

ساختار و خواص مغناطیسی آلیاژهای CoFeSiB انجماد سریع یافته

محمد رضا رضایی، علی جزایری قره‌باغ، جواد ملا و مهدی پورعبدلی

چکیده: در مقاله حاضر تاثیر افزودن عناصر شبه‌فلزی Si (4-27 at%) و B (5-22 at%) بر ساختار و خواص مغناطیسی آلیاژهای پایه کبالت حاوی 5at% آهن که به روش ذوب‌ریسی انجماد سریع یافته‌اند مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایشات پراش پرتو X نشان داد که افزودن عناصر Si و B به‌تنهایی جهت آمورف شدن کامل ساختار نوارهای ذوب‌ریسی شده آلیاژهای غیر یوتکتیکی CoFeSi و CoFeB کافی نبوده و در آلیاژهای چهارتایی CoFeSiB نیز برای حصول ساختار آمورف مجموع این دو عنصر و نسبت B به Si باید بیشتر از یک مقدار حداقل باشد. همچنین بررسی اثر این عناصر بر خواص مغناطیسی (H_c , B_s و B_r) آنها به کمک دستگاه پسماندنگار نشان داد که هر چه مقدار مجموع عناصر شبه فلزی Si و B در آلیاژهای CoFeSiB بالاتر باشد، نیروی وادارنده مغناطیسی H_c و مغناطش (القای) اشباع $(B_s)Ms$ نوارهای آمورف (بی‌شکل) تولید شده کاهش پیدا می‌کنند. همچنین در مجموع Si و B ثابت، با افزایش نسبت B/Si القای اشباع و القای پسماند افزایش پیدا می‌کند.

واژه‌های کلیدی: CoFeSiB، انجماد سریع، ذوب‌ریسی، آمورف، خواص مغناطیسی.

۱. مقدمه

آلیاژهای آمورف (بی‌شکل) پایه کبالت و آهن دارای ویژگی‌های نرم مغناطیسی منحصربه‌فرد و بسیار متفاوت با حالت بلورین خود هستند که این موضوع به دلیل آرایش اتمی ویژه آنهاست. این آلیاژها فاقد ناپیوستگی‌های ریزساختاری نظیر مرز دانه، رسوبات و مرز بین فازی بوده و مقاومت الکتریکی و حد کشسانی بالایی دارند و همچنین مقاومت در برابر خوردگی آنها بهتر از آلیاژهای بلوری مشابه می‌باشد [۱ و ۲]. به دلیل عدم وجود ناهمسانگردی مغناطیسی- بلوری و عوامل قفل کننده دیواره حوزه‌های مغناطیسی در آلیاژهای مذکور، نیروی وادارندگی مغناطیسی بسیار پایین و نفوذپذیری بالا قابل دستیابی است [۳].

ضریب تغییر بعد مغناطیسی λ یکی از مهمترین پارامترهای تعیین کننده خواص مغناطیسی نرم مناسب از جمله وادارندگی پایین و نفوذپذیری بالا می‌باشد و همواره تلاش شده است تا جهت دستیابی به خواص نرم مغناطیسی عالی، آلیاژ دارای $\lambda_s=0$ باشد [۴]. ترکیب شیمیایی آلیاژ یکی از مهمترین عوامل تعیین کننده λ_s بوده و از آنجا که کبالت دارای تغییر بعد مغناطیسی منفی و آهن دارای ضریب تغییر بعد مغناطیسی بزرگتر ولی با علامت مثبت است، افزودن مقداری آهن می‌تواند تغییر بعد مغناطیسی را به صفر برساند [۳]. در آلیاژهای CoFeSiB دو عامل در تعیین ترکیب شیمیایی آلیاژ با $\lambda_s=0$ تاثیر گذار می‌باشد؛ یکی نسبت مقدار مجموع عناصر شبه‌فلزی به عناصر فلزی و دیگری نسبت آهن به کبالت [۴]. آلیاژهای CoFeSiB با تغییر بعد مغناطیسی نزدیک صفر معمولاً بین ۱ تا ۱۰ درصد اتمی آهن دارند و هر چه مقدار عناصر شبه‌فلزی بیشتر باشد، مقدار آهن مورد نیاز آنها کمتر می‌شود [۵ و ۶].

حضور Si و B در ترکیب آلیاژ عامل اساسی برای دستیابی به ساختار آمورف پس از انجماد سریع می‌باشد. عنصر B جزء اصلی است که خاصیت آمورف (بی‌شکل) شدن را به آلیاژ می‌بخشد و Si نیز تغییر حالت به ساختار آمورف را راحت‌تر کرده و پایداری حرارتی را بهبود می‌دهد [۷ و ۸]. از آنجا که اختلاف شعاع اتمی B با آهن و کبالت خیلی بیشتر از اختلاف شعاع اتمی Si با این

تاریخ وصول: ۸۶/۵/۲۰

تاریخ تصویب: ۸۷/۲/۲۸

محمد رضا رضایی، کارشناس ارشد- پژوهشکده توسعه تکنولوژی، جهاد

دانشگاهی صنعتی شریف، Rezayi_mr@metaleng.iust.ac.ir

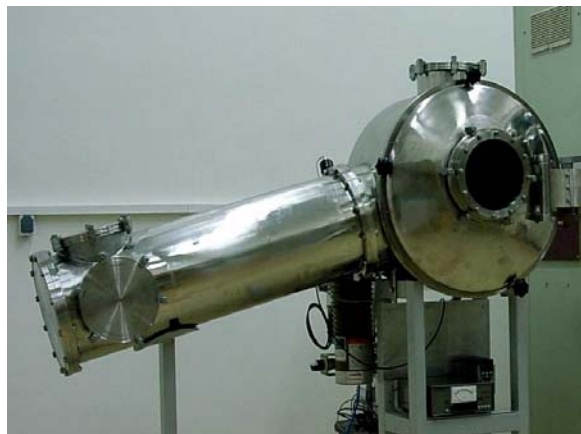
دکتر علی جزایری قره‌باغ، استادیار- پژوهشکده توسعه تکنولوژی، جهاد

دانشگاهی صنعتی شریف، Ali_ajg@yahoo.co.uk

جواد ملا، دانشجوی دکتری، پژوهشکده توسعه تکنولوژی، جهاد دانشگاهی صنعتی شریف.

مهدی پورعبدلی، کارشناس ارشد، پژوهشکده توسعه تکنولوژی، جهاد دانشگاهی صنعتی شریف.

برای تهیه نوارهای سریع منجمد شده، از فرایند ذوب‌ریسی با دیسک مبرد^۲ CBMS استفاده شد. پارامترهای فرایند ذوب‌ریسی ثابت و به نحوی انتخاب گردید که نوارهای حاصل دارای ضخامت کم (۳۰-۲۰ μm) و لذا سرعت انجماد بالا باشند و در نتیجه امکان تشکیل ساختار آمورف در آنها بیشتر شود. همچنین عرض نوارهای تولیدی بیش از ۱ mm باشد تا امکان تهیه حلقه‌های مناسب برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی فراهم شود. در جدول ۲ پارامترهای فرایند ذوب‌ریسی ارائه شده است.



شکل ۱. دستگاه ذوب‌ریسی تحت گاز محافظ

جدول ۲. پارامترهای فرآیند ذوب‌ریسی

قطر سوراخ نازل (μm)	فاصله نازل با دیسک (mm)	سرعت خطی دیسک (m/s)	فشار توزیع مذاب (bar)	زاویه نازل با خط عمود (°)
۸۰۰	۲/۵	۳۵	۰/۳	۱۵

در فرایند ذوب‌ریسی تکه کوچکی از شمش آلیاژی (حدود ۱۰ گرم) درون نازلی از جنس شیشه کوارتز به روش القایی ذوب شده و با اعمال فشار گاز آرگن، مذاب از روزنه ریز کف نازل خارج شده و بر روی سطح دیسک مبرد می‌ریزد. در اثر چرخش دیسک مسی نوار نازکی بر روی سطح دیسک تشکیل و انجماد سریع پیدا کرده و در اثر نیروی گریز از مرکز از دیسک جدا می‌شود. در شکل ۲ پیچه القایی و دیسک مسی دستگاه ذوب‌ریسی مورد استفاده نشان داده شده است. شکل ۳ نیز نمونه‌ای از نوارهای تولید شده به روش ذوب‌ریسی را نشان می‌دهد.

۲-۲. روش شناسایی فازهای ساختار میکروسکوپی

به منظور شناسایی فازهای موجود در شمش‌ها و نوارهای سریع منجمد شده و نیز تعیین آمورف بودن نوارهای ذوب‌ریسی شده،

عناصر می‌باشد، بور نقش مهمتری در تشکیل ساختار آمورف دارد [۱۰ و ۹].

عامل منفی و محدودکننده در افزودن عناصر Si و B به آلیاژ این است که عناصر مذکور سبب کاهش میزان عناصر فرومغناطیس و لذا کاهش گشتاور مغناطیسی کل ماده می‌شوند. به همین دلیل مغناطش اشباع این آلیاژها کمتر از آلیاژهای بلوری مشابه می‌باشد [۳].

در پژوهش حاضر، با افزودن مقادیر گوناگونی از سیلیسیم و بور به آلیاژهای پایه کبالت حاوی ۵ درصد اتمی آهن، تاثیر مقدار این عناصر بر ساختار و قابلیت آمورف شدن نوارهای ذوب‌ریسی^۱ شده و همچنین اثر این عناصر بر خواص مغناطیسی آلیاژهای چهارتایی CoFeSiB مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. روش تحقیق

۱-۲. تهیه شمش‌های آلیاژی و نوارهای ذوب‌ریسی شده

عملیات ذوب و آلیاژسازی با استفاده از مواد اولیه با خلوص بالا شامل آهن (۹۹/۶٪)، کبالت (۹۹/۵٪)، سیلیسیم (۹۸/۵٪) و بور (۹۹/۵٪) انجام گرفت. در جدول ۱ ترکیب شیمیایی اسمی آلیاژهای پایه کبالت مورد بررسی ارائه شده است. عملیات آلیاژسازی در دستگاهی دو منظوره، که قابلیت ذوب القایی و همچنین عملیات ذوب‌ریسی تحت گاز محافظ را دارد (شکل ۱)، در بوت‌های از جنس نیتريد بور انجام شد. پیش از عملیات آلیاژسازی و ذوب‌ریسی هوای داخل محفظه تا فشار 2×10^{-5} mbar تخلیه و با گاز آرگن با خلوص ۹۹/۹۹٪ پر شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی اسمی آلیاژهای پایه کبالت

آلیاژ	ترکیب شیمیایی (wt%)			
	B	Si	Fe	Co
Co ₈₅ Fe ₅ B ₁₀	۲/۰۰	-	۵/۱۸	۹۲/۸۲
Co ₇₉ Fe ₅ B ₁₆	۳/۳۸	-	۵/۴۷	۹۱/۱۵
Co ₇₃ Fe ₅ B ₂₂	۴/۹۴	-	۵/۷۹	۸۹/۲۷
Co ₈₀ Fe ₅ Si ₁₅	-	۷/۷۸	۵/۱۶	۸۷/۰۶
Co ₇₄ Fe ₅ Si ₂₁	-	۱۱/۲۸	۵/۳۴	۸۳/۳۸
Co ₆₈ Fe ₅ Si ₂₇	-	۱۵/۰۳	۵/۵۴	۷۹/۴۳
Co ₇₅ Fe ₅ Si ₁₅ B ₅	۱/۰۴	۸/۱۴	۵/۴۰	۸۵/۴۲
Co ₇₁ Fe ₅ Si ₁₅ B ₉	۱/۹۵	۸/۴۶	۵/۶۰	۸۳/۹۹
Co ₆₇ Fe ₅ Si ₁₅ B ₁₃	۲/۹۳	۸/۸۰	۵/۸۳	۸۲/۴۴
Co ₇₅ Fe ₅ Si ₄ B ₁₆	۳/۴۷	۲/۲۵	۵/۶۰	۸۸/۶۷
Co ₇₅ Fe ₅ Si ₇ B ₁₃	۲/۷۹	۳/۹۰	۵/۵۴	۸۷/۷۶
Co ₇₅ Fe ₅ Si ₁₁ B ₉	۱/۹۱	۶/۰۵	۵/۴۷	۸۶/۵۷
Co ₇₁ Fe ₅ Si ₁₁ B ₁₃	۲/۸۶	۶/۲۹	۵/۶۸	۸۵/۱۷
Co ₆₉ Fe ₅ Si ₁₅ B ₁₁	۲/۴۳	۸/۶۲	۵/۷۲	۸۳/۲۲

^۲ Chill Block Melt Spinning

^۱ Melt Spun

۲ متر می‌باشد. به دلیل این محدودیتها، تنها از ۹ آلیاژ نمونه‌های حلقه‌ای شکل تهیه و ویژگی‌های مغناطیسی آنها اندازه‌گیری شد. نحوه تهیه نمونه‌های حلقه‌ای شکل بدین صورت بود که پس از انتخاب بلندترین نوار یکپارچه تولید شده از هر آلیاژ، نوار به دقت به صورت لایه لایه روی سطح خارجی یک استوانه به قطر خارجی حدود ۲۰mm پیچیده شد به طوری که یک حلقه به دست آید (شکل ۴).



شکل ۴. نمونه‌ای از حلقه‌های تهیه شده برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی

۳. نتایج و بحث

۳-۱. مشخصات ابعادی و کیفیت ظاهری نوارهای ذوب ریسی شده

ضخامت و عرض نوارهای ذوب‌ریسی شده آلیاژهای مختلف به- ترتیب در محدوده ۲۵-۳۳ μm و ۰/۹۵-۱/۳۶mm قرار داشت و میانگین ضخامت و عرض نوارها نیز به ترتیب ۲۹ μm و ۱/۲mm بود.

کیفیت ظاهری و انعطاف‌پذیری نوارهای ذوب‌ریسی شده در جدول ۳ ارائه شده است. بررسی نوارهای سری آلیاژی CoFeSi نشان می‌دهد که امکان تولید نوار با کیفیت مناسب در این سیستم آلیاژی و در محدوده ترکیب مورد بررسی وجود ندارد.

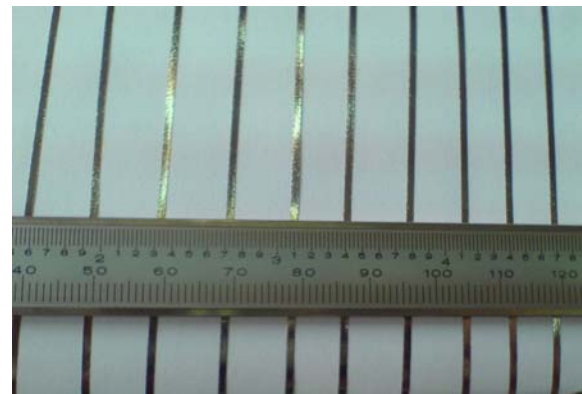
کیفیت نوارهای تولید شده از آلیاژهای CoFeB بهتر از آلیاژهای CoFeSi بود. انعطاف‌پذیری بهتر نوارهای تولید شده از این سری از آلیاژها حاکی از این است که بخش اعظمی از ساختار این نوارها آمورف شده است، زیرا این آلیاژها در حالت بلوری بسیار ترد هستند.

در کلیه آلیاژهای چهارتایی CoFeSiB به استثناء آلیاژ $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_5$ که درصد عناصر شبه‌فلزی پایدارکننده ساختار آمورف و به‌خصوص بور در آن کم بود نوارهایی با طول زیاد (یکپارچه) و با کیفیت ظاهری و انعطاف‌پذیری بسیار بهتر در مقایسه با نوارهای آلیاژهای سه‌تایی CoFeSi و CoFeB به دست آمد که بیانگر تشکیل ساختار آمورف در این آلیاژها می‌باشد.

از روش پراش پرتو X بهره گرفته شد. آزمایش‌های XRD با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل X'pert و با اشعه CuK α با طول موج ۱/۵۴۱۸۶ \AA انجام گرفت. سطح در تماس با دیسک کلیه نوارهای ذوب ریسی شده با استفاده از پراش پرتو X بررسی شد و فقط آلیاژ $\text{Co}_{80}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}$ به دلیل اینکه کاملاً خرد شده بود و هیچ نوری از آن تهیه نشد، مورد آزمایش قرار نگرفت. روش آماده‌سازی نمونه‌ها بدینصورت بود که تکه‌هایی از نوارها در کنار هم بر روی جانمونه‌ای دستگاه XRD چسبانده شدند به طوری که سطح در تماس با دیسک نوارها رو به بالا و در معرض تابش پرتو X باشد. شناسایی فازهای موجود در ریز ساختار به کمک نرم‌افزار PC-APD و نصب شده بر روی کامپیوتر متصل به دستگاه XRD و اطلاعات موجود در کتاب Hanawalt انجام گرفت.



شکل ۲. پیچه القایی و دیسک مسی دستگاه ذوب‌ریسی



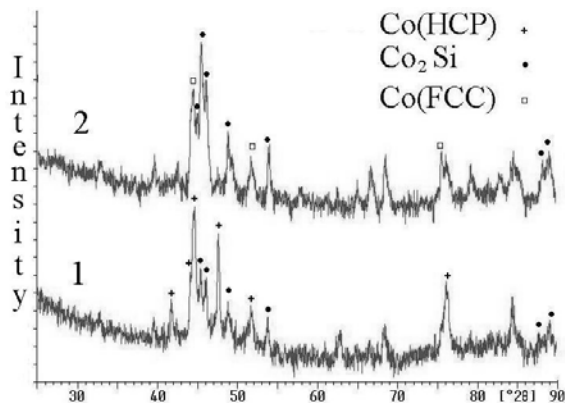
شکل ۳. نمونه‌ای از نوارهای تولیدی به روش ذوب‌ریسی

۳-۲. روش اندازه‌گیری خواص مغناطیسی

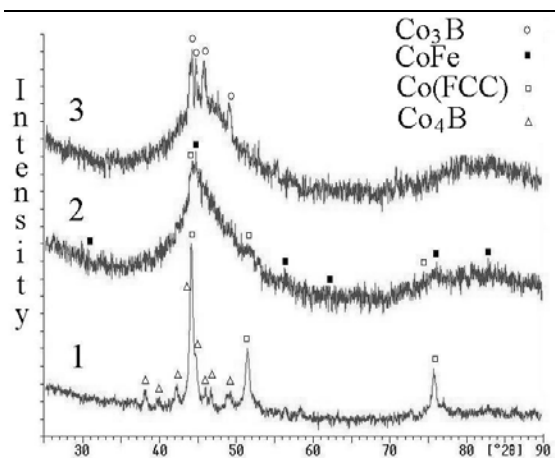
اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نوارهای تولیدی با کمک دستگاه پسماندنگار انجام گرفت. از آنجا که نمونه‌های مورد آزمایش باید حلقه‌ای شکل بوده و عرض نوارها نیز حدود ۱mm یا بیشتر، ضخامت حلقه بالای ۱mm و قطر حلقه نیز باید اندازه‌ای باشد که بتوان حدود ۵۰ دور سیم اطراف آن پیچید تا بتوان حلقه را به اشباع مغناطیسی رساند، لذا نیاز به نوارهای یکپارچه با طول بالای

به نزدیکی زاویه ظهور پیک‌های آن به کبات با شماره کارت ۱۵-۰۸۰۶ به احتمال زیاد دارای شبکه FCC است. محلول جامد غنی از کبات نوار $\text{Co}_{68}\text{Fe}_5\text{Si}_{27}$ نیز شبکه بلوری FCC دارد. با توجه به اختلاف شبکه بلوری محلول جامد کبات در دو حالت انجاماد معمولی و انجاماد سریع می‌توان نتیجه گرفت که شرایط غیر تعادلی انجاماد سریع مانع تحول آلوتروپیک کبات شده و شبکه بلوری FCC در دمای اتاق پایدار شده است.

شکل ۶ الگوی پراش پرتو X نوار آلیاژهای سری CoFeB را نشان می‌دهد. ریزساختار آلیاژ $\text{Co}_{85}\text{Fe}_5\text{B}_{10}$ پس از ذوب‌ریسی بلوری بوده و فازهای محلول جامد غنی از کبات (FCC) Co و Co_4B در آن تشکیل شده است. از آنجا که فاز Co_4B در دیگرام تعادلی Co-B [۱۲] وجود نداشته و در ریزساختار هیچ یک از شمش‌های ریختگی CoFeSiB نیز دیده نشده است [۱۱] بنابراین به نظر می‌رسد فازی غیر تعادلی است که در شرایط انجاماد سریع به وجود آمده است.



شکل ۵. الگوی پراش پرتو X نوارهای سریع منجمد شده آلیاژهای: 1: $\text{Co}_{74}\text{Fe}_5\text{Si}_{21}$, 2: $\text{Co}_{68}\text{Fe}_5\text{Si}_{27}$



شکل ۶. الگوی پراش پرتو X نوارهای سریع منجمد شده آلیاژهای: 1: $\text{Co}_{85}\text{Fe}_5\text{B}_{10}$, 2: $\text{Co}_{79}\text{Fe}_5\text{B}_{16}$, 3: $\text{Co}_{73}\text{Fe}_5\text{B}_{22}$

جدول ۳. کیفیت ظاهری نوارهای ذوب‌ریسی شده

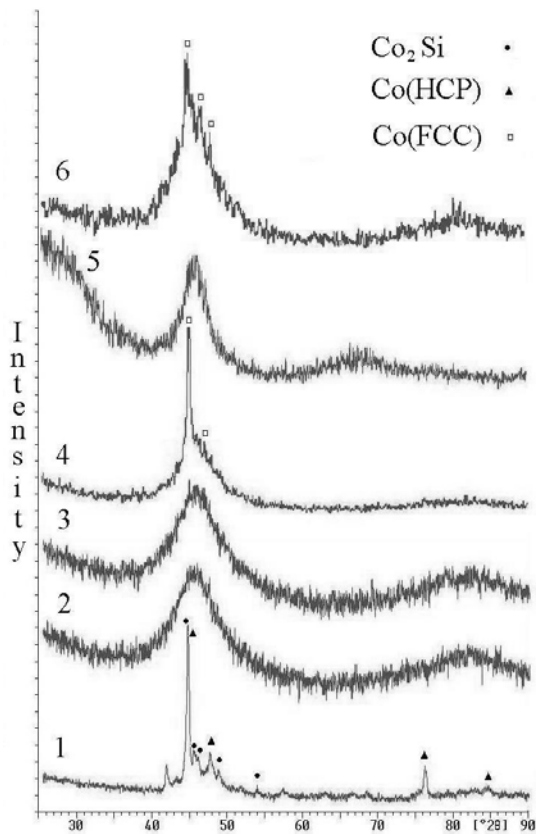
آلیاژ	انعطاف پذیری	کیفیت ظاهری
$\text{Co}_{85}\text{Fe}_5\text{B}_{10}$	متوسط	متوسط
$\text{Co}_{79}\text{Fe}_5\text{B}_{16}$	خوب	- سطح متوسط - لبه‌ها تا حدودی دنداندار
$\text{Co}_{73}\text{Fe}_5\text{B}_{22}$	خوب	- سطح متوسط - لبه تا حدودی دنداندار
$\text{Co}_{80}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}$	کاملاً ترد	- بسیار نامناسب - نوار پیوسته تولید نشد
$\text{Co}_{74}\text{Fe}_5\text{Si}_{21}$	کاملاً ترد	- سطح و لبه نامطلوب و دنداندار - نوار تکه تکه
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_5$	کاملاً ترد	سطح و لبه نامطلوب
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_5$	متوسط	- سطح متوسط - لبه تا حدودی دنداندار
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_9$	خیلی خوب	- سطح خوب - لبه متوسط - نوار یکپارچه
$\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{13}$	بسیار خوب	- سطح و لبه خوب - یکپارچگی متوسط
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{14}\text{B}_{16}$	بسیار خوب	خوب
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{17}\text{B}_{13}$	بسیار خوب	بسیار خوب
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_9$	بسیار خوب	خوب
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{13}$	بسیار خوب	بسیار خوب
$\text{Co}_{69}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{11}$	بسیار خوب	بسیار خوب

۲-۳. ساختار نوارهای ذوب‌ریسی شده

ساختار نوارهای ذوب‌ریسی شده بطور خلاصه در جدول ۴ آورده شده است. به منظور بررسی تاثیر انجاماد سریع، ریزساختار حالت ریختگی این آلیاژها از مرجع [۱۱] استخراج شده و در این جدول جهت مقایسه ارائه شده است.

شکل ۵ الگوی پراش پرتو X نوارهای انجاماد سریع یافته آلیاژهای سه تایی CoFeSi را نشان می‌دهد، که بیانگر بلوری بودن ساختار آنها می‌باشد. با توجه به تردی فوق‌العاده تکه نوارهای خرد شده آلیاژ $\text{Co}_{80}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}$ و نیز نتایج آزمایشات XRD بر روی نوارهای دو آلیاژ دیگر سری CoFeSi ، به احتمال زیاد تکه نوارهای آلیاژ $\text{Co}_{80}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}$ نیز دارای ساختار بلوری می‌باشند.

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود هر دو آلیاژ $\text{Co}_{74}\text{Fe}_5\text{Si}_{21}$ و $\text{Co}_{68}\text{Fe}_5\text{Si}_{27}$ پس از ذوب‌ریسی دارای ساختار بلوری و شامل فازهای محلول جامد غنی از کبات و Co_2Si هستند. بر طبق دیگرام فازی Co-Si [۱۲] و نتایج بررسی ساختار شمش‌های ریختگی، آلیاژ $\text{Co}_{74}\text{Fe}_5\text{Si}_{21}$ هیپریوتکتیک بوده و محلول جامد غنی از کبات آن دارای شبکه بلوری HCP است [۱۱] و آلیاژ $\text{Co}_{68}\text{Fe}_5\text{Si}_{27}$ هیپریوتکتیک می‌باشند. شبکه بلوری محلول جامد غنی از کبات نوار $\text{Co}_{74}\text{Fe}_5\text{Si}_{21}$ مشخص نشده است ولی با توجه



شکل ۷. الگوی پراش پرتو X نوارهای سریع منجمد شده آلیاژهای:

- 1- $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_5$, 2- $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_9$,
 3- $\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{13}$, 4- $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_9$,
 5- $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{13}$, 6- $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_7\text{B}_{13}$

محلول جامد غنی از کبالت، فاز غالب شناسایی شده در نوارهای سریع منجمد شده آلیاژهای چهارتایی می‌باشد و به نظر می‌رسد پس از انجماد این فاز، مذاب باقیمانده که ترکیبی نزدیک به یوتکتیک داشته به صورت آمورف منجمد شده است. شبکه بلوری این فاز بجز در آلیاژ $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_5$ که بصورت بلوری انجماد سریع یافته شبکه FCC است که نشان می‌دهد نرخ سرمایش بالا از تحول آلوتروپیک $\text{Co}(\text{FCC}) \rightarrow \text{Co}(\text{HCP})$ ممانعت به عمل آورده است.

با مقایسه نتایج XRD نوارهای آلیاژهای CoFeSiB حاوی ۱۵ درصد اتمی Si می‌توان دریافت که کمترین مقدار بور لازم برای آمورف شدن کامل ساختار این آلیاژها تحت شرایط ذوب‌ریسی انجام شده، مقداری بین ۵ و ۹ درصد اتمی است. بررسی مشابه در مورد آلیاژهای CoFeSiB که همگی دارای ۱۳ درصد اتمی بور هستند نشان می‌دهد حداقل مقدار Si لازم برای آمورف شدن کامل این گروه از آلیاژها تحت شرایط ذوب‌ریسی انجام شده، بین ۷ و ۱۱ درصد اتمی است. اینوماتا و همکارانش [۵] و رامانان [۱۴] نیز ترکیب‌های مشابهی را برای ایجاد ساختار آمورف طی فرآیند انجماد سریع در این سری از آلیاژها ذکر کرده‌اند. حداقل مقدار

ساختار نوار انجماد سریع یافته آلیاژ $\text{Co}_{79}\text{Fe}_5\text{B}_{16}$ عمدتاً آمورف شده و مقدار بسیار کمی فاز محلول جامد غنی از کبالت و ترکیب بین فلزی CoFe در آن تشکیل شده است. افزایش مقدار بور و نزدیک شدن به ترکیب یوتکتیک سبب افزایش قابلیت آمورف شدن این آلیاژ نسبت به آلیاژ $\text{Co}_{85}\text{Fe}_5\text{B}_{10}$ شده است. فاز CoFe نیز در دیگرام تعادلی وجود ندارد و تشکیل آن ناشی از شرایط غیر تعادلی انجماد سریع بوده است.

الگوی XRD نوار آلیاژ $\text{Co}_{73}\text{Fe}_5\text{B}_{22}$ نیز نشان می‌دهد که بیشتر حجم این نوار آمورف شده و مقدار کمی فاز Co_3B تشکیل شده است. از آنجائیکه آلیاژ $\text{Co}_{73}\text{Fe}_5\text{B}_{22}$ هیپریوتکتیک است فاز Co_3B که فاز اولیه به هنگام انجماد تعادلی آلیاژ فوق است فاز بلوری غالب می‌باشد. درحالیکه در آلیاژهای هیپویوتکتیک $\text{Co}_{74}\text{Fe}_5\text{B}_{21}$ و $\text{Co}_{85}\text{Fe}_5\text{B}_{10}$ فاز غالب بلوری محلول جامد غنی از کبالت است.

بطور کلی می‌توان نتیجه گرفت که در ترکیب‌های غیر یوتکتیکی آلیاژهای سه تایی CoFeSi و CoFeB و با سرعت سرد شدن معمول در فرآیند ذوب‌ریسی $10^5-10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ عناصر Si یا B به تنهایی نمی‌توانند قابلیت آمورف شدن کامل به آلیاژهای پایه کبالت-آهن بدهند. البته امکان آمورف شدن ساختار در اثر انجماد سریع در نزدیکی ترکیب یوتکتیک سری آلیاژی Co-Fe-B وجود دارد [۱۳و۲].

در الگوی پراش پرتو X نوار آلیاژهای چهارتایی CoFeSiB (شکل ۷) مشاهده می‌شود که بیشتر حجم نوار $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_5$ بلوری است و فازهای محلول جامد غنی از کبالت با شبکه HCP و Co_2Si در آن تشکیل شده‌اند. ولی ساختار نوار $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_9$ در اثر انجماد سریع کاملاً آمورف شده است.

افزایش مقدار بور و نزدیک شدن ترکیب به نقطه یوتکتیک سبب آمورف شدن کامل آلیاژ مذکور در عملیات ذوب‌ریسی شده است. به همین دلیل نوار آلیاژ $\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{13}$ نیز به صورت کاملاً آمورف منجمد شده است.

در الگوی XRD نوار آلیاژ $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_9$ که تا حدودی آمورف شده است حداقل دو عدد از پیک‌های محلول جامد غنی از کبالت با شبکه FCC شناسایی شد. علت تشکیل فاز مذکور در ساختار انجماد سریع یافته آلیاژ فوق درصد کمتر Si آن نسبت به آلیاژ $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_9$ و فاصله ترکیبی بیشتر آن نسبت به نقطه یوتکتیک، می‌باشد. این در حالی است که نوار آلیاژ $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{13}$ با ۴ درصد اتمی بیشتر بور کاملاً آمورف شده است.

الگوی XRD نوار آلیاژ $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_7\text{B}_{13}$ نشان می‌دهد که این آلیاژ نیز عمدتاً آمورف شده ولی مقدار کمی محلول جامد غنی از کبالت با شبکه FCC در آن متبلور شده است. نوار ذوب‌ریسی شده آلیاژهای $\text{Co}_{69}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{11}$ و $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_4\text{B}_{16}$ نیز کاملاً آمورف شده‌اند (الگوی XRD آنها ارائه نشده است).

جدول ۴. فازهای موجود در ساختار نوارهای ذوب‌ریسی شده و شمش‌های ریختگی

ترکیب شیمیایی آلیاژ	ریزساختار شمش ریختگی [۱۱]	آنالیز فازی شمش ریختگی [۱۱]	ساختار نوار ذوب‌ریسی شده
$\text{Co}_{85}\text{Fe}_5\text{B}_{10}$	هیپو یوتکتیک فاز دندریتی Co و مخلوط یوتکتیکی	Co(f.c.c.) , Co_2B $2 < x < 4$	بلوری شامل فازهای Co(f.c.c.) , Co_2B
$\text{Co}_{79}\text{Fe}_5\text{B}_{16}$	هیپو یوتکتیک فاز دندریتی کمتر و مخلوط یوتکتیکی بیشتر از $\text{Co}_{85}\text{Fe}_5\text{B}_{10}$	-----	عمدتاً آمورف حاوی فازهای: Co(f.c.c.) , CoFe
$\text{Co}_{73}\text{Fe}_5\text{B}_{22}$	هیپو یوتکتیک فاز دندریتی غنی از B و مخلوط یوتکتیکی	Co(h.c.p.) , Co_2B , Co_3B	عمدتاً آمورف حاوی فاز: Co_3B
$\text{Co}_{80}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}$	هیپو یوتکتیک فاز دندریتی Co و مخلوط یوتکتیکی به مقدار کم	Co(h.c.p.)	-----
$\text{Co}_{74}\text{Fe}_5\text{Si}_{21}$	هیپو یوتکتیک فاز دندریتی کمتر و مخلوط یوتکتیکی بیشتر از $\text{Co}_{80}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}$	-----	بلوری شامل فازهای: Co(f.c.c.) , Co_2Si
$\text{Co}_{68}\text{Fe}_5\text{Si}_{27}$	هیپو یوتکتیک فاز دندریتی غنی از Si و مخلوط یوتکتیکی	-----	بلوری شامل فازهای: Co(f.c.c.) , Co_2Si
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_5$	هیپو یوتکتیک فاز دندریتی Co و مقدار کمی مخلوط یوتکتیکی	Co(h.c.p.) , Co_2Si , Co_2B	بلوری شامل فازهای: Co(h.c.p.) , Co_2Si
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_9$	هیپو یوتکتیک فاز دندریتی کمتر و مخلوط یوتکتیکی بیشتر از $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_5$	Co(h.c.p.) , Co_2Si , Co_2B	آمورف
$\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{13}$	تقریباً یوتکتیک فاز دندریتی تشکیل نشده است	Co(h.c.p.) , Co_2Si , Co_2B	آمورف
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_4\text{B}_{16}$	-----	-----	آمورف
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_7\text{B}_{13}$	-----	-----	عمدتاً آمورف حاوی مقدار بسیار کمی فاز Co(f.c.c.)
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_9$	-----	-----	عمدتاً آمورف حاوی مقدار کمی فاز Co(f.c.c.)
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{13}$	-----	-----	آمورف
$\text{Co}_{69}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{11}$	-----	-----	آمورف

Si متغیر و نیز برحسب تغییرات مجموع Si و B به ترتیب در اشکال ۱۰ الی ۱۲ ارائه شده است. همان‌طور که در هر سه سری نمودار مشخص است، با افزایش مقدار عناصر شبه‌فلزی Si و B، نیروی وادارنده H_c همواره کاهش می‌یابد. علت این امر افزایش میزان آمورف شدن آلیاژ و لذا کاهش ناهمسانگردی مغناطیسی-بلوری و عیوب ساختاری نظیر مرزدانه، مرز بین‌فازی، رسوبات و غیره می‌باشد.

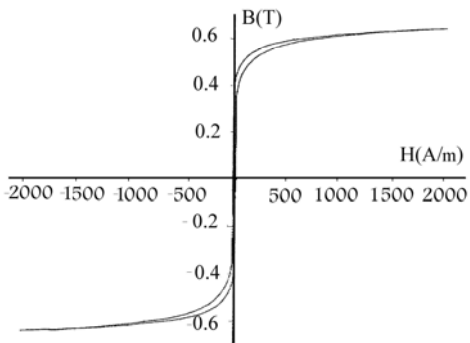
مقادیر پایین عناصر شبه‌فلزی و لذا بلوری بودن جزئی یا کامل ریزساختار نوارهای ذوب‌ریسی شده علت اصلی بالا بودن میزان H_c و شیب تند اولیه در هر سه نمودار مذکور می‌باشد. دلیل دیگر بالا بودن H_c می‌تواند تأثیر تغییر ترکیب شیمیایی و لذا عدم سازگاری بین مقدار عناصر شبه‌فلزی و نسبت Co/Fe بر λ_s باشد که به‌طور مستقیم روی H_c تأثیر می‌گذارد [۴].

مجموع عناصر شبه‌فلزی برای آمورف شدن کامل ریزساختار ۲۰ درصد اتمی می‌باشد [۷].

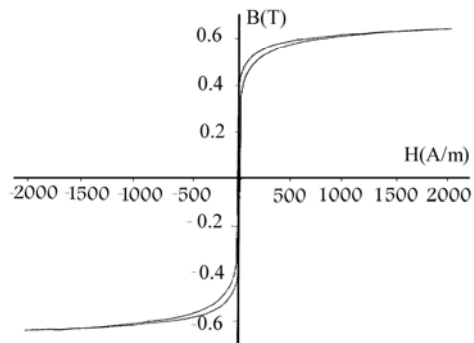
مقایسه نتایج XRD نوارهای ذوب‌ریسی شده چهار آلیاژ CoFeSiB که در همگی آنها مجموع عناصر شبه‌فلزی Si و B یکسان و برابر با ۲۰ درصد اتمی است نشان می‌دهد که با افزایش نسبت B به Si میزان فاز آمورف تشکیل شده در ساختار نوارهای انجماد سریع یافته در آلیاژهای فوق افزایش می‌یابد.

۳-۳. خواص مغناطیسی نوارهای ذوب‌ریسی شده

منحنی‌های پسماند مغناطیسی دو آلیاژ $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{B}_{22}$ و $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_4\text{B}_{16}$ بطور نمونه در شکل‌های ۸ و ۹ و نتایج خواص مغناطیسی کلیه آلیاژها بطور خلاصه در جدول ۵ ارائه شده است. تغییرات خواص مغناطیسی H_c ، B_s و B_r برحسب درصد عناصر شبه‌فلزی برای آلیاژهای CoFeSiB با Si ثابت و B متغیر، B ثابت



شکل ۹. حلقه پسماند مغناطیسی نوار آلیاژ $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_4\text{B}_{16}$



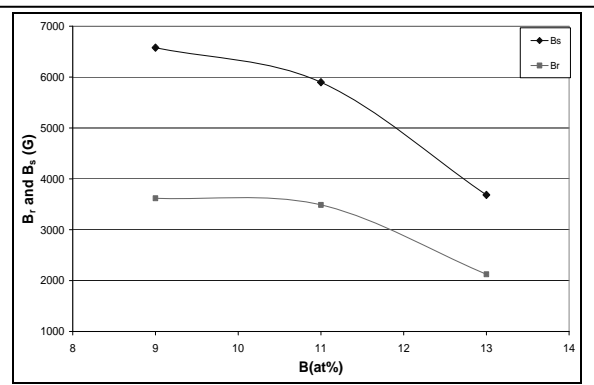
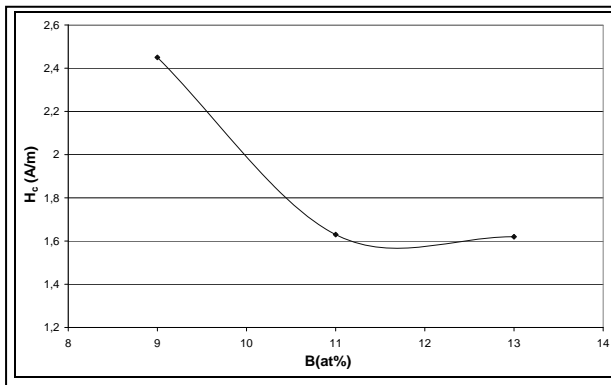
شکل ۸. حلقه پسماند مغناطیسی نوار آلیاژ $\text{Co}_{73}\text{Fe}_5\text{B}_{22}$

سه نمودار مذکور می‌باشد. دلیل دیگر بالا بودن H_c می‌تواند تأثیر تغییر ترکیب شیمیایی و لذا عدم سازگاری بین مقدار عناصر شبه فلزی و نسبت Co/Fe بر λ_s باشد که به‌طور مستقیم روی H_c تأثیر می‌گذارد [۴].

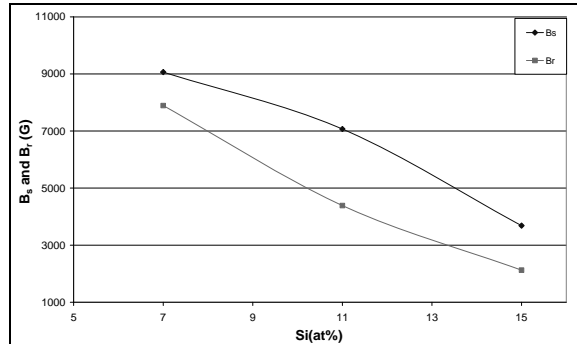
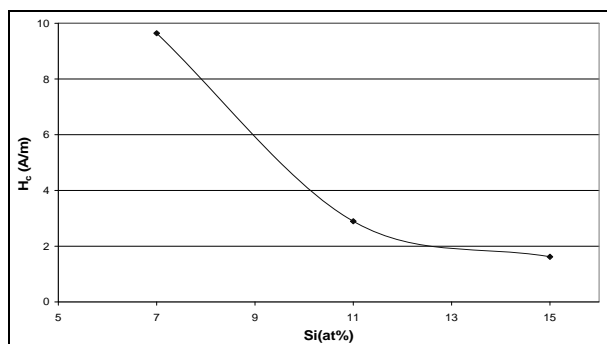
همان‌طور که نمودارهای مربوط به تغییرات B_s و B_r نشان می‌دهند، با افزایش Si ، B و یا مقدار مجموع این عناصر، هم القای اشباع B_s و هم القای پسماند B_r به صورت تقریباً خطی کاهش می‌یابند. این کاهش به دلیل کاهش گشتاور مغناطیسی کل ماده در اثر کم شدن درصد اتمی عناصر فرومغناطیس (آهن و کبالت) می‌باشد. از آنجا که مغناطش (القای) اشباع رابطه خطی با مقدار عناصر فرومغناطیسی دارد، لذا این روند تغییرات نیز خطی است.

جدول ۵. خواص مغناطیسی نوارهای ذوب‌ریسی شده

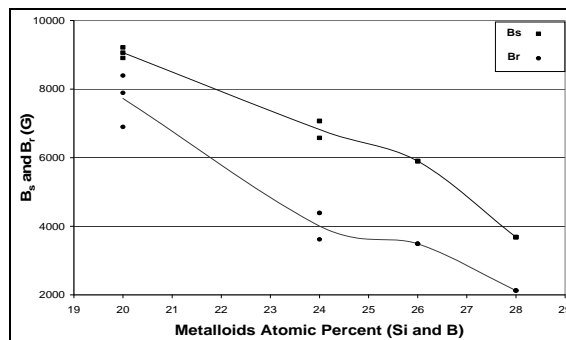
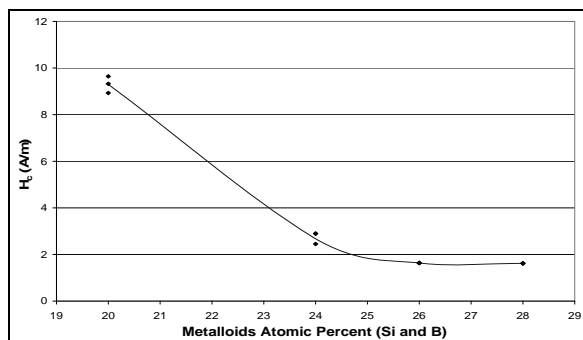
نسبت مربعی B_r/B_s	القای پسماند B_r (G)	القای اشباع B_s (G)	وادارندگی H_c (Am^{-1})	خواص مغناطیسی نمونه
۰/۷۳۶	۶۲۶۸	۸۵۱۶	۱۸/۷۶	$\text{Co}_{79}\text{Fe}_3\text{B}_{16}$
۰/۶۱۸۸	۳۹۸۹	۶۴۴۶	۱۱/۳۲	$\text{Co}_{73}\text{Fe}_5\text{B}_{22}$
۰/۵۵۰۲	۳۶۱۹	۶۵۷۸	۲/۴۵	$\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_9$
۰/۵۷۶۷	۲۱۲۵	۳۶۸۵	۱/۶۲۲	$\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{13}$
۰/۸۷۰۵	۷۸۹۱	۹۰۶۵	۹/۶۴۱	$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_7\text{B}_{13}$
۰/۷۷۴۴	۶۸۹۸	۸۹۰۸	۹/۳۲۴	$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_9$
۰/۵۹۱۵	۳۴۸۹	۵۸۹۹	۱/۶۳۴	$\text{Co}_{69}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{11}$
۰/۶۲۰۸	۴۳۸۹	۷۰۷۰	۲/۸۹۶	$\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{13}$
۰/۹۱۱	۸۳۹۷	۹۲۱۷	۸/۹۲۸	$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_4\text{B}_{16}$



شکل ۱۰. منحنی تغییرات H_c ، B_s و B_r بر حسب درصد اتمی بور در آلیاژهای $\text{Co}_{80-x}\text{Fe}_x\text{Si}_{15}\text{B}_x$



شکل ۱۱. منحنی تغییرات H_c ، B_s و B_r بر حسب درصد اتمی سیلیسیم در آلیاژهای $\text{Co}_{77-x}\text{Fe}_x\text{Si}_x\text{B}_{13}$



شکل ۱۲. منحنی تغییرات H_c , B_s و B_r بر حسب مجموع درصد اتمی سیلیسیم و بور در آلیاژهای CoFeSiB

۲- در آلیاژهای چهارتایی CoFeSiB برای حصول ساختار کاملاً آمورف طی فرایند ذوب‌ریسی بایستی مجموع دو عنصر Si و B نیز نسبت B/Si از یک حداقل مقداری بیشتر باشد.

۳- فرآیند انجماد سریع مانع تحول آلوتروپیک $Co(fcc) \rightarrow Co(hcp)$ در آلیاژهای حاوی فاز بلوری Co می‌شود ضمن اینکه ممکن است باعث تشکیل فازهای غیر تعادلی دیگری هم بشود.

۴- عنصر B به دلیل اندازه اتمی کوچکتر از Si و اختلاف بیشتر با Fe و Co تاثیر بیشتری در آمورف کردن ساختار دارد و کمتر از Si سبب کاهش مغناطش اشباع می‌شود.

۵- افزایش مقدار عناصر Si و B بدلیل افزایش میزان آمورف شدن آلیاژ سبب کاهش H_c می‌شود.

۶- افزایش درصد اتمی عناصر شبه‌فلزی موجب کاهش مغناطش اشباع و پسماند آلیاژهای CoFeSiB می‌شود.

مراجع

- [1] Wen, M., Zhang, M., Wu, J., Li, L., Qi, H., Cao, S., Zhang, T., "Soft Magnetic Co-Fe-B-P and Co-Fe-V-B-P Amorphous Alloy Nano-Particles Prepared by Aqueous Chemical Reduction", Journal of Alloys and Compounds, No. 417, 2006, PP. 245-249.
- [2] O'handley, R.C., "Modern Magnetic Materials", John Wiley & Sons Inc., USA, 2000.
- [3] Herzer, G., "Amorphous and Nanocrystalline Soft Magnets", Nato ASI Series E: Applied Sciences, Vol. 338, 1996, PP. 710-730.
- [4] Kohmoto, O., Ohya, K., Yamaguchi, N., Fujishima, H., Ojima, T., "Magnetic Properties of Zero Magnetostrictive Amorphous Fe-Co-Si-B Alloys", Journal of Applied Physics, 50(7), 1979, PP. 5054-5056.
- [5] Inomata, K., Hasegawa, M., Haya, M., Sawa, T., "Amorphous Alloy for Magnetic Core Material", United States Patent No. 4,473,417, 1984.
- [6] Hilzinger, H.R., "Amorphous Low-Retentively Alloy", United States Patent, No. 5,200,002, 1993.

علاوه بر مقدار مجموع Si و B، نسبت این دو عنصر نیز در آمورف شدن ساختار و خواص مغناطیسی نوار ذوب‌ریسی شده مؤثر است. در جدول ۶ تاثیر نسبت بور به سیلیسیم بر القای اشباع، القای پسماند و نیروی وادارندگی ۴ آلیاژ CoFeSiB که همگی دارای مقدار مجموع ۲۰ درصد اتمی Si و B ولی با نسبت‌های متفاوت می‌باشند آورده شده است. با افزایش نسبت بور به سیلیسیم و لذا افزایش میزان فاز آمورف در ساختار نوارهای ذوب‌ریسی شده ناهمسانگردی مغناطیسی - بلوری و عوامل قفل کننده دیواره حوزه‌های مغناطیسی کاهش یافته و در نتیجه نیروی وادارندگی نیز کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، از آنجاکه بور کمتر از سیلیسیم سبب کاهش مغناطش اشباع می‌گردد [۱۵]، با افزایش نسبت B/Si در آلیاژهایی با مقدار مجموع عناصر شبه‌فلزی برابر، هم القای اشباع و هم القای پسماند افزایش می‌یابد. این مساله یکی به این دلیل است که کوچکتر بودن اتم B نسبت به Si سبب همسایه شدن این عنصر با تعداد اتم‌های کمتری از عناصر فرومغناطیس گشته و گشتاور مغناطیسی تعداد اتم‌های کمتری را کاهش می‌دهد و همچنین هیبرید شدن ضعیف‌تر لایه ظرفیت بور با اربیتال‌های d عناصر فرومغناطیسی باعث می‌شود که تاثیر منفی کمتری روی مغناطش آنها بگذارد [۱۵و۲].

جدول ۶. تاثیر نسبت B/Si بر خواص مغناطیسی آلیاژهای

ذوب‌ریسی شده حاوی ۲۰ درصد اتمی مجموع Si و B

نام آلیاژ	نسبت B/Si	H_c (A/m)	B_s (G)	B_r (G)
Co ₇₅ Fe ₅ Si ₁₅ B ₅	۰/۳۳	-----	-----	-----
Co ₇₅ Fe ₅ Si ₁₁ B ₉	۰/۸۲	۹/۳۲	۸۹۰۸	۶۸۹۸
Co ₇₅ Fe ₅ Si ₇ B ₁₃	۱/۸۶	۹/۶۴	۹۰۶۵	۷۸۹۱
Co ₇₅ Fe ₅ Si ₄ B ₁₆	۴	۸/۹	۹۲۱۷	۸۳۹۷

۴. نتیجه گیری

۱- در نوارهای ذوب‌ریسی شده آلیاژهای غیر یونکتیکی CoFeSi و CoFeB افزودن عنصر Si یا B به‌تنهایی باعث تشکیل ساختار کاملاً آمورف نمی‌شود.

- [7] Sawa, T., Yagi, M., "Very Thin Soft Magnetic Alloy Strips and Magnetic Core and Electromagnetic Apparatus Made There From", United States Patent, No. 5,096,513, 1992, PP. 942-944.
- [8] Sawa, T., Hashimoto, S., Inomata, K., "High Permeability Amorphous Magnetic Materials", United States Patent No. 4,859,256, 1989.
- [9] Jakubovics, J.P., "Magnetism and Magnetic Materials", Institute of metals, London, 1987.
- [10] Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J., "Material Science and Technology", Vol. 3B, VCH Publication, 1991.
- [11] Molla, J., Jazayeri, A., Rezayi, G.M.R., Pourabdoli, M., "Structural Characterization of CoFeSiB Magnetic Alloys", submitted to International Journal of Cast Metals Research, 1998.
- [12] ASM Handbook, "Alloy Phase Diagrams", ASM International, 10th ed., Vol. 3, 1997, PP. 761-781.
- [13] Kim, C.K., Lee, I.H., Chung, Y.C., O'handley, R.C., "Design of Amorphous Magnetic Materials for High Frequency Sensors Based Upon Perm Alloy Characteristics", Materials Science and Engineering B, Issue B97, 2000, PP. 211-216.
- [14] Ramanan, V.R.V., "Cobalt Rich Manganese Containing Near-zero Magnetostrictive Metallic Glasses Having High Saturation Induction", United States Patent, No. 4, 439, 253, 1984.
- [15] O'handley, R.C., Mendelson, L.I., Nesbitt, E.A., "New Non-Magnetostrictive Metallic Glass", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. MAG-12, No. 6, 1976, PP. 942-944.