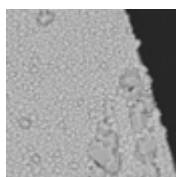


Analýza termodynamických vlastností a štruktúry amorfných feromagnetických zliatin FeZrB

Kladivová Mária · Prírodné vedy

27.05.2013

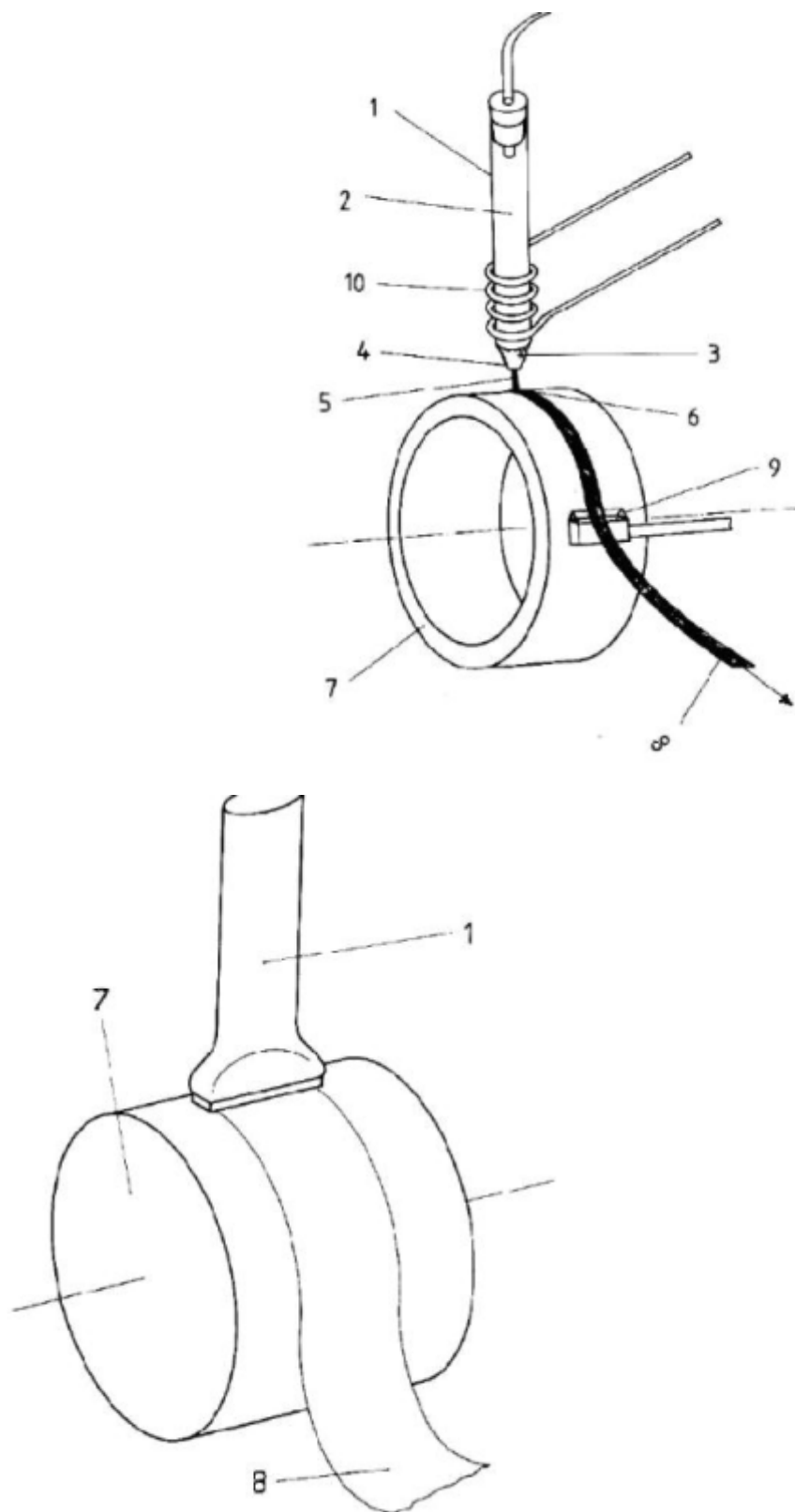


Termodynamické vlastnosti amorfných feromagnetických zliatin FeZrB vyrobených metódou rýchleho ochladenia taveniny s rôznym obsahom zirkónu a bóru boli skúmané metódou diferenčnej skenovacej kalorimetrie - DSC. Merania boli realizované na vysoko citlivom zariadení novej generácie Setaram Sensys evo DSC s 3D snímacími senzormi pre určovanie tepelného toku do vzorky, ktoré umožňujú detailne sledovať zmenu termodynamických vlastností zliatin a skúmať tepelnú stabilitu vzorky s veľmi vysokou presnosťou.

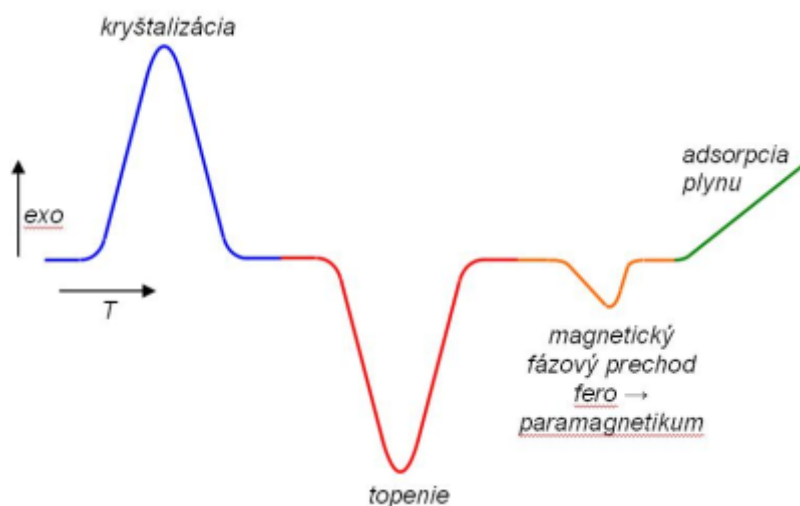
DSC termogramy vzoriek FeZr₉ a FeZr₇B_{4,6} merané s rýchlosťou ohrevu vzorky 5 K/min v rozsahu teplôt od 20°C do 820°C vykazujú dve exotermické maximá popísané ako precipitácia α -Fe a kryštalizácia zostatku amorfnej fázy materiálu. Z analýzy termogramu pre FeZr₉ vyplýva, že tieto dva procesy sa prelínajú, čoho dôsledkom je jemná kryštalická štruktúra so zrnami veľkosti rádovo 100 nm v takto vyžíhaných vzorkách. Pri kryštalizácii FeZr₇B_{4,6} pozorujeme silnú adsorpciu dusíka z ochrannej atmosféry. Tieto závery boli potvrdené vykonanou SEM/EDS analýzou meraných vzoriek.

Úvod

Základné termodynamické, magnetické a mechanické vlastnosti kovových amorfných feromagnetických materiálov vyrobených metódou rýchleho ochladenia taveniny (obr. 1) sú úzko prepojené s ich atómovým zložením a neusporiadanou štruktúrou [1]. Tepelným spracovaním sa výrazne menia štruktúrne vlastnosti týchto materiálov. Známe sú kovové amorfné materiály FeSiBNbCu (Finemet), Fe₈₆Zr₇B₆Cu₁ s prímiesou medi, ktoré počas ohrevu kryštalizujú pri teplote 528°C a pritom vytvárajú nanokryštalickú štruktúru, ktorá výrazne znižuje magnetickú koercitivitu, a tým zlepšuje magnetické vlastnosti [2]. Kovové amorfné materiály sa však po kryštalizácii stávajú krehkými, čo je nevýhodné z hľadiska ich ďalšieho mechanického spracovania.

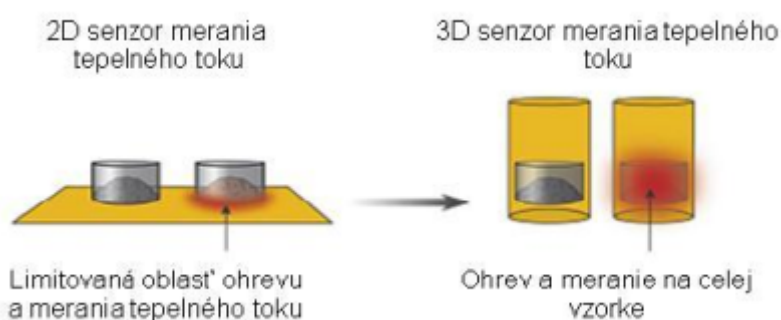


Obr. 1 Príprava amorfného materiálu metódou rýchleho chladenia taveniny liatím tenkého prúdu taveniny na obvod rotujúceho valca [3]. 1 - kremenný kelímok, 2 - plyn vytlačujúci tekutinu, 3 - tavenina, 4 - tryska, 5 - prúd taveniny, 6 - stacionárna kvapka, 7 - medený valec, 8 - amorfná páska, 9 - plyn unikajúci pod tlakom, 10 - indukčná cievka.



Obr. 2 Schematické znázornenie priebehu DSC termogramu ohrevu pre rôzne procesy prebiehajúce v skúmaných látkach. V procesoch nad vodorovnou líniou sa energia uvoľňuje (exo), procesy pod touto líniou energiu spotrebúvajú.

Medzi najdôležitejšie experimentálne metódy skúmania termodynamických vlastností materiálov patrí diferenčná skenovacia kalorimetria – DSC. Táto metóda pracuje na princípe dorovnávanie tepelných tokov do nádoby s meranou vzorkou a do identickej prázdnej nádoby, aby sa zabezpečila rovnaká teplota oboch nádobiek, a tým sa dosiahla rovnaká rýchlosť nárastu, príp. poklesu ich teploty. Výsledné závislosti rozdielu tepelných tokov od teploty (DSC termogramy, pozri obr. 2) ukazujú exotermický alebo endotermický charakter prebiehajúcich procesov v meranej vzorke pri kontrolovanom náraste, príp. poklese teploty. Výrazným exotermickým procesom, určujúcim zmenu vlastností nami skúmaných amorfných zliatin, je kryštalizácia. Existuje niekoľko rôznych typov meracích zariadení DSC [4], ktoré sa líšia spôsobom detekcie a geometriou senzorov tepelných tokov (obr. 3).



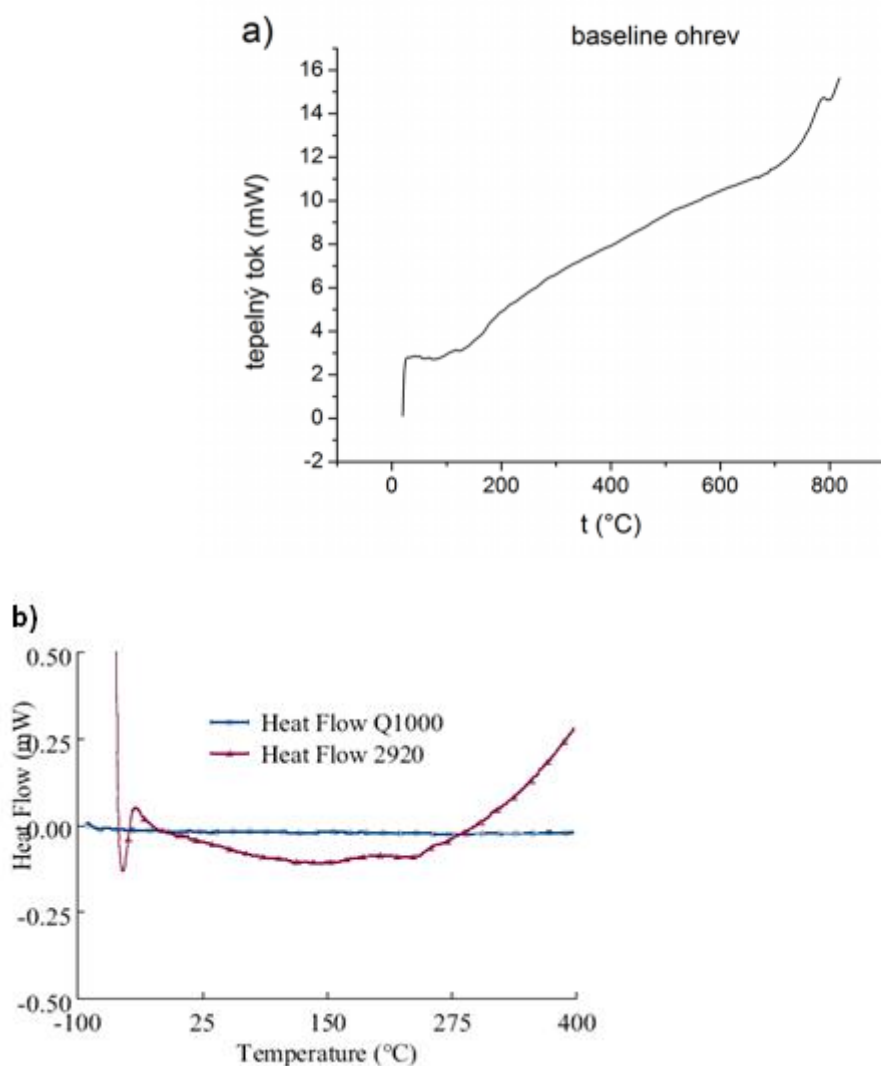
Obr. 3 Schematické porovnanie 2D a 3D geometrie ohrevu a snímania tepelného toku [5].

Experimentálna technika DSC s 3D geometriou

Pre naše merania DSC termogramov vzoriek FeZr_9 a $\text{FeZr}_7\text{B}_{4,6}$ bolo použité zariadenie Setaram Sensys evo DSC s 3D snímacími senzormi [5]. Počas merania sa každá z dvoch nádobiek nachádza vo vlastnom oddelenom držiaku s vlastným 3D ohrevom a vlastným 3D senzorom tepelného toku. Oba držiaky sú umiestnené v spoločnom kalorimetrickom bloku, ktorý je chladený vodou, čím sa eliminujú vplyvy prostredia a zabezpečuje vysoká citlivosť prístroja. Konštrukcia zariadenia umožňuje vysokú presnosť merania zmien tepelných tokov do oboch nádobiek pri zabezpečení rovnakej

teploty na nich (do 94 %, to je asi až 2-krát vyššia presnosť v porovnaní s inými používanými zariadeniami, ktoré využívajú kontaktné 2D senzory, pozri obr. 3).

Získané DSC termogramy meraných vzoriek poskytujú informáciu o kryštalizácii jednotlivých štruktúrnych fáz, štruktúrnej relaxácii, magnetických fázových prechodoch, adsorpcii častíc plynu z atmosféry použitej počas merania [6], napr. dusíkovej, pozri obr. 2. Vysoká citlivosť snímacích senzorov má za následok, že základňa („baseline“) použitého Setaram Sensys evo DSC zariadenia na obr. 4a), t. j. DSC termogram identických prázdnych nádobiek v oboch držiakoch súčasne, nemá jednoduchý lineárny priebeh. (Optimálne by bolo, aby hodnoty tepelného toku základne boli blízke nule, čo sa pri niektorých typoch menej citlivých senzorov dá dosiahnuť, ako je diskutované napr. v [7], pozri obr. 4b).)



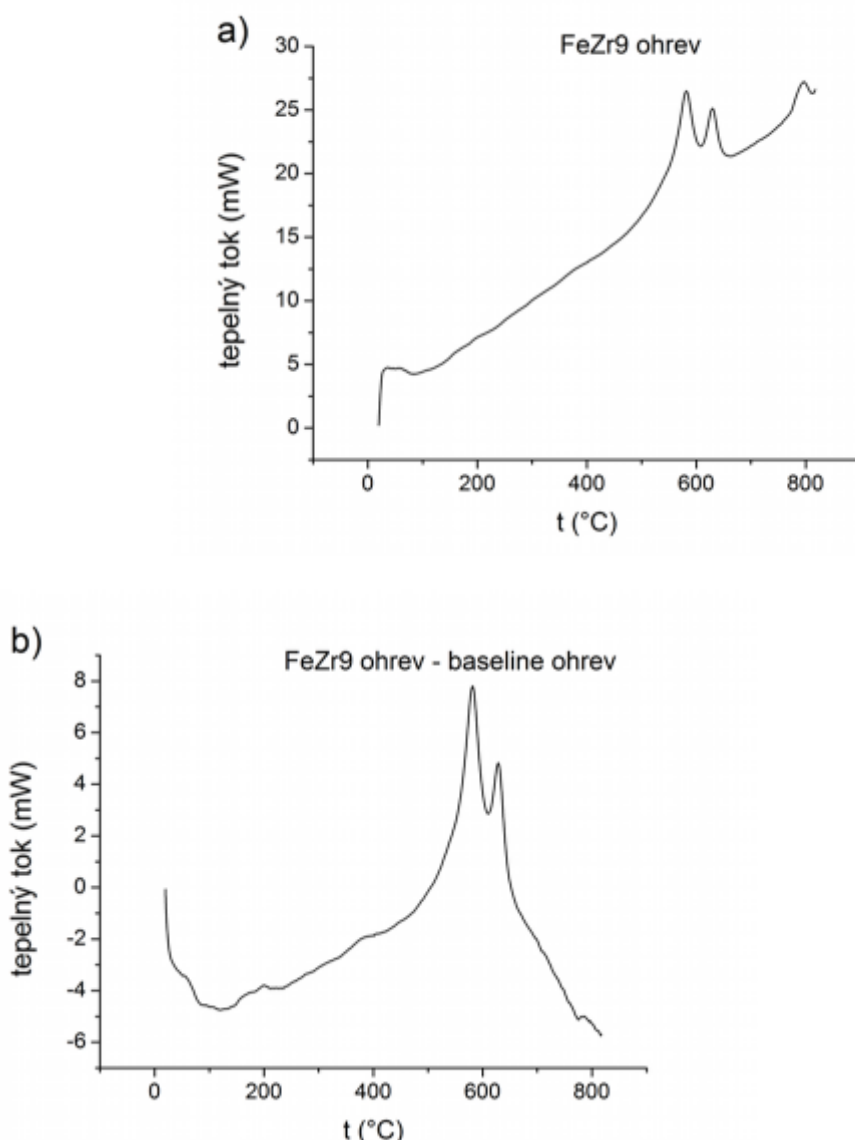
Obr. 4 Obrázok základne - baseline a) použitého meracieho zariadenia a b) upravených zariadení Q1000 a 2920 od firmy TA Instruments [7].

Základňa ukazuje termodynamické vlastnosti samotného DSC zariadenia. Preto pri vyhodnotení DSC termogramov meraných vzoriek je nutné základňu numericky odčítať.

Experimentálne výsledky a diskusia

V článku prezentujeme DSC termogramy amorfných zliatin FeZr_9 , FeZr_7B_4 a FeZr_7B_6 merané s rovnakou rýchlosťou nárastu a poklesu teploty $5^\circ\text{C}/\text{min}$ v intervale od 20°C do 820°C v dusíkovej atmosfére pri normálnom tlaku. Pri prvotnom ohreve vykazujú DSC termogramy skúmaných zliatin dve výrazné exotermické maximá: 1. maximum odpovedá precipitácii kryštalickej α -Fe fázy, 2. maximum predstavuje kryštalizáciu zostatku amorfnej fázy materiálu [2].

V prípade amorfnej zliatiny FeZr_9 , neobsahujúcej bór, pri prvotnom ohreve vykazuje spracovaný DSC termogram na obr. 5b (t. j. po odčítaní základne, porovnaj obr. 5a a 5b) dve výrazne sa prekrývajúce exotermické maximá, t. j. precipitácia kryštalickej α -Fe fázy (1. maximum, ktoré začína pri 500°C) ešte nie je ukončená, keď začína sekundárna kryštalizácia zostatku amorfnej fázy materiálu (2. maximum).



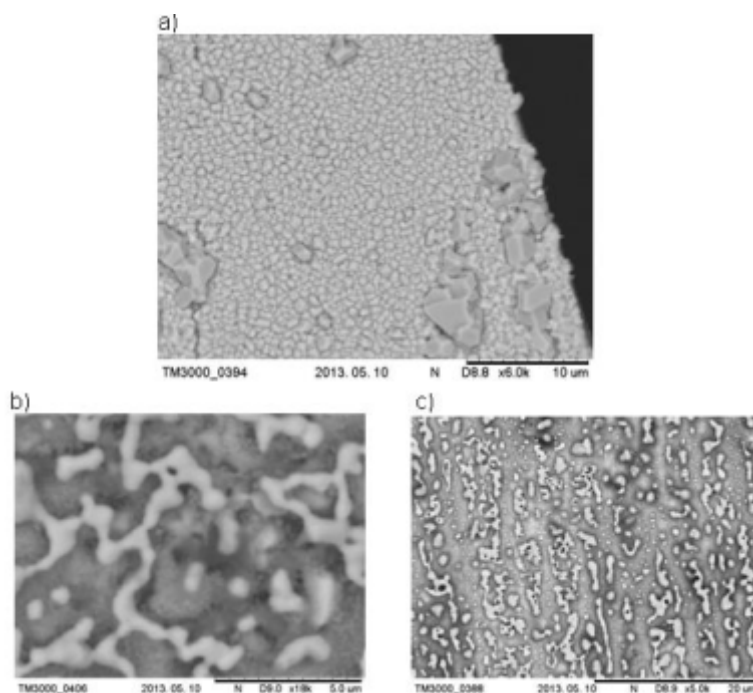
Obr. 5 a) Neupravený termogram FeZr_9 , b) termogram po odčítaní základne.

Výsledkom týchto termodynamických procesov je vznik jemnej kryštalickej štruktúry so zrnami veľkosti rádovo 100 nm v zliatine FeZr_9 , ako vidno na snímke z elektrónového mikroskopu - SEM na obr. 6a).

DSC termogramy prvotného ohrevu zliatin FeZr_7B_4 a FeZr_7B_6 na obr. 7 a), c) vykazujú dve výrazne oddelené maximá. To znamená, že druhý proces kryštalizácie prebieha až

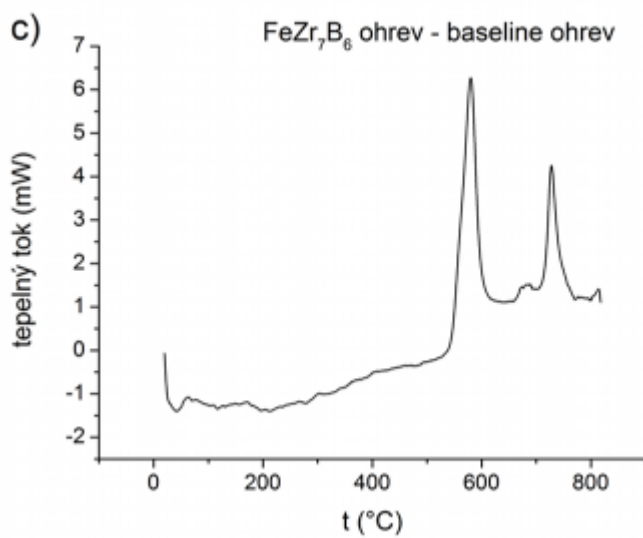
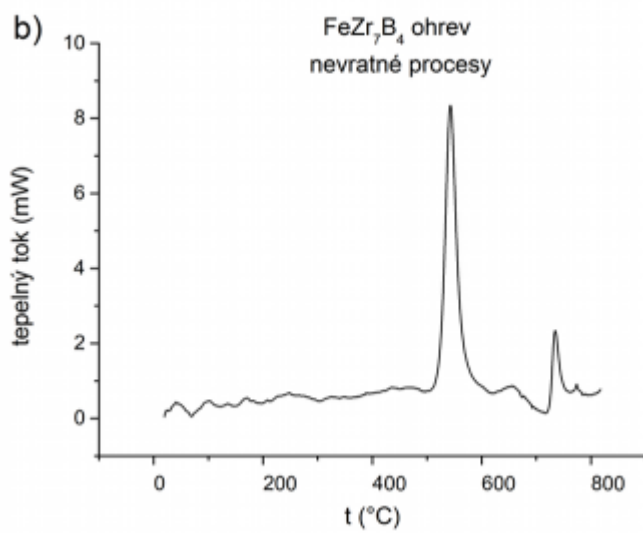
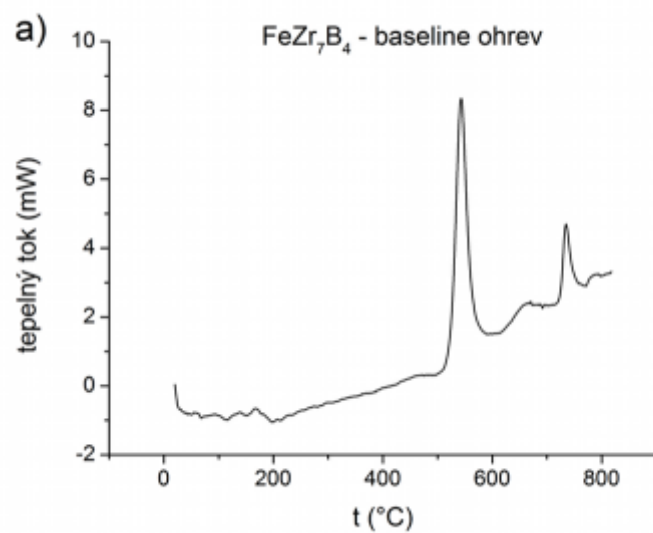
po ukončení prvého:

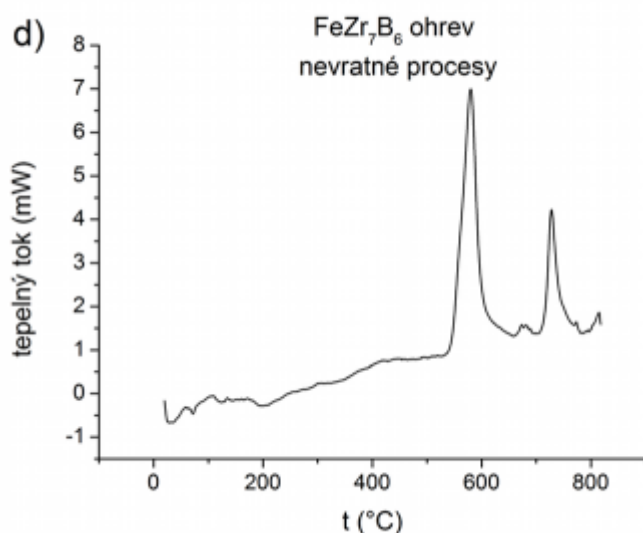
1. maximum - precipitácia kryštalickej α -Fe fázy začína pri 500°C v amorfnej zliatine FeZr_7B_4 a pri 525°C v v amorfnej zliatine FeZr_7B_6 , 2. maximum - kryštalizácia zostatku amorfnej fázy materiálu začína pri 720°C v amorfnej zliatine FeZr_7B_4 a pri 700°C v v amorfnej zliatine FeZr_7B_6 . Pri kryštalizácii amorfných zliatin FeZr_7B_4 a FeZr_7B_6 pozorujeme silnú adsorpciu dusíka z ochrannej atmosféry, čomu zodpovedá zošíkmenie priebehu termogramov na obr. 7 a), c) (nárast tepelnej kapacity od adsorbovaného dusíka). Tieto závery boli potvrdené vykonanou SEM/EDS analýzou meraných zliatin na obr. 6 b), c).



Obr. 6 a) SEM zobrazenie jemnej kryštalickej štruktúry zliatiny FeZr_9 . SEM zobrazenie kryštalickej štruktúry zliatiny b) FeZr_7B_4 (zväčšenie 18 000 \times) a c) FeZr_7B_6 (zväčšenie 5 000 \times); oblasti s adsorbovaným dusíkom sú tmavé, bez dusíka svetlé.

Odčítaním DSC termogramov prvotného a opakovaného ohrevu získame DSC termogram nevratných termodynamických procesov, medzi ktoré patrí aj spomínaná kryštalizácia, ako je zrejme z obr. 7 b), d).





Obr. 7 DSC termogramy zliatin FeZr_7B_4 a FeZr_7B_6 : a), c) prvotný ohrev, b), d) nevratné procesy, t. j. rozdiel termogramov prvotného a následného ohrevu.

Záver

Je známe, že pridanie prvku bór do taveniny železa umožňuje formovanie metastabilného amorfného stavu. Malé množstvo zirkónu v zliatine so železom vedie podobne k vytvoreniu metastabilného amorfného stavu. Atómy zirkónu v zliatine FeZr_9 tiež umožňujú vznik jemnej kryštalickej štruktúry so zrnami veľkosti rádovo 100 nm (obr. 6a)) bez nutnosti pridávania prímеси Cu, ako je to v prípade zliatiny FeSiBNbCu (Finemet). Pri kryštalizácii amorfných zliatin FeZr_7B_4 a FeZr_7B_6 pozorujeme silnú adsorpciu dusíka z ochrannej atmosféry.

PodĎakovanie



Tento článok bol vypracovaný v rámci projektu "Centrum excelentnosti integrovaného výskumu a využitia progresívnych materiálov a technológií v oblasti automobilovej elektroniky", ITMS 26220120055. Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov

EÚ.

Literatúra

1. Gaskell D. R., Metallurgical Thermodynamics, chapter 6, in R. W. Cahn and P. Haasen, eds. Physical Metallurgy, third ed., Elsevier Science Publishers BV, 1983.
2. Varga L. K., Lovas A., Pogány L., Kiss L. F., Balogh J., Kemény, The role of nucleating element additives in the crystallization and soft magnetic properties of Fe-Zr-B based amorphous alloys, Materials Science and Engineering A226-228 (1997) s. 740-744.
3. Rapidly Quenched Metals, Proceeding of Fifth International Conference on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany, Volume I, (1984), 1591 - 1598.
4. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications, edited by Menczel J. D., Bruce Prime R., Wiley, USA, 2008, s. 217-225.
5. <http://www.setaram.com/SENSYS-evo-DSC.htm>
6. Rhodin Thor N., Adams David L., Chapter 5 Adsorption of Gases on Solids, in Treatise

on Solid State Chemistry, ed. N.B. Hannay, PLENUM PRESS New York-London, 1976, s. 343-484.

7. <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA268.pdf>

Spoluautormi článku sú Mária Klavivová, Jozef Kravčák, Katedra fyziky, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 2, 04200 Košice
