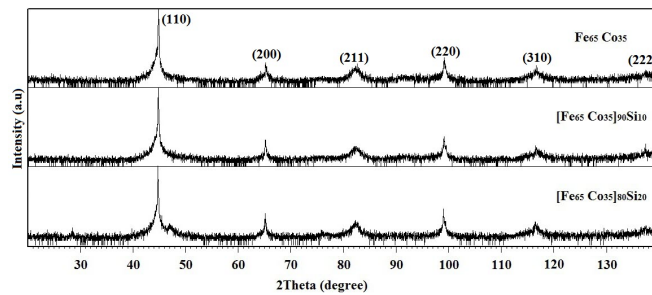
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه $(\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35})_{90}\text{Si}_{10}$ در زمان‌های مختلف آسیاب کاری

۳- نتایج و بحث

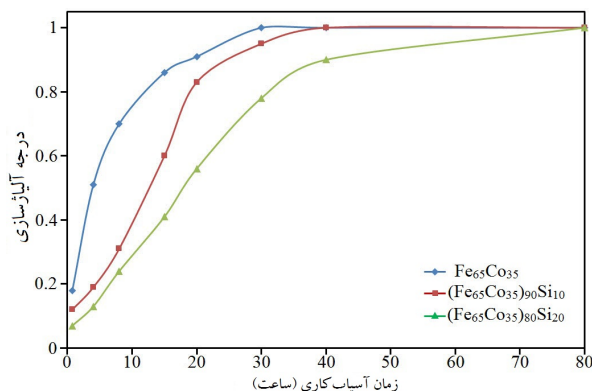
۳-۱- بررسی خواص ساختاری

در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه $(\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35})_{90}\text{Si}_{10}$ 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 آلیاژسازی 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 آلیاژسازی 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

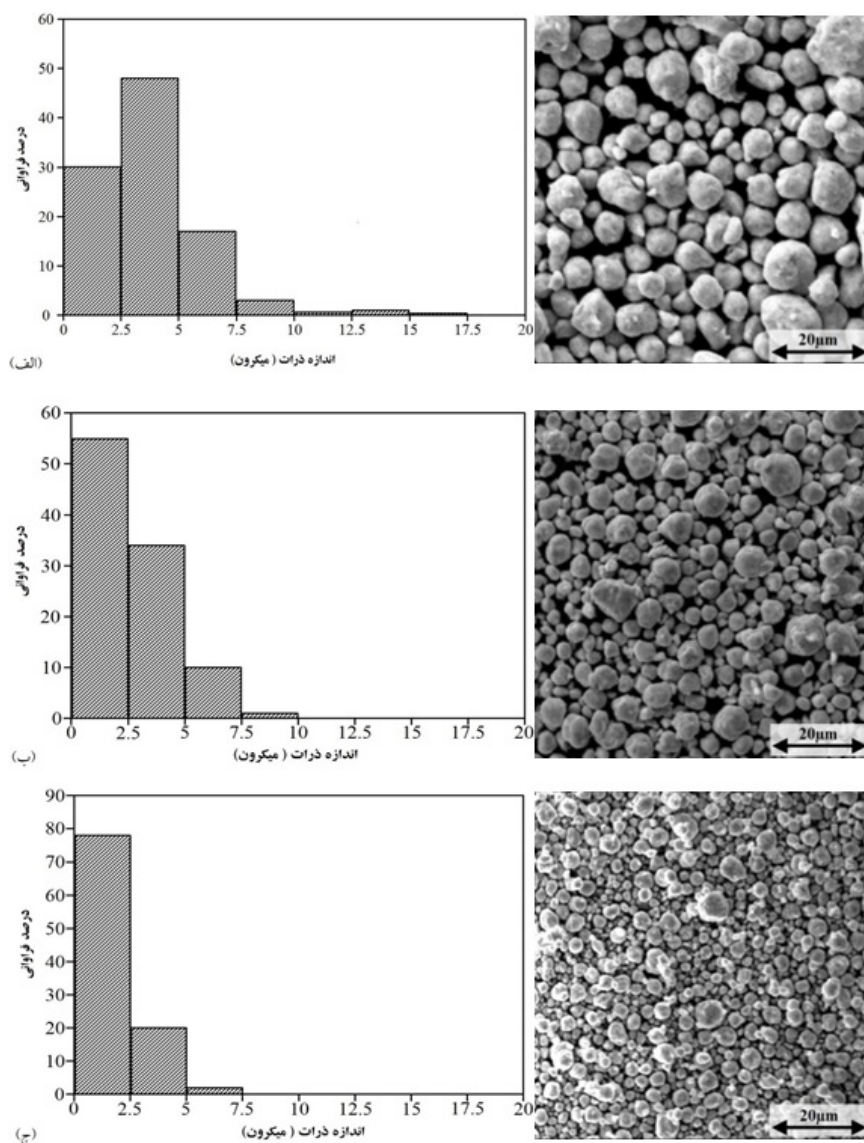


شکل ۳- منحنی درجه آلیاژسازی برای سه ترکیب حاوی ۰ و ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم

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 $\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35}$ ، $\text{Fe}_{65}\text{-(Co}_{35}\text{)}_{90}\text{Si}_{10}$ و $\text{(Fe}_{65}\text{-Co}_{35}\text{)}_{80}\text{Si}_{20}$ 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 $\text{(Fe}_{65}\text{-Co}_{35}\text{)}_{80}\text{Si}_{20}$ که شامل مقدار سیلیسیم بیش‌تری است، ریزتراند.

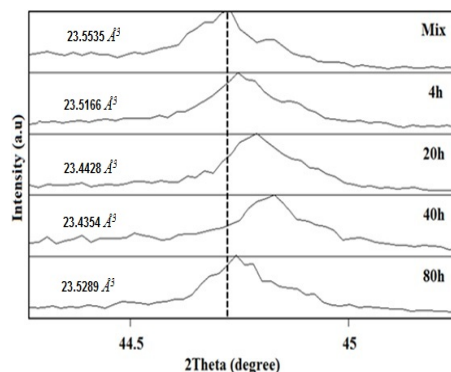
در نمونه‌ی $\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35}$ پس از ۳۰ ساعت آسیاب کاری، تمام پیک‌های کبالت و در نمونه‌ی $\text{(Fe}_{65}\text{-Co}_{35}\text{)}_{90}\text{Si}_{10}$ پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری تمام پیک‌های کبالت و سیلیسیم حذف شده‌اند، که دلیل بر انجام عملیات آلیاژسازی این نمونه‌هاست. اما برای نمونه $\text{(Fe}_{65}\text{-Co}_{35}\text{)}_{80}\text{Si}_{20}$ 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 (1410°C) نسبت به کبالت (1495°C) و هم‌چنین با توجه به کوچک‌تر بودن شعاع اتمی سیلیسیم ($1.117\text{\AA}$) نسبت به کبالت ($1.253\text{\AA}$) 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.



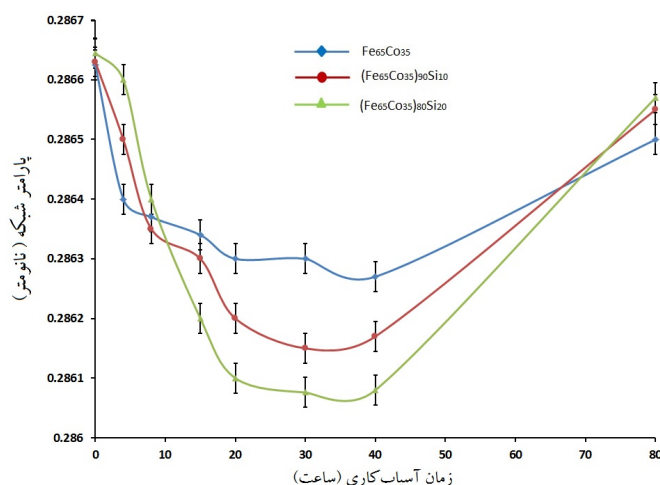
شکل ۴- تصاویر SEM و نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه‌های (الف) Fe₆₅-Co₃₅، (ب) (Fe₆₅-Co₃₅)₈₀Si₂₀ و (ج) (Fe₆₅-Co₃₅)₉₀Si₁₀ پس از ۴۰ ساعت آسیاب‌کاری

با افزایش زمان آسیاب‌کاری پیک‌های آهن به سمت زوایای 2θ بیشتر حرکت می‌کنند. در شکل (۵) انتقال پیک‌های مربوط به صفحه (۱۱۰) نمونه‌ی (Fe₆₅-Co₃₅)₉₀Si₁₀ در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری نشان داده شده است. انتقال پیک به سمت زاویه بالاتر مربوط به تنش داخلی مرتبه اول است که در اثر آسیاب‌کاری 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.



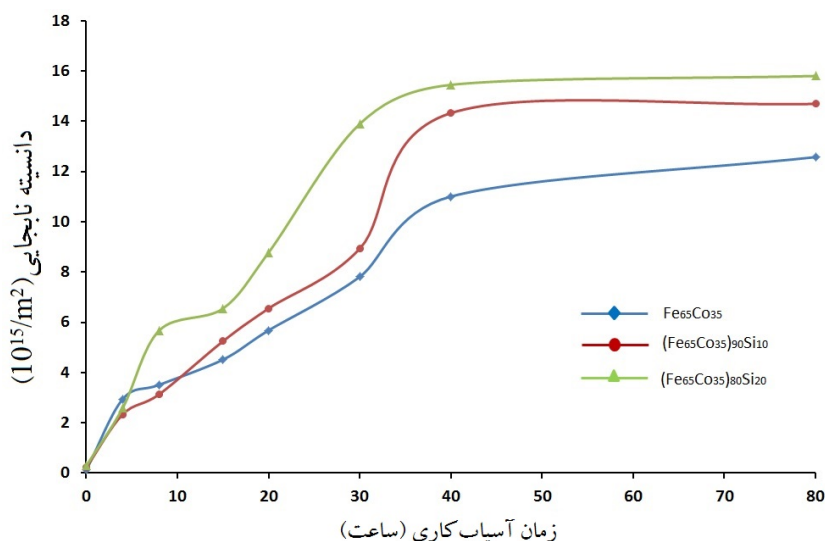
شکل ۵- پیک‌های مربوط به نمونه $(\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35})_{90}\text{Si}_{10}$ در زمان‌های مختلف آسیاب کاری



شکل ۶- منحنی تغییرات پارامتر شبکه برای سه ترکیب حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد 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 درصد 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 حل‌شونده می‌توانند به راحتی از ساختار خارج شده، به مناطق پراثرژی مهاجرت کرده سبب کاهش انرژی سیستم شوند. با خارج شدن اتم‌های حل‌شونده انقباض شبکه که ناشی از اختلاف اندازه اتمی حلال و حل‌شونده بود، از بین رفته و حجم سلول واحد افزایش می‌یابد.

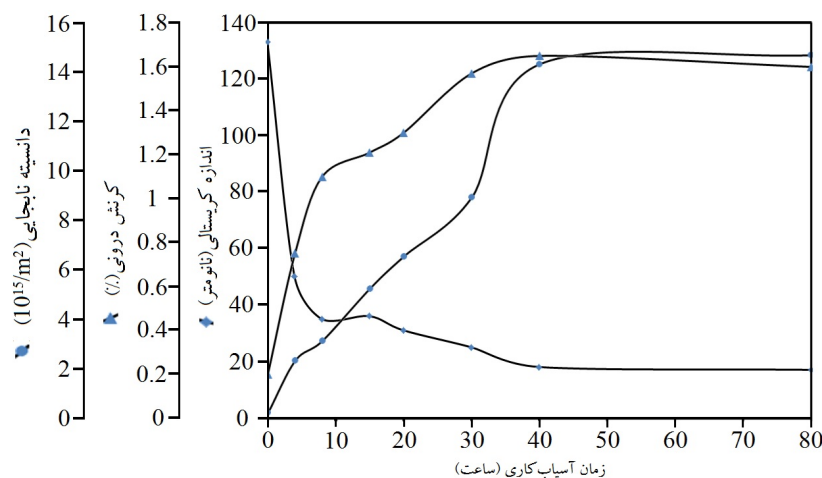


شکل ۷- منحنی تغییرات دانسیته‌ی نانه‌جایی برای سه ترکیب حاوی ۰، ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم در زمان‌های مختلف آسیاب کاری

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 نانه‌جایی در زمان‌های مختلف آسیاب کاری نشان داده شده است. با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۴۰ ساعت دانسیته‌ی نانه‌جایی برای هر سه ترکیب حاوی ۰، ۱۰ و ۲۰٪ سیلیسیم، افزایش می‌یابد. در هر سه نمونه روند تغییرات دانسیته‌ی نانه‌جایی با زمان آسیاب کاری به گونه‌ای است که در ابتدا شاهد یک افزایش سریع در آن هستیم. پس از آن افزایش دانسیته‌ی نانه‌جایی 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 نانه‌جایی نهایی بیش‌تر می‌شود. در مراحل اولیه تغییر شکل لغزش نانه‌جایی‌ها بر صفحات لغزش اولیه انجام شده، با افزایش زمان آسیاب کاری 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 آسیاب کاری مقدار پارامتر شبکه دوباره افزایش می‌یابد. در نمونه‌های حاوی سیلیسیم نیز روند مشابهی دیده می‌شود. در ابتدا با افزایش زمان آسیاب کاری 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 مرزخانه و افزایش دانسیته‌ی نانه‌جایی 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 دانسیته‌ی ناه‌جایی، اندازه‌ی دانه و میکرو کرنش شبکه در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری

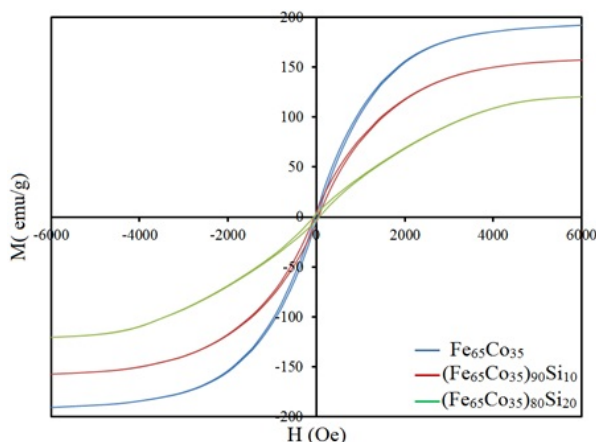
ترکیب $(\text{Fe}_{35}\text{-Co}_{65})_{90}\text{Si}_{10}$

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

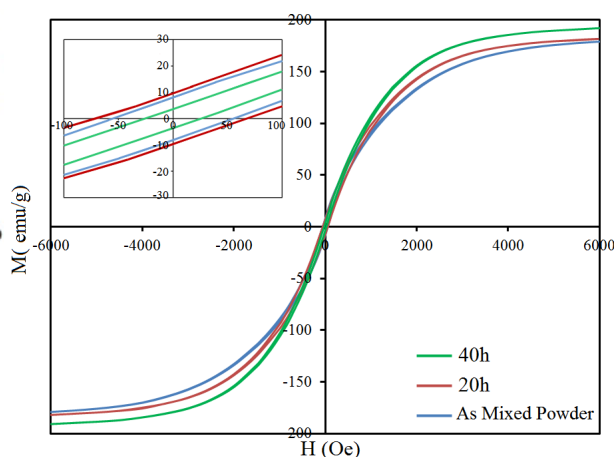
با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۴۰ ساعت، کرنش شبکه به دلیل تغییر فرم شدید و افزایش مرزخانه‌ها و عیوب کریستالی (به خصوص ناه‌جایی‌ها)، افزایش می‌یابد. پودرهای اولیه عاری از کرنش اند، اما با شروع آسیاب‌کاری به سرعت بر تعداد ناه‌جایی‌ها و عیوب دیگر کریستالی افزوده می‌شود. به تدریج با تشکیل ناه‌جایی‌ها و رسیدن اندازه دانه به چند نانومتر، تعداد ناه‌جایی‌ها به حد اشباع رسیده و در شرایط جدید با آسیاب‌کاری بیشتر ناه‌جایی 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 می‌کنند 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 جزیی کاهش می‌یابد. دلیل این مسئله به این صورت است که پس از رسیدن تعداد ناه‌جایی‌ها به حد اشباع و همچنین بالا رفتن مقدار تنش اعمال شده به شبکه‌ی اتم‌های آهن، ناه‌جایی‌ها 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 ناه‌جایی‌ها کمک می‌کند [۱۵]. از طرف دیگر

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

در شکل (۸) تغییرات دانسیته‌ی ناه‌جایی، اندازه‌ی دانه و میکروکرنش شبکه در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری ترکیب $(\text{Fe}_{35}\text{-Co}_{65})_{90}\text{Si}_{10}$ نشان داده شده است. تغییرات دانسیته بر روی اندازه کریستالی و کرنش تولید شده در ذرات پودری به نحوی است که در زمان رسیدن دانسیته‌ی ناه‌جایی 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 ناه‌جایی‌ها افزایش یافته، از هم‌راستا شدن ناه‌جایی‌ها، 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، ۲۰ و ۳۰٪ سیلیسیم پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری



شکل ۹- منحنی‌های حلقه پس ماند ترکیب $\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35}$ 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 تبادلی 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^۷ 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 فرومغناطیس‌اند 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 جزیی در مرحله نهایی می‌تواند به دلیل تکمیل فرایند آلیاژسازی و ریز دانه شدن باشد [۱۶].

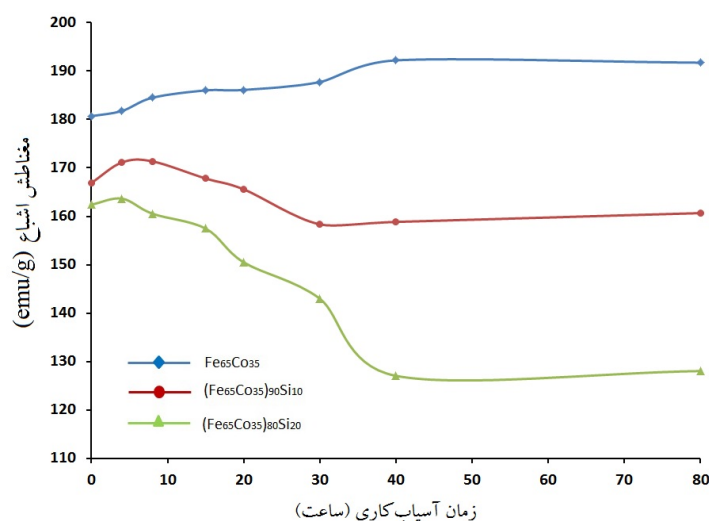
در شکل (۱۲) تغییرات نیروی پسماندزدا برای سه ترکیب $\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35}$ ، $(\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35})_{90}\text{Si}_{10}$ و $(\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35})_{80}\text{Si}_{20}$ نشان داده شده است. در هر ترکیب با افزایش زمان آسیاب کاری تا حدود ۲۰

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

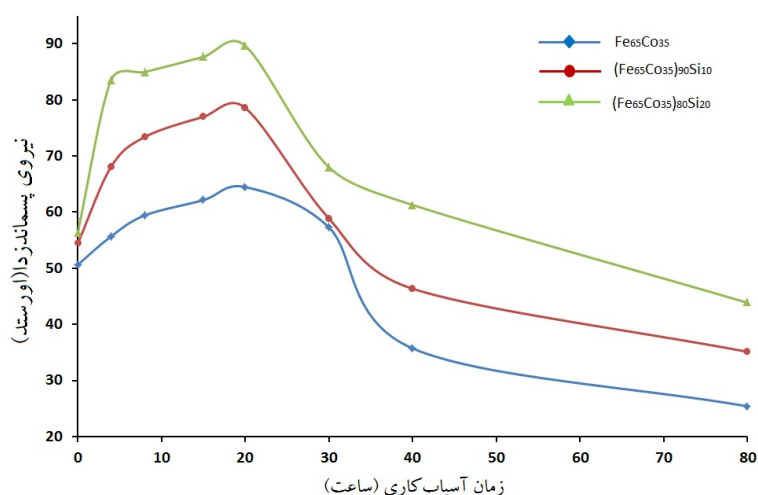
۲-۳- بررسی خواص مغناطیسی

شکل (۹) حلقه‌های پسماند ترکیب $\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35}$ در سه زمان مختلف و شکل (۱۰) حلقه‌های پسماند $\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35}$ ، $(\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35})_{90}\text{Si}_{10}$ و $(\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35})_{80}\text{Si}_{20}$ 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 $\text{Fe}_{65}\text{-Co}_{35}$ 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 می شود [۱۷]. دلیل افزایش نیروی مغناطیس زدا با ورود ناخالصی به این دلیل است که ناخالصی ها باعث قفل شدن دیواره های حوزه های مغناطیسی می شود. 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 β 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 ناخالصی ها قطر ناخالصی نیروی مغناطیس زدا افزایش می یابد. هنگامی که اندازه کریستالی بزرگ تر از طول تبدالی مغناطیسی (L_{ex}) باشد، نیروی مغناطیس زدا به اندازه دانه بستگی دارد و رابطه بین نیروی مغناطیس زدا، 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. همان طور که مشخص است با کاهش اندازه دانه، نیروی مغناطیس زدا افزایش می یابد. مقدار L_{ex} را می توان 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 آسیاب کاری تا 40 ساعت نیروی پس ماندزدا به میزان قابل توجهی کاهش می یابد. در این مرحله نیز کرنش شبکه افزایش یافته، اندازه ی کریستالیت ها کاهش می یابد. بنابراین انتظار می رود که نیروی پس ماندزدا هم چنان افزایش یابد، اما این کاهش به دلیل مکانیزم جدیدی است که در اندازه ی کریستالیت کم تر از یک مقدار بحرانی فعال می شود. بر اساس مدل ناهمسان گردی تصادفی [۲۰]، هنگامی که اندازه ی دانه کمتر از L_{ex} شود، با کاهش اندازه ی دانه، نیروی مغناطیس زدا کاهش می یابد. این مقدار برای سیستم $Fe-Si$ حدود 30 نانومتر [۱۹] و برای آهن حدود 17 نانومتر گزارش شده است [۱۶]. در حقیقت هنگامی که اندازه ی کریستالی به کم تر از طول تبدالی

مغناطیسی می رسد، اثر دیواره مغناطیسی کاهش یافته، هر دانه به عنوان یک تک حوزه عمل می کند. بنابراین مرز حوزه و مرز دانه به صورت جداگانه وجود ندارند، بلکه فقط یک مرز وجود دارد. در نتیجه دیواره حوزه مغناطیسی راحت تر حرکت کرده، نیروی پس ماندزدا کاهش می یابد. در اندازه ی کریستالیت های بسیار ریز، نیروی پس ماندزدا با شیب بسیار شدیدی ($D^6 \propto H_c$) کاهش می یابد [۳]. اما این شیب در نتایج تحقیقات حاضر از مقادیر فوق کم تر است که این می تواند به دلیل وجود تنش و میکرو کرنش های زیادی باشد که به صورت اجتناب ناپذیری در حین فرایند آلیاژ سازی مکانیکی وارد سیستم شده، در نتیجه مقادیر نیروی پس ماندزدا با نرخ کم تری کاهش می یابد. حضور سیلیسیم فرایند کاهش اندازه دانه به مقدار بحرانی را تسریع کرده، در نتیجه با افزایش مقدار سیلیسیم، نرخ کاهش نیروی پس ماندزدا افزایش می یابد. در زمان های طولانی، نیروی پس ماندزدا با شیب کم تری کاهش می یابد که می تواند به دلیل بازآرایی نابه جایی ها ناشی از دانسیته ی بالای آن ها در ذرات باشد.

۴- نتیجه گیری

۱. با افزایش مقدار سیلیسیم، انحلال کبالت به تاخیر می افتد و فرایند آلیاژ سازی طولانی تر می شود.
۲. حضور سیلیسیم به دلیل افزودن سختی آلیاژ، باعث ریز تر شدن اندازه ذرات می شود.
۳. با افزایش زمان آسیاب کاری اندازه ی کریستالی به شدت کاهش یافته و کرنش شبکه به علت افزایش عیوب کریستالی و اعوجاج های ناشی از نفوذ عناصر آلیاژی به درون ساختار زمینه افزایش می یابد.
۴. در اثر حضور سیلیسیم پارامتر شبکه با افزایش زمان آلیاژ سازی، با نرخ بیش تری نسبت به آلیاژ $Fe_{65}-Co_{35}$ کاهش می یابد.
۵. با اضافه شدن سیلیسیم نیروی پس ماندزدا با نرخ بیش تری کاهش می یابد.

واژه نامه

- | | | |
|-----------------------------|----------------------------------|---------------------|
| 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. Enjamin, 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 Forssberg, 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.L. 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 Fe₅₀Co₅₀ 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 Fe₅₀Co₅₀ 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 Magnatism and Magnetic Materials*, 2nd ed., pp. 1-568, Wiley Publishing Compony, 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.