

## ایجاد نانوپوشش عایق روی فویل های نانو کریستالین پایه آهن FINEMET

سیما میرزایی\*، علی جزایری قره باغ و علیرضا عبدالمهی

گروه پژوهشی متالورژی، پژوهشکده توسعه تکنولوژی سازمان جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۶/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۸/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۹/۱۲

### چکیده

در این پژوهش، فویل های نازک FINEMET با ضخامت  $21 \mu\text{m}$  و پهنای  $5 \text{mm}$  با استفاده از فناوری انجماد سریع به روش ریخته‌ریسی تولید شد. پس از تایید آمورف بودن ساختار فویل های انجماد سریع یافته توسط پراش اشعه X (XRD) و تعیین دمای کریستالیزاسیون توسط کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC)، فویل های آمورف به منظور انجام فرآیند نانو کریستالیزاسیون و ایجاد پوشش عایق بطور همزمان، به مدت زمان  $60$  دقیقه تحت عملیات حرارتی آیل در محیط شامل مخلوطی از بخار آب و هوا قرار گرفتند. ساختار فویل های نانو کریستالین حاصله توسط پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. ضخامت و ترکیب شیمیایی پوشش عایق تشکیل شده بر سطح فویل های نانو کریستالین نیز توسط FE-SEM، GI-XRD و FTIR بررسی شد. بررسی های انجام شده مشخص ساخت که ضخامت پوشش در سطوح تبریدی و آزاد به ترتیب برابر با  $65$  و  $145 \text{nm}$  بوده و پوشش متشکل از اکسیدهای آهن، سیلیسیم، بور و نیویم می باشد. بررسی خواص مغناطیسی هسته های تولید شده توسط دستگاه پسماندنگار (Hysteresisgraph) نشان داد که خواص نرم مغناطیسی فویل های نانو کریستالین پوشش داده شده بهبود قابل ملاحظه ای نسبت به فویل های آمورف اولیه داشته است. به عبارت دیگر، انجام فرآیند همزمان نانو کریستالیزاسیون و عایق کاری، منجر به کاهش نیروی پسماندزدا و افزایش قابل ملاحظه القای اشباع، نفوذپذیری اولیه و نفوذپذیری ماکزیمم شده است.

**واژه های کلیدی:** فرآیند ریخته‌ریسی، فویل نانو کریستالین FINEMET، پوشش عایق.

### ۱- مقدمه

بسیار مورد توجه قرار گرفتند. ترکیب آهنربایش بالا و ضریب تغییر بعد مغناطیسی پایین در این آلیاژها، یک مزیت برجسته در زمینه آلیاژهای نرم مغناطیس محسوب شده و علی‌رغم تشکیل کریستالیت‌ها، ناهمسانگردی مغناطیبولوری و نیروی پسماندزدا مغناطیسی این آلیاژها پایین می باشد. ثابت شده است که دستیابی به این خواص تنها زمانی امکان پذیر می باشد که ابعاد دانه‌ها به کمتر از  $15 \text{nm}$  کاهش

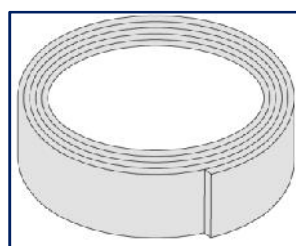
مواد نرم مغناطیس نانو ساختار پایه آهن Fe-Si-B-Nb-Cu برای اولین بار در سال ۱۹۸۸ میلادی توسط Yoshizawa و همکارانش معرفی و تحت عنوان تجاری FINEMET نامگذاری شد. این آلیاژها به دلیل ریزساختار نانو کامپوزیتی (کریستالیت های Fe-Si توزیع شده در یک زمینه آمورف)

\* **عهده‌دار مکاتبات:** سیما میرزایی

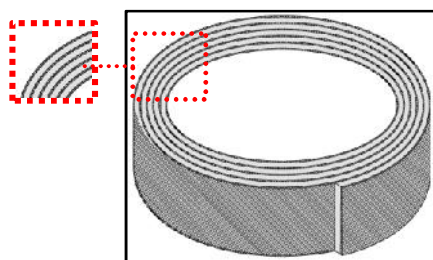
**نشانی:** تهران، پژوهشکده توسعه تکنولوژی سازمان جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، گروه پژوهشی متالورژی

**تلفن:** ۰۲۱-۶۶۰۷۵۲۰۵، **دورنگار:** ۰۲۱-۶۶۰۷۵۲۰۰، **پست الکترونیکی:** s\_mirzaei@yahoo.com

جریان‌های گردابی تلفات توان بزرگی خواهد داشت [۷]. انتخاب جنس پوشش عایق برای مواد مغناطیسی مختلف، بر اساس معیارهای معینی از جمله حداقل اختلاف بین ضرایب انبساط حرارتی فلز و عایق انجام می‌شود. اختلاف ضرایب انبساط حرارتی، بطور قابل ملاحظه‌ای کارایی مغناطیسی هسته را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۶]. روش‌های متعددی برای پوشش‌دهی فویل‌ها توسعه یافته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که مناسب‌ترین روشی که اخیراً برای دستیابی به پوشش‌های یکنواخت با ضخامت مناسب و قابل کنترل مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش اکسیداسیون در معرض بخار آب-اکسیژن می‌باشد [۸]. این روش شامل قرار دادن هسته در معرض بخار آب در حضور هوا (تقریباً ۲۰٪ اکسیژن) در دماهای بالا می‌باشد. بخار آب و هوا به داخل هسته نفوذ کرده و با سطوح حرارت دیده نوار برخورد کرده و منجر به اکسیداسیون سریع سطح نوار فلزی و تشکیل یک لایه یا پوشش اکسید فلزی نازک روی سطح نوار فلزی می‌شود (شکل ۱). بخار آب و حرارت‌دهی، نرخ انتقال الکترون از عناصر فلزی نوار آلیاژی به اکسیژن را در طی واکنش‌ها به منظور تشکیل اکسیدهای آهن تسریع می‌کند [۷].



(الف)



(ب)

شکل ۱: تصویر شمایی هسته پیچیده شده از فویل‌های فلزی (الف) قبل از عملیات حرارتی و (ب) بعد از عملیات حرارتی.

شده و جفت‌شدگی تبادل‌اتی (Exchange Coupling) کافی بین دانه‌ها که توسط مدل ناهمسانگردی تصادفی توصیف می‌شود، وجود داشته باشد [۱]. بر اساس این مدل، نیروی پسماندزدا مغناطیسی،  $H_C$ ، در آلیاژهای نرم مغناطیسی نانو کریستالین متناسب با توان ششم اندازه دانه ( $D^6$ ) بوده و از این رو کاهش اندازه دانه، منجر به کاهش  $H_C$  و در نتیجه بهبود خواص نرم مغناطیسی می‌گردد [۲]. از سوی دیگر، تشکیل ساختار فوق ریزدانه متشکل از دانه‌های Fe-Si ( $15-10$  nm) پراکنده شده در زمینه آمورف، منجر به کاهش قابل ملاحظه تغییر بعد مغناطیسی اشباع (Saturation Magnetostriction) ( $\lambda_S$ ) (به دلیل خنثی شدن اثر تغییر بعد مغناطیسی منفی فاز Fe-Si توسط تغییر بعد مغناطیسی مثبت فاز آمورف) و در نتیجه تسهیل آهنربایش آسان و دستیابی به نفوذپذیری‌های مغناطیسی بالاتر می‌گردد [۳، ۴]. فرآیند تولید این آلیاژها شامل دو مرحله اصلی تولید نوار-فویل آمورف با استفاده از تکنیک انجماد سریع به روش مذاب‌ریسی و عملیات حرارتی نانو کریستالیزاسیون نوارها-فویل‌های آمورف می‌باشد [۲]. در واقع ساختار نانو کریستالین در آلیاژهای FINEMET توسط آئیل نوارها-فویل‌های انجماد سریع یافته در دماهای  $497-597$  °C حاصل می‌شود [۵]. این آلیاژها به جهت دارا بودن خواص نرم مغناطیسی عالی، کاربردهای وسیعی در صنایع و تجهیزات الکترومغناطیسی مختلف از جمله هسته ترانسفورماتورها، حسگرها، چوک‌ها و غیره پیدا کرده‌اند. استفاده از این مواد استراتژیک در هسته ترانسفورماتورها موجب کاهش حدود ۷۰٪ تلفات هسته در مقایسه با فولادهای سیلیسی می‌گردد.

این هسته‌ها با چینش ورقه ورقه‌ای یا حلقوی شکل چندین لایه نوار-فویل نانو کریستالین روی هم ساخته شده و برای جلوگیری از اتصال الکتریکی بین لایه‌ها و کاهش تلفات جریان گردابی، عایق کاری می‌شوند [۶]. بدون چنین عایق کاری، در فرکانس‌های بالا هسته مغناطیسی خواص الکتریکی مشابه یک بلوک فلزی بزرگ داشته و به دلیل

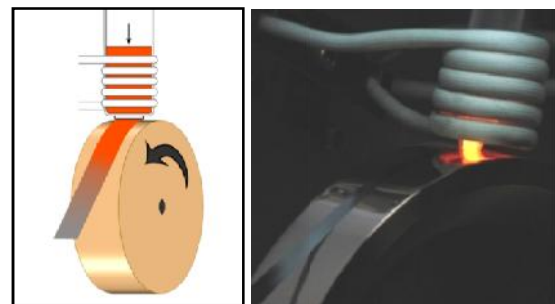
شد. جهت تعیین دمای آنیل از دستگاه کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC: Differential Scanning Calorimetry) مدل Metler StarSW10 در نرخ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  استفاده گردید. فویل‌های انجامد سریع یافته به صورت حلقه‌های دایره‌ای شکل به قطر داخلی حدود  $15\text{ mm}$  و قطر خارجی حدود  $20\text{ mm}$  پیچیده شده و تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. طرح شمایی تجهیزات مورد استفاده برای عملیات حرارتی و تصویر فویل پیچیده شده به صورت حلقه در شکل ۳ نشان داده شده است. جهت ایجاد اتمسفر هوا همراه با بخار آب در کوره، هوا به همراه رطوبت ایجاد شده بوسیله محلول اشباع نمک  $\text{K}_2\text{SO}_4$  با فشار و دبی مشخص وارد کوره تیوبی گردید. جهت کنترل درصد رطوبت ورودی به کوره از یک دستگاه رطوبت‌سنج استفاده شد. دبی هوای ورودی به محفظه کوره نیز توسط روماتر کنترل گردید. عملیات حرارتی در دمای  $540^{\circ}\text{C}$  به مدت  $60\text{ min}$  انجام شد. جدول ۱ شرایط آنیل فویل‌های حلقوی در دمای  $540^{\circ}\text{C}$  تحت اتمسفر هوا و بخار آب را نشان می‌دهد.

به منظور بررسی ساختار فویل‌های عملیات حرارتی شده و تعیین اندازه فازهای تشکیل شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. آماده‌سازی نمونه‌های TEM به روش FIB (Focused Ion Beam) انجام گرفت. ضخامت پوشش تشکیل شده بر فویل‌های نانو کریستالین، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN ساخت کشور چک مورد بررسی قرار گرفت. جهت شناسایی فازی پوشش عایق تشکیل شده، از روش‌های طیف‌سنجی پراکندگی انرژی EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)، GI-XRD (Grazing Incidence XRD) تحت زاویه  $1^{\circ}$  درجه و طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) با زاویه  $80^{\circ}$  درجه استفاده گردید. آنالیز EDS توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، آزمون GI-XRD توسط یک دستگاه XRD مدل X'pert

در این پژوهش فویل‌های نانو کریستالین FINEMET به روش ریخته ریزی (PFC: Planar Flow Casting) تولید شده و ایجاد نانوپوشش اکسیدی بر این فویل‌ها برای اولین بار در داخل کشور مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تاثیر نانوپوشش ایجاد شده بر خواص نرم مغناطیسی این فویل‌ها نیز بررسی شده است.

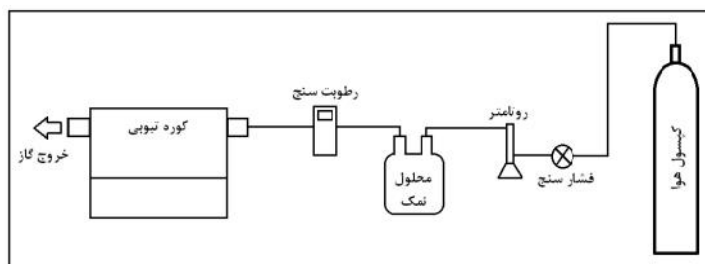
## ۲- فعالیت‌های تجربی

آلیاژ پایه آهنی FINEMET با ترکیب شیمیایی  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  به روش ذوب القایی تحت اتمسفر آرگون تهیه شده و فویل‌های آمورف با ضخامت و پهنای به ترتیب  $21\ \mu\text{m}$  و  $5\text{ mm}$  به روش ریخته‌ریزی تحت اتمسفر ازت (شکل ۲) تولید شدند. در این فرآیند از نازل نیتريد بور با شکاف مستطیل شکل استفاده شد و سرعت خطی دیسک، فشار تزریق مذاب و فاصله کف نازل تا سطح دیسک مبرد به ترتیب برابر  $25\text{ m/s}$ ،  $700\text{ mbar}$  و  $0.18\text{ mm}$  تنظیم گردید.



شکل ۲: طرح شمایی و تصویر فرآیند ریخته‌ریزی [۹].

جهت بررسی آمورف بودن ریزساختار فویل‌های انجامد سریع یافته، از روش پراش اشعه ایکس با اشعه  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54186\text{ \AA}$ ) و برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی از یک دستگاه پسماند نگار مدل MATS-2010S در حالت استاتیک استفاده شد. به منظور ایجاد ساختار نانو کریستالین و اعمال پوشش عایق روی فویل‌های آمورف تولید شده بطور همزمان، از فرآیند آنیل تحت اتمسفر بخار آب و هوا استفاده



شکل ۳: طرح شمایی سیستم عملیات حرارتی مورد استفاده و تصویر فویل آمورف پیچیده شده برای عملیات حرارتی و پوشش دهی.

جدول ۱: شرایط عملیات حرارتی نوارهای آمورف در دمای ۵۴۰ °C تحت اتمسفر هوا و بخار آب.

کد نمونه	زمان آنبیل (min)	فشار گاز (bar)	دبی گاز (cc/min)	دمای محلول (°C)	درصد رطوبت
F21	۶۰	۰/۱	۱۵	۲۴	۸۳



شکل ۴: فویل انجماد سریع یافته تولید شده به روش ریخته‌ریسی که به شکل حلقوی پیچیده شده است.

### ۳- نتایج و بحث

پس از انجام تعداد زیادی آزمایش ریخته‌ریسی تحت شرایط مختلف، پارامترهای بهینه فرآیند تعیین و فویل انجماد سریع یافته با کیفیت ظاهری مطلوب تولید شد. به منظور بررسی تاثیر ترکیبی پارامترهای فرایند ریخته‌ریسی بر ضخامت فویل، فیدلر و همکارانش رابطه زیر را ارائه داده‌اند [۱۰]:

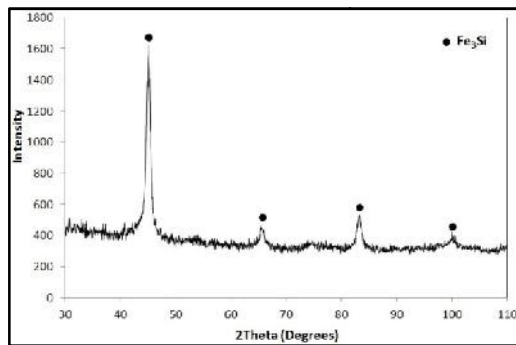
$$Z = \frac{2}{3} \left( \frac{G}{B} \right)^{1/4} \frac{B}{V_f} \left( \frac{2P}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1)$$

الگوی پراش اشعه X سطوح آزاد و تبریدی (در تماس با دیسک) فویل انجماد سریع یافته در شکل ۵ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌گردد، الگوی XRD هر دو سطح فویل فاقد هر گونه پیک تیز بوده و تنها دارای یک پیک پهن در  $\theta \approx 45^\circ$  می‌باشد که این موضوع نشان دهنده آمورف بودن ساختار فویل تولید شده است.

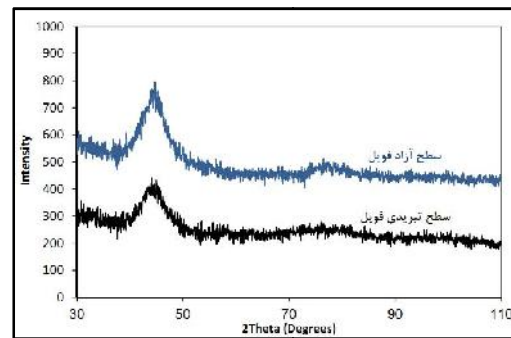
شکل ۶ منحنی آنالیز حرارتی روبشی تفاضلی (DSC) فویل‌های ریخته‌ریسی شده را که تا دمای حدود  $720^\circ\text{C}$  تحت نرخ گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  حرارت داده شده است، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار DSC مشخص می‌گردد که فویل‌های ریخته‌ریسی شده در طی مرحله حرارت‌دهی دارای دو پیک گرمازا در محدوده دمایی  $500^\circ\text{C}$  تا  $700^\circ\text{C}$  می‌باشد که این موضوع نشان دهنده تبدیل ساختار فویل از

در این رابطه Z ضخامت فویل، G فاصله نازل تا دیسک، B پهنای شکاف نازل،  $V_f$  سرعت خطی دیسک، P فشار تزریق مذاب و  $\rho$  چگالی مذاب می‌باشد [۱۰]. با قرار دادن مقادیر پارامترهای فرآیند مورد استفاده برای تولید فویل در رابطه فیدلر، ضخامت فویل  $24/3 \mu\text{m}$  به دست می‌آید که در تطابق خوبی با ضخامت اندازه‌گیری شده ( $21/4 \mu\text{m}$ ) قرار دارد.

تصویر فویل انجماد سریع یافته در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود فویل‌های تولید شده دارای انعطاف پذیری بالایی بوده و با وجود تا کردن بخشی از آن (دایره نشان داده شده)، گسستگی در آن اتفاق نیفتاده است.



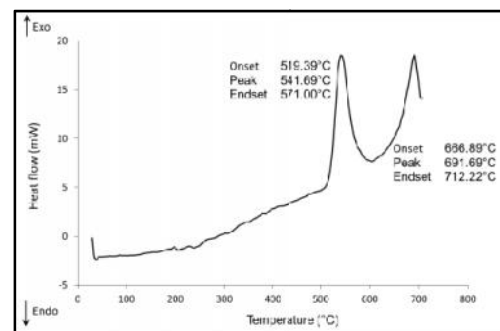
شکل ۷: طیف پراش اشعه X فویل آنیل شده در دمای ۵۴۰ °C تحت اتمسفر بخار آب همراه با هوا به مدت ۶۰ دقیقه.



شکل ۵: الگوهای پراش اشعه X فویل تولید شده به روش ریخته‌ریسی.

فویل آنیل شده ۱۱/۵ nm به دست آمد. از آنجائیکه در آلیاژهای نانو کریستالین FINEMET، اندازه دانه فاز  $Fe_3Si$  از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. جهت محاسبه دقیق‌تر اندازه فازهای نانو کریستالین، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. بدین منظور فویل آنیل شده به روش FIB آماده‌سازی شده و ساختار آن توسط TEM مورد بررسی قرار گرفت. تعدادی از تصاویر بدست آمده در بزرگنمایی‌های مختلف به همراه الگوی پراش ناحیه محدود (SAED) نمونه نانو کریستالین در شکل ۸ ارائه شده است. از آنجائیکه قطر اشعه الکترونی TEM مورد استفاده به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگ‌تر از اندازه ذرات نانو بوده است، لذا الگوی پراش ایجاد شده ناشی از دانه با جهت گیری مختلف می‌باشد و بنابراین به شکل حلقوی ظاهر می‌شود [۱۱].

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، الگوی پراش ناحیه محدود، تشکیل فاز  $Fe_3Si$  کریستالین احاطه شده در زمینه آمورف را تایید می‌کند. به علاوه، اندازه دانه به دست آمده از تصاویر TEM در تطابق خوبی با رابطه شرر قرار دارد. در آلیاژهای نانو کریستالین FINEMET دستیابی به اندازه دانه در محدوده ۱۵-۱۰ nm از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این آلیاژها هنگامی که اندازه دانه در محدوده ۱۵-۱۰ nm قرار گیرد، بردارهای مغناطش از جهات آسان به طور تصادفی جهت گیری شده دانه‌های منفرد تبعیت نکرده و توسط برهمکنش تبادلی وادار



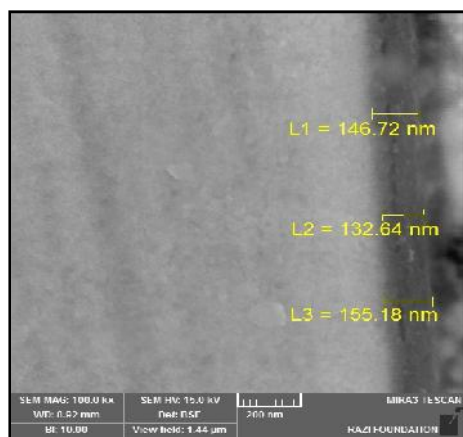
شکل ۶: منحنی DSC فویل‌های ریخته‌ریسی شده در نرخ حرارت‌دهی ۱۰ °C/min.

حالت آمورف به کریستالی است. با استفاده از این منحنی، دمای عملیات حرارتی همزمان نانو تبلور و پوشش‌دهی فویل‌ها نیز ۵۴۰ °C انتخاب شد.

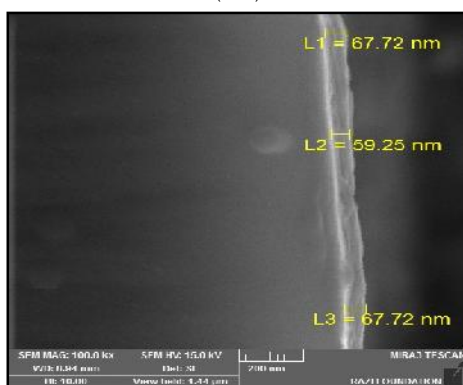
طیف پراش اشعه X فویل آنیل شده در دمای ۵۴۰ °C تحت اتمسفر بخار آب همراه با هوا به مدت ۶۰ دقیقه در شکل ۷ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عملیات حرارتی در دمای ۵۴۰ °C (محدوده دمایی کریستالیزاسیون اولیه)، منجر به تشکیل فاز فرومغناطیسی  $Fe_3Si$  در زمینه آمورف می‌شود. مکانیزم تشکیل ساختار نانو کریستالین در آلیاژهای FINEMET بدین صورت تشریح شده است که در مراحل اولیه کریستالیزاسیون، خوشه‌های غنی از مس در ابعاد چندین نانومتر تشکیل شده و فاز Fe-Si روی خوشه‌های اولیه Cu، جوانه‌زنی می‌کند. سپس نانو کریستال‌های Fe-Si رشد کرده و Nb و B به فاز آمورف بین دانه‌ای رانده می‌شوند [۲].

با استفاده از رابطه Scherrer، اندازه دانه فاز  $Fe_3Si$  برای

فویل‌ها توسط چسب نقره مایع پوشش داده شدند. این پوشش، لایه اکسید سطحی را در حین سمباده و پولیش کردن حفاظت کرده و کنتراست نوری بهتری را بین اکسید و مانت فراهم می‌کند. تصویر سطح مقطع عرضی فویل آنیل (پوشش‌دهی) شده در شکل ۹ نشان داده شده است.

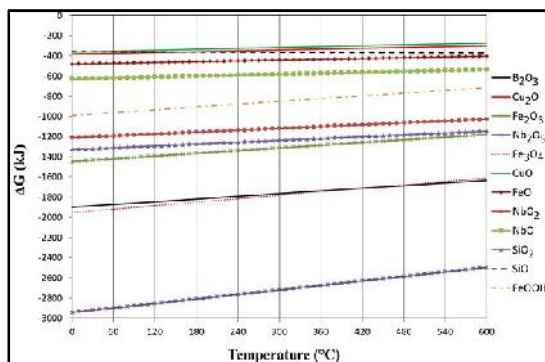


(الف)

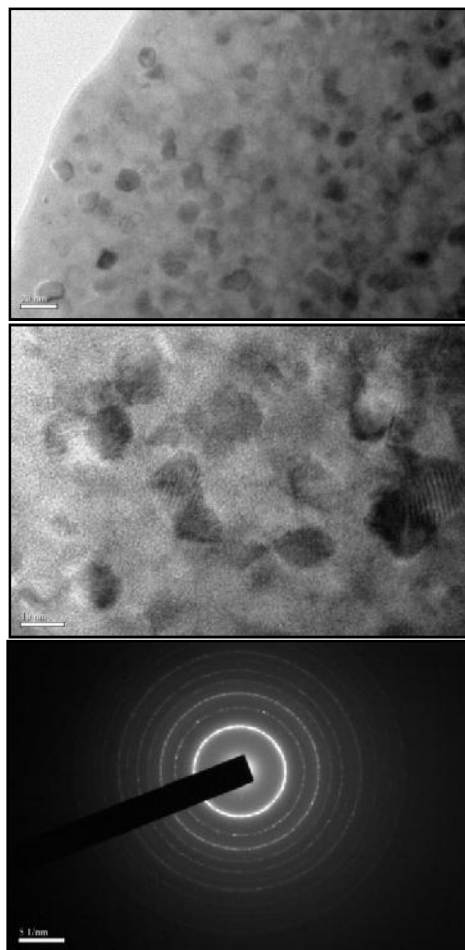


(ب)

شکل ۹: تصاویر FE-SEM از سطح مقطع عرضی فویل آنیل و پوشش داده شده به مدت ۶۰ دقیقه.



شکل ۱۰: انرژی آزاد گیبس واکنش‌های اکسیداسیون آهن، مس، بور، سیلیسیم و نیوبیم در فشار استاندارد ۱ atm [۱۳].



شکل ۸: تصاویر TEM به همراه الگوی پراش ناحیه محدود (SAED) نمونه آنیل شده.

می‌شوند که بطور موازی قرار گرفته و در نتیجه میزان ناهمسانگردی موثر به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. ولی در مواد دانه درشت که مغناطش از جهات آسان به طور اتفاقی جهت گیری شده دانه‌های منفرد تبعیت می‌کند، فرآیند مغناطش به وسیله ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری دانه‌ها کنترل می‌شود. در واقع در این محدوده از اندازه دانه، ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری تا چند  $J/m^3$  یعنی به قدر کافی کوچک برای دستیابی به خواص مغناطیسی نرم عالی کاهش می‌یابد [۱۲].

جهت اندازه گیری ضخامت پوشش تشکیل شده بر سطح فویل‌های نانو کریستالین، مقطع عرضی فویل‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفت. قبل از مانت کردن فویل‌ها،

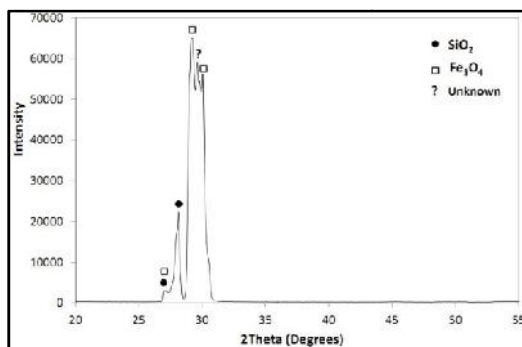
همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، ضخامت پوشش در سطح تیریدی به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از سطح آزاد می‌باشد. این امر را می‌توان به میزان آمورف بودن بیشتر سطح تیریدی در مقایسه با سطح آزاد نسبت داد. به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی پوشش، ابتدا با استفاده از نرم‌افزار HSC Chemistry نسخه 6.0 ساخت شرکت Outokumpu Research و بر اساس قوانین ترمودینامیکی، امکان تشکیل اکسید هر یک از عناصر موجود در آلیاژ زمینه و حضور آن به عنوان محصول نهایی در پوشش ایجاد شده روی سطح، مورد بحث قرار گرفت. در شکل ۱۰ نمودار انرژی آزاد گیبس واکنش‌های اکسیداسیون هر یک از عناصر موجود در آلیاژ زمینه در فشار ۱ atm و در گستره دمایی صفر تا ۶۰۰ °C (گستره دمایی عملیات حرارتی آلیاژ FINEMET) با استفاده از نرم‌افزار HSC Chemistry رسم شده است. به منظور دستیابی به یک نتیجه قابل اطمینان، تمامی احتمالات موجود در مورد واکنش‌های اکسیداسیون در این بررسی لحاظ گردیده‌اند. به عبارت دیگر، به جز عنصر بور (B) که یک ترکیب اکسیدی پایدار دارد، سایر عناصر موجود در آلیاژ زمینه (شامل آهن، مس، سیلیسیم و نیوبوم) بیش از یک ترکیب اکسیدی پایدار دارند که انرژی آزاد تشکیل این اکسیدها توسط نرم‌افزار محاسبه گردیده و تغییرات آن بر حسب دما در شکل ۱۰ رسم شده است. بر اساس قوانین ترمودینامیکی، هر چه انرژی آزاد گیبس یک ترکیب کمتر (منفی‌تر) باشد، احتمال تشکیل آن ترکیب بیشتر خواهد بود. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشخص است انرژی آزاد تشکیل Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در دمای عملیات حرارتی (۵۴۰ °C) کمترین مقدار است ( $\Delta G_{540} = -2540$  kJ/mol) بنابراین احتمال تشکیل Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در این دما و حضور آن در لایه اکسید سطحی بسیار زیاد است. پس از Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>، به ترتیب اکسید آهن (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (II,III) با  $\Delta G_{540} = -1659$  kJ/mol، اکسید بور (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) با  $\Delta G_{540} = -1644$  kJ/mol، اکسید آهن III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) با  $\Delta G_{540} = -1205$  kJ/mol و اکسید سیلیسیم (SiO<sub>2</sub>) با  $\Delta G_{540} = -1162$  kJ/mol بیشترین احتمال را برای تشکیل حضور در لایه اکسیدی دارا می‌باشند. سایر ترکیبات اکسیدی شامل NbO، NbO<sub>2</sub>، FeO، Cu<sub>2</sub>O و CuO به دلیل داشتن انرژی آزاد تشکیل نسبتاً زیاد (در دمای ۵۴۰ °C) یا تشکیل نمی‌شوند و یا مقدار آنها در لایه اکسید سطحی بسیار اندک خواهد بود. بنابراین لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح نوارهای عملیات حرارتی شده در دمای ۵۴۰ °C احتمالاً ترکیبی از Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و SiO<sub>2</sub> خواهد بود که این مسئله توسط آنالیزهای EDS، FTIR و Grazing Incidence XRD (GI-XRD) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز EDS سطح آزاد فویل آئیل و پوشش داده شده به مدت زمان ۶۰ دقیقه و فویل بدون پوشش (فویل آئیل شده تحت خلا) در جدول ۲ ارائه شده است. لازم بذکر است که به دلیل عدم امکان شناسایی بور در دستگاه FE-SEM، مقادیر درصد اتمی و وزنی B در این جدول نشان داده نشده است.

جدول ۲: آنالیز EDS سطوح آزاد فویل نانوکریستالین پوشش داده شده و فویل نانوکریستالین بدون پوشش (آئیل شده تحت خلا).

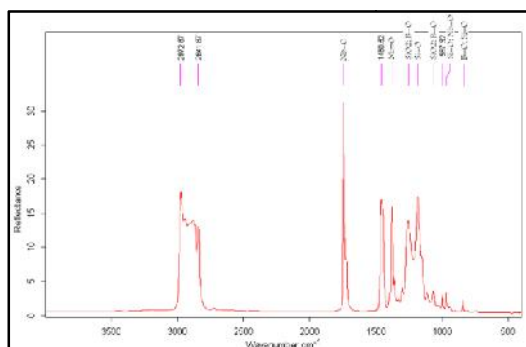
عنصر	درصد اتمی		درصد وزنی	
	پوشش بدون پوشش	پوشش داده شده	بدون پوشش	پوشش داده شده
O	۱۱/۰۸	۴۲/۴۶	۳/۶۱	۱۸/۱۲
Si	۱۳/۰۰	۸/۱۸	۷/۴۳	۶/۱۳
Fe	۷۱/۷۶	۴۶/۷۲	۸۱/۵۵	۶۹/۶۱
Cu	۰/۷۷	۰/۵۵	۰/۹۹	۰/۹۳
Nb	۳/۴۰	۲/۱۰	۶/۴۲	۵/۲۲

جدول ۳: خواص مغناطیسی فویل‌های آمورف و نانو کریستالین پوشش داده شده FINEMET.

نمونه	نیروی پسماندزدا $H_c$ ( $A m^{-1}$ )	القای اشباع $B_s$ (mT)	القای پسماند $B_r$ (mT)	تلفات هسته ( $J m^{-3}$ )	نفوذپذیری اولیه $\mu_{r(i)}$	نفوذپذیری ماکزیم $\mu_{r(m)}$
آمورف	۳/۰۴	۷۹۲	۶۰۹/۵	۱۶/۳۷	۲۰۲۵	۹۰۷۹۸
F-21	۲/۹۷	۱۲۱۹	۷۱۴	۲۰/۴۷	۱۷۶۱۰	۱۳۱۴۶۲



شکل ۱۲: طیف پراش GI-XRD از سطح آزاد فویل F-21.



شکل ۱۳: آنالیز FTIR از سطح آزاد فویل F-21.

کننده حضور ترکیبات اکسیدی شامل اکسید سیلیسیم، اکسید بور و اکسید نیوبوم در پوشش می‌باشد. بطور کلی در آنالیز FTIR پیک‌های مربوط به ترکیبات معدنی نسبت به ترکیبات آلی پهن‌تر بوده و شدت آنها نیز کمتر است. همچنین پیک مربوط به این ترکیبات در عدد موج‌های کوچک‌تر ظاهر می‌شود. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود پیک‌های مربوط به پیوندهای B-O در عدد موج  $1065, 840$  و  $972$   $cm^{-1}$  و  $Si-O$  در عدد موج  $1256, 840$  و  $972$   $cm^{-1}$  و  $Nb-O$  در عدد موج  $1184, 972$   $cm^{-1}$  و  $Nb=O$  در عدد موج  $1377$   $cm^{-1}$  و  $SiO_2$  در عدد موج

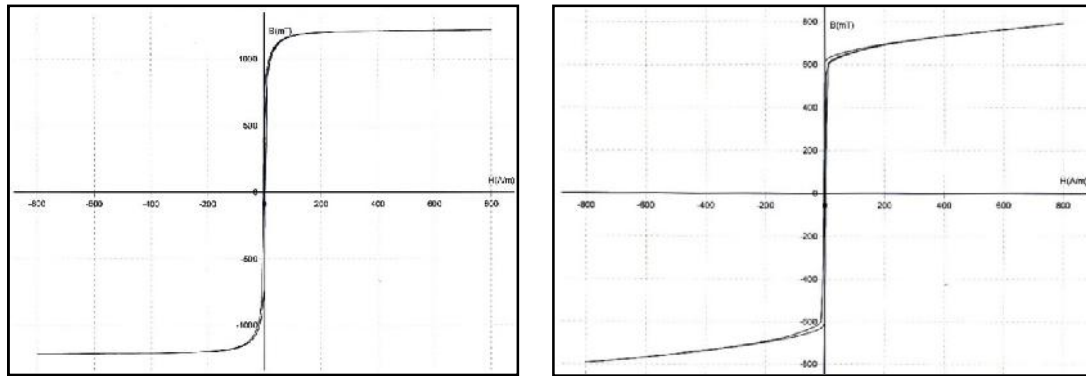
EDS به تنهایی برای شناسایی فازی پوشش اکسیدی قابل استفاده نیست، برای بررسی بیشتر و شناسایی دقیق‌تر پوشش اکسیدی، از آزمون‌های FTIR و GI-XRD استفاده شد. آزمون GI-XRD بر نمونه‌های لایه نازک و پوشش‌ها انجام می‌شود. این آنالیز در حوزه شناسایی ترکیب و ساختار کریستالین لایه‌های نازک و شناسایی ترتیبی چند لایه‌ای‌ها استفاده می‌گردد. به منظور شناسایی دقیق ترکیب شیمیایی پوشش و حذف فازهای فویل نانو کریستالین (زیر لایه)، بخشی از فویل تحت خلا  $10^{-5}$  mbar به مدت ۶۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. بدین منظور تکه‌هایی از فویل آمورف درون یک نازل کوآرتزی قرار گرفته و پس از کپسول شدن تحت خلا  $10^{-5}$  mbar در کوره تیوبی قرار داده شد. تصویر نمونه کپسول شده در شکل ۱۱ ارائه شده است.

شکل ۱۱: نمونه کپسول شده تحت خلا  $10^{-5}$  mbar.

الگوی پراش GI-XRD و نتایج آنالیز FTIR بدست آمده از سطح آزاد فویل F-21 به ترتیب در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در الگوی پراش GI-XRD پوشش مشاهده می‌شود، فازهای اکسیدی شناسایی شده در نمونه F-21 شامل  $SiO_2$  و  $Fe_3O_4$  می‌باشد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج آنالیز FTIR نیز تایید





شکل ۱۴: حلقه‌های پسماند فویل‌های آمورف (سمت راست) و نانوکریستالین پوشش داده شده (سمت چپ) آلیاژ FINEMET.

واسطه زمینه آمورف منجر به کاهش ناهمسانگردی مگنتوکریستالین (بر اساس مدل ناهمسانگردی تصادفی) و در نتیجه بهبود قابل توجه خواص نرم مغناطیسی نسبت به حالت آمورف شده است [۴].

#### ۴- نتیجه‌گیری

– الگوی پراش اشعه X هر دو سطح فویل‌های انجماد سریع یافته، فاقد هر گونه پیک تیز بوده و تنها دارای یک پیک پهن در  $2\theta \approx 45^\circ$  می‌باشد که این موضوع نشان دهنده آمورف بودن ساختار فویل اولیه می‌باشد.

– عملیات حرارتی فویل آمورف تحت اتمسفر بخار آب و هوادر دمای  $540^\circ\text{C}$  (محدوده دمایی کریستالیزاسیون اولیه)، منجر به تشکیل فاز فرومغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{Si}$  با اندازه دانه  $10-15\text{ nm}$  در زمینه آمورف باقیمانده می‌شود.

– میانگین ضخامت پوشش اکسیدی تشکیل شده در سطوح تبریدی و آزاد به ترتیب برابر  $65\text{ nm}$  و  $145\text{ nm}$  بوده و متشکل از اکسیدهای آهن، سیلیسیم، بور و نیویم می‌باشد.

– مقایسه خواص مغناطیسی هسته‌های آمورف و نانوکریستالین مشخص ساخت که خواص نرم مغناطیسی هسته‌های نانوکریستالین بهبود قابل ملاحظه‌ای نسبت به هسته‌های آمورف داشته است. به عبارت دیگر، عملیات حرارتی هسته‌های آمورف منجر به کاهش نیروی پسماندزدا، افزایش قابل ملاحظه القای اشباع و افزایش چشمگیر نفوذپذیری اولیه و نفوذپذیری ماکزیم می‌گردد.

$1065$  و  $1256\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. در تحقیقات انجام شده در این زمینه، عدد موج این ترکیب‌ها به ترتیب  $875$ ،  $1050$  و  $1250$  [۱۴]،  $800$ ،  $930$  و  $1123\text{ cm}^{-1}$  و  $1072$  و  $1250$  [۱۸] گزارش شده است که تطابق بسیار خوبی با نتایج بدست آمده در این تحقیق دارند.

به منظور بررسی تاثیر عملیات حرارتی همزمان نانوتبلور و پوشش دهی بر خواص مغناطیسی فویل‌های FINEMET، حلقه‌های پسماند فویل‌های آمورف و نانوکریستالین پوشش داده شده، در شکل ۱۴ ارائه شده است. جدول ۳ نیز خلاصه‌ای از اطلاعات برگرفته از حلقه‌های پسماند مربوطه را نشان می‌دهد.

با مقایسه داده‌های جدول ۳ مشخص می‌شود که خواص نرم مغناطیسی فویل‌های نانوکریستالین پوشش داده شده، بهبود قابل ملاحظه‌ای نسبت به فویل‌های آمورف داشته است. به عبارت دیگر، عملیات حرارتی همزمان آنیل و نانوتبلور فویل‌های آمورف منجر به کاهش نیروی پسماندزدا، افزایش قابل ملاحظه القای اشباع و افزایش چشمگیر نفوذپذیری اولیه و نفوذپذیری ماکزیم می‌گردد. از آنجا که سایز نانوکریستالیت‌های تشکیل شده در زمینه آمورف ( $10-15\text{ nm}$ )، کوچک‌تر از طول برهمکنش تبادلاتی فرومغناطیسی (در حدود  $35\text{ nm}$  برای آلیاژهای آمورف و نانوکریستالین  $\text{FeSiBCuNb}$ ) می‌باشد، جفت‌شدگی تبادلاتی فرومغناطیسی بین دانه‌های نانوکریستالین Fe-Si به

## مراجع

- [۹] علی جزایری قره‌باغ، جواد ملا، مهسا اصفهانی، بهزاد بینش، مهدی کیانی، سیما میرزایی، حمید ارونی، رضا بختیاری، سروش پرویزی، "فناوری انجماد سریع و کاربرد آن در تولید مواد آمورف و نانوبلوری"، انتشارات جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، ۱۳۹۰، ۲۰۰.
- [10] H. Fiedler, H. Muhlbach, G. Stephani, *Journal of Materials Science*, **19**, 1984, 3229.
- [11] F. Marc Michel, PhD thesis, Stony Brook University, 2007.
- [12] G. Herzer, *Handbook of Magnetic Materials*, **10**, 1997, 1.
- [13] A. Roine, HSC Software, "Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Version 6.0", 2006.
- [14] P. Pascuta, G. Borodi, M. Bosca, L. Pop, *Journal of Physics: Conference Series*, **182**, 2009, 012072.
- [15] J. Serra, P. Gonzalez, S. Liste, C. Serra, S. Chiussi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **332**, 2003, 20.
- [16] P. Pernice, A. Aronne, V. Sigaev, M. Kupriyanova, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **275**, 2000, 216.
- [17] G. Bhagavannarayana, R.V. Ananthamurthy, G.C. Budakoti, B. Kumar, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 2005, 768.
- [18] V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky, "Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films", *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, 2003.
- [1] M.A. Willard, M. Daniil, *Handbook of Magnetic Materials*, **21**, 2013, 173.
- [2] M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, *Progress in Materials Science*, **44**, 1999, 291.
- [3] F. Shahri, A. Beitollahi, S.G. Shabestari, S. Kamali, *Physical Review B*, **76**, 2007, 024434.
- [4] R. Wang, J. Liu, C. Zeng, F. Zhang, *Vacuum*, **104**, 2014, 88.
- [5] N.V. Mushnikov, A.P. Potapov, D.A. Shishkin, A.V. Protasov, O.A. Golovnya, N.N. Shegoleva, V.S. Gaviko, K.Y. Shunyaev, V.A. Bykov, N. Starodubtsev, V.Y. Belozero, *The Physics of Metals and Metallography*, **116**, 2015, 663.
- [6] R. Hasegawa, C.E. Kroger, "Magnetic Implement Using Magnetic Metal Ribbon Coated with Insulator", US Patent 2005/0221126 A1, Oct. 6, 2005.
- [7] R. Wood, R. Lathlaen, W. C. Beckham, "Magnetic Core Insulation", US Patent 2004/0007291 A1, Jan. 15, 2004.
- [۸] سیما میرزایی، "تولید آزمایشگاهی هسته‌های نانوکریستالین ترانسفورماتور"، طرح پژوهشی، پژوهشکده توسعه تکنولوژی، سازمان جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، تیر ۱۳۹۴.