

# **Poročilo o izdelavi kompozita - sistem keramika/kovina - Terfenol D kot kovino v keramični porozni matrici $\text{BaTiO}_3$ .**

Miro Zdovec, Matjaž Valant, Darja Lisjak

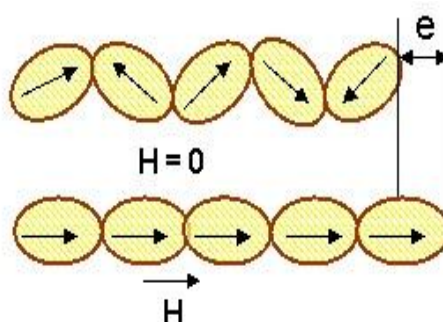
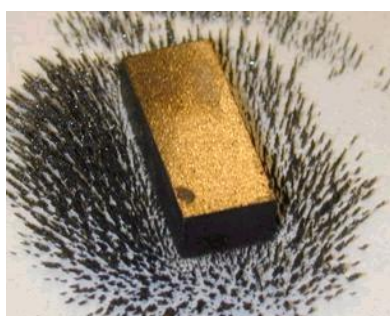
Ajdovščina, oktober 2012

# 1 Kompozit keramika – kovina

Kompozit - sistem keramika/kovina predstavlja Terfenol D kot kovino v keramični porozni matrici  $\text{BaTiO}_3$ . Terfenol D je mogoče nadomestiti z Galfenolom, še posebej v primerih, kjer je problematična uporaba Terfenola D zaradi njegove krhkosti.

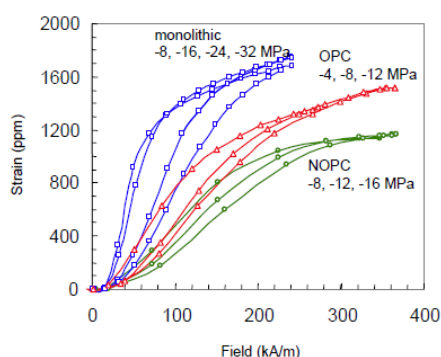
## 1.1 Terfenol D

Terfenol-D je komercialno ime za  $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_{1,92}$ . Zlitina je poznana kot material z največjo magnetostrikcijo.

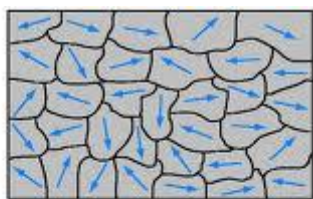


Slika 1a,b: Magnetno polje in magnetostrikcija (e) Terfenola D v prisotnosti magnetnega polja H

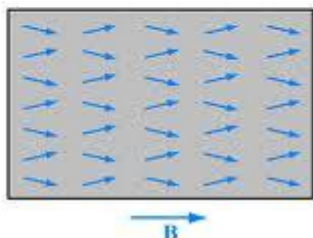
Magnetostrikcijo (spreminjanje fizičnih dimenzij v prisotnosti magnetnega polja) dosežemo z ustrezno izoblikovano mikrostrukturo. Ugotovljeno je bilo, da je rast dendritov sestavljena iz vzporednih plasti dendritov rastoč s primarno usmerjenostjo  $\langle 112 \rangle$  in ravnino plasti  $\{111\}$ . Material, ki ni vseboval kalic za rast zrn, je kazal močne preference za  $\langle 112 \rangle$  usmerjenost zrn; vnos kalic je bil uspešen pri  $\langle 112 \rangle$  orientaciji in neuspešen pri  $\langle 111 \rangle$ . Material (palice) iz  $\langle 112 \rangle$  monokristala je vseboval paralelne  $\{111\}$  dvojčične meje skozi celoten volumen, ki so rasle blizu osrednje ravnine dendritskih plasti. Rezultati so analogni kot pri Ge in Si. Dvojčične meje pomembno vplivajo na usmerjenost domen (slika 1). Z ustrezno obdelavo materiala je mogoče dvojčične meje odstraniti.



Slika 2: Raztezek v odvisnosti od mikrostrukture Terfenola D (monokristal, orientirani delci kompozita, neorientirani delci kompozita) ter od magnetnega polja



nenamagnetene domene



namagnetene domene

Slika 3: Vpliv magnetenja na orientacijo domen

Nekatere lastnosti Terfenola D:

- gostota:  $9.25 \text{ g/cm}^3$
- natezna trdnost:  $28.0 \text{ MPa}$
- modul elastičnosti:  $25.0 - 35.0 \text{ GPa}$
- električna upornost:  $0.0000600 \text{ ohm-cm}$
- magnetična permeabilnost:  $4.50 - 10.0$
- curiejeva temperatura:  $357 \text{ }^\circ\text{C}$
- linearni raztezek:  $12.0 \text{ }\mu\text{m/m-}^\circ\text{C}$
- specifična toplotna kapaciteta:  $0.320 - 0.370 \text{ J/g-}^\circ\text{C}$
- toplotna prevodnost:  $10.5 - 10.8 \text{ W/m-K}$
- temperatura tališča:  $1240 \text{ }^\circ\text{C}$
- delež elementov
  - Dy 42.3 %
  - Fe 40.0 %
  - Tb 17.7 %
- koeficient magnetomehanske učinkovitosti 49 - 56%
- gostota magnetostrikijske energije:  $0.014 - 0.025 \text{ J/cm}^3$
- hitrost zvoka:  $1640 - 1940 \text{ m/s}$

Tabela 1: Magnetostrikcija nekaterih materialov

Material	Magnetostrikcija (ppm)	Curiejeva temp. (K)	Curiejeva temp. ( $^\circ\text{C}$ )
Fe	14	633	360
Ni	33	1043	770
Co	50	350	77
Permalloy	27	713	440
DyFe <sub>2</sub>	650	635	362
TbFe <sub>2</sub>	2630	703	430
Tb <sub>0.6</sub> Dy <sub>0.7</sub> Fe <sub>1.9</sub>	2400	653	380

## 1.2 Galfenol

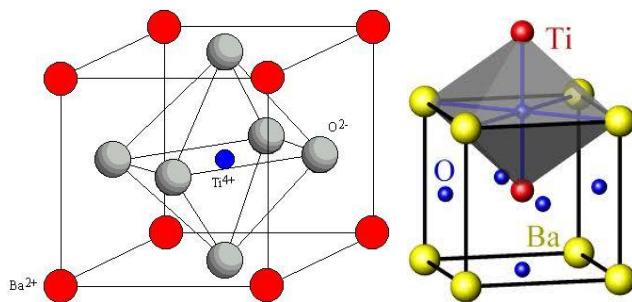
Galfenol je najnovejši magnetostrikcijski material. Medtem, ko je njegova magnetostrikcija samo 1/3 do 1/4 magnetostrikcije Terfenola D, pa je zaradi boljših mehanskih lastnosti uporaben v številnih aplikacijah (minimalno utrjevanje).

Tališče Galfenola je med 1370 °C in 1480 °C (27 % do 17 % Ga).

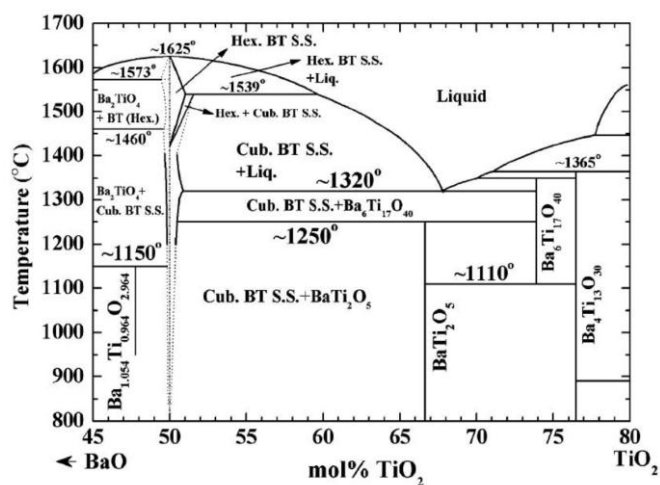
## 1.3 BaTiO<sub>3</sub>

Kemijska formula barijevega titanata BaTiO<sub>3</sub>. Sestavljen je iz BaO in TiO<sub>2</sub> v molskem razmerju 1:1. Je eden od redkih materialov s feroelektričnimi lastnostmi in je tako uporaben v elektronski industriji. V čisti obliki je električni izolator. Dopiran z majhnimi kovinskimi deleži, predvsem Y, Nd, Sm, ... pa postane polprevodnik. Kot polprevodnik ima pozitiven temperaturni koeficient upornosti (PTKU) s polikristalno mikrostrukturo (uporaben kot termistor). Pri Curiejevi temperaturi ( $T_c = 120 - 135\text{ °C}$ ) nastopi fazna sprememba iz tetraedrične kristalne strukture v kubično. Monokristal barijevega titanata ima negativni temperaturni koeficient upornosti (NTKU).

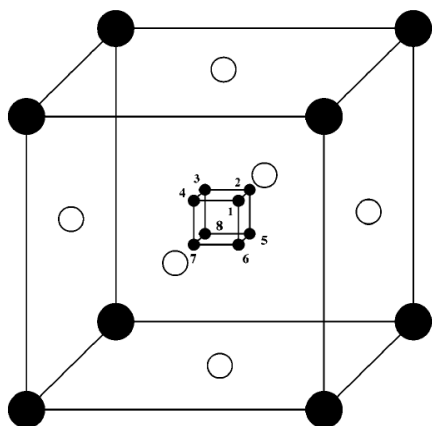
Kot feroelektrik spada BaTiO<sub>3</sub> v najpomembnejšo, to je skupino ionskih kristalov s perovskitnimi in ilmenitnimi strukturami. BaTiO<sub>3</sub> ima perovskitno strukturo. V kubični rešetki so barijevi ioni na ogliščih, kisikovi na ploskvah in titanov ion v središču.



Slika 4: Kristalna rešetka barijevega titanata



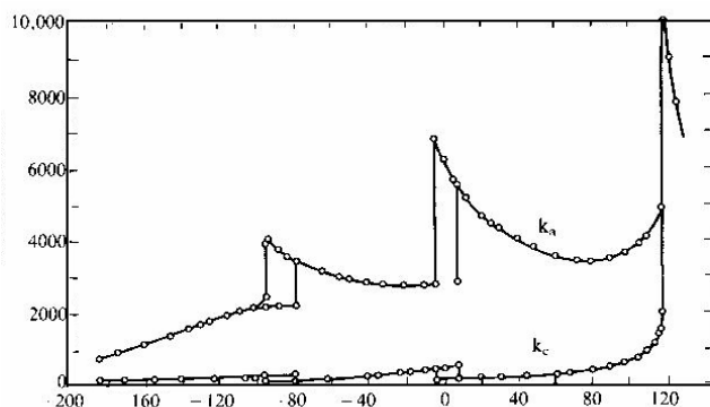
Slika 5: Binarni sistem BaO-TiO<sub>2</sub>



Slika 6: Po "Girshberg-Yacoby off-center cation" modelu se v visoko temperaturni kubični rešetki Ti atomi nahajajo na eni od možnih osmih pozicijah. Nesimetrija se odraža s pojavom feroelektričnosti

Tabela 2: Lastnosti barijevega titanata

lastnost	
gostota ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	6.02
tališče ( $^{\circ}\text{C}$ )	1650
Youngov modul (GPa)	67
trdota (Mohs)	5



Slika 7: Dielektričnost  $\text{BaTiO}_3$  (maksimum pri  $T_c$ ) v odvisnosti od temperature

## 2 Izdelava kompozita s tekočo kovino

### 2.1 Porozna keramika

Osnovo kompozita tvori porozna keramika  $\text{BaTiO}_3$ . Z ustreznim sintranjem in kemijsko sestavo se bo dosegla načrtovana poroznost keramične matrice (okoli 75 %).

Sintranje do 1500 °C se lahko izvede v standardni cevni peči proizvajalca Protherm laboratory furnaces tipa PTF 15/50/450. V primeru višjih temperatur se je potrebno obrniti na zunanjega izvajalca.



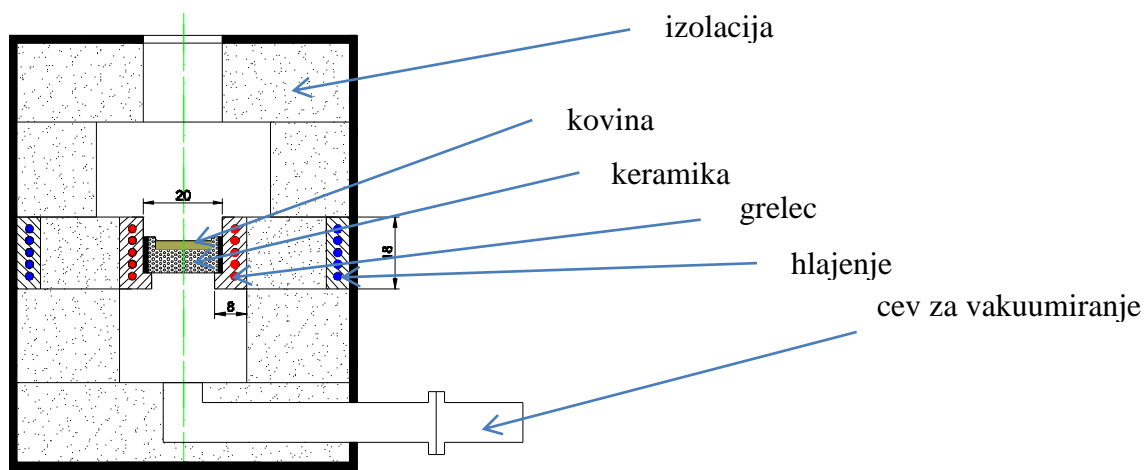
Slika 8: Cevna uporovna peč Protherm PTF 15/50/450

### 2.2 Zataljevanje kovine

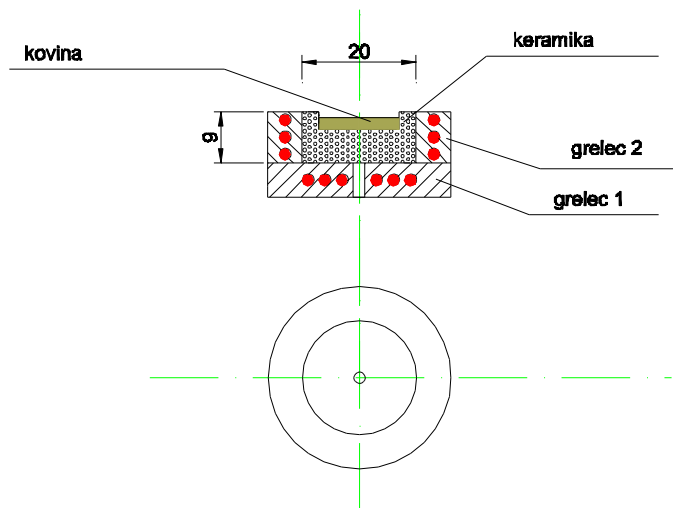
V posebni – za ta namen izdelani peči bo potekala infiltracija kovine v porozni volumen keramike. Poleg gravitacijskega litja se bo uporabil tudi podtlak (vakuum) za 100 % zapolnitev poroznosti. Gretje peči bo izvedeno z uporovnim ali indukcijskim grelom (višje temperature).

#### 2.2.1 Peč za zataljevanje kovine v keramiko

Za zatalitev kovine lahko uporabimo različne pristope. Naša osnovna konstrukcija je prikazana na spodnji sliki.

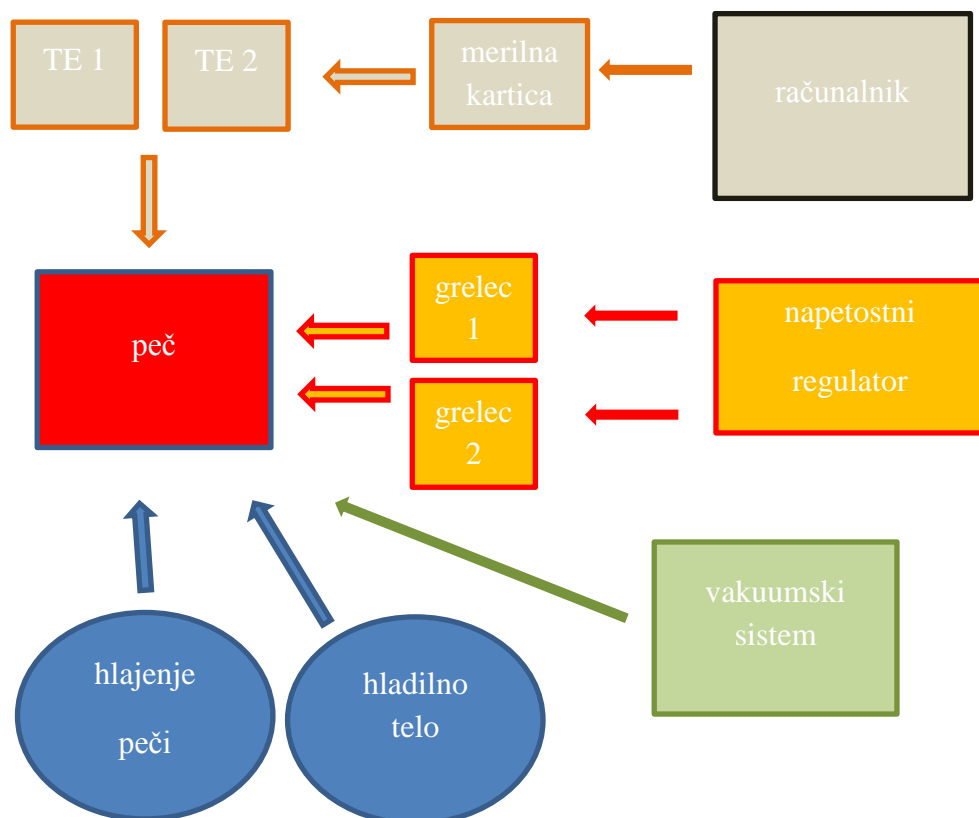


Slika 9: Peč za zataljevanje kovine v keramiko (uporovno gretje)



slika 10: Različica uporovne izvedbe peči

## 2.2.2 Nadzor in krmiljenje peči



Slika 11: Shema nadzora in krmiljenja peči

Sistem vsebuje naslednje komponente prikazane v tabeli 3.

Tabela 3: Komponente za izdelavo kompozita

komponenta	proizvajalec/oznaka	karakteristike	izdelava, ponudba	že v laboratoriju
peč (ohišje, izolacija)				
TE		K ali S tip		
merilna kartica	NI-9211	4 vhodi		
računalnik + program	prenosnik	labview paket		
vakuumska črpalka				
vakuumski sistem				
grelec				
napetostni regulator	HQ Power, usmerjeni napajalnik PS 3020	30 V, 20 A 600 W maks.		
hlajenje peči				
hladilno telo				

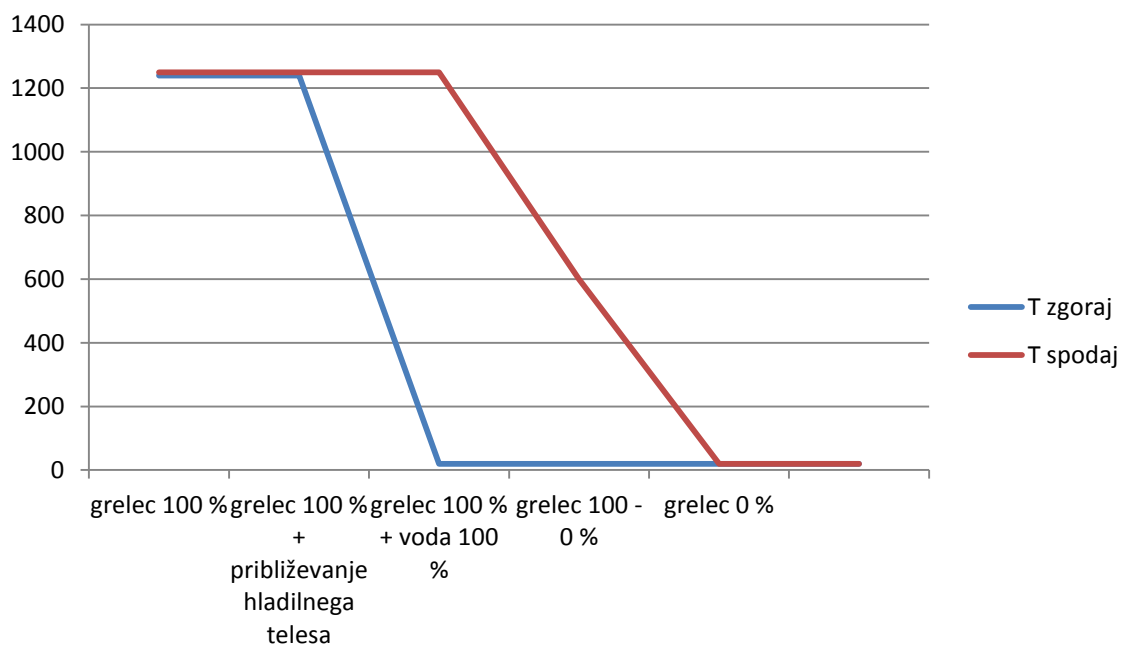
## 2.3 Mikrostruktura kovine

Pričakovana mikrostruktura kovine je polikristalinična. Analize materiala bodo narejene na polikristaliničnih vzorcih in monokristalih.

### 2.3.1 Usmerjeno strjevanje kovine

Za izdelavo monokristalov ali polikristalinske smerjene strukture je potrebno uvesti dodatno fazo, kjer se z usmerjenim strjevanjem doseže tvorjenje dendritne rasti v plasteh. Strjevanje poteka v sami peči, usmerjenost rasti kristalov pa dobimo z načrtovanim odvajanjem toplote preko hladilnega telesa nameščenega na vrhu vzorca. S tem usmerimo toplotni gradient s toplejše spodnje strani vzorca na hladnejšo zgornjo. Graf 1 prikazuje gibanje temperature po fazah.





Graf 1: Doseganje usmerjenega strjevanja s kontroliranim ohlajanjem

## 2.4 Namagnetenje kovine

Za dosego zahtevane magnetostrikcije je potrebno kovino namagnetiti v magnetnem polju (NdFeB, 100 kA/m).

### 3 Izdelava kompozita s trdno kovino

#### 3.1 Kovina

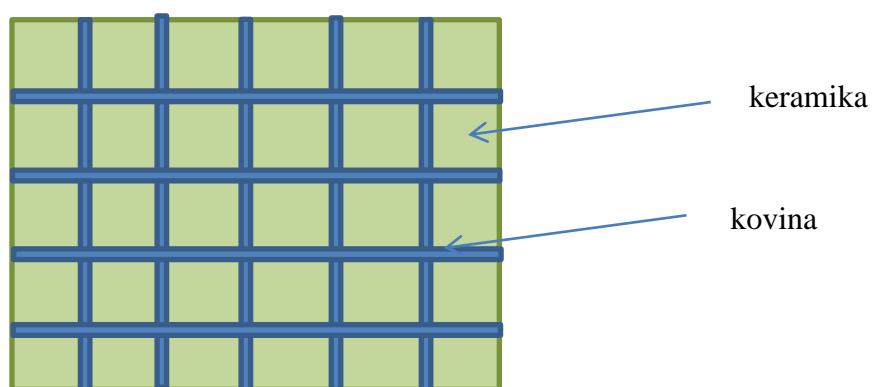
Kovina je lahko v obliki palic, ploščic ali v poljubni 3D mreži. Prednost tega je v tem, da kovina že poseduje ustrezne magnetne lastnosti.

#### 3.2 Keramika

Deli keramične matrice se oblikujejo posebej. Poroznost keramike ni potrebna.

#### 3.3 Vgradnja kovine v keramiko

Spajanje keramičnih delov v matrico bo izvedeno z nizko taljivo spajko (keramika, steklo,...) pri temperaturi pod curiejevo temperaturo kovine.



Slika 12: keramična matrica

## 4 Praktični del

Tabela 4: vzorci

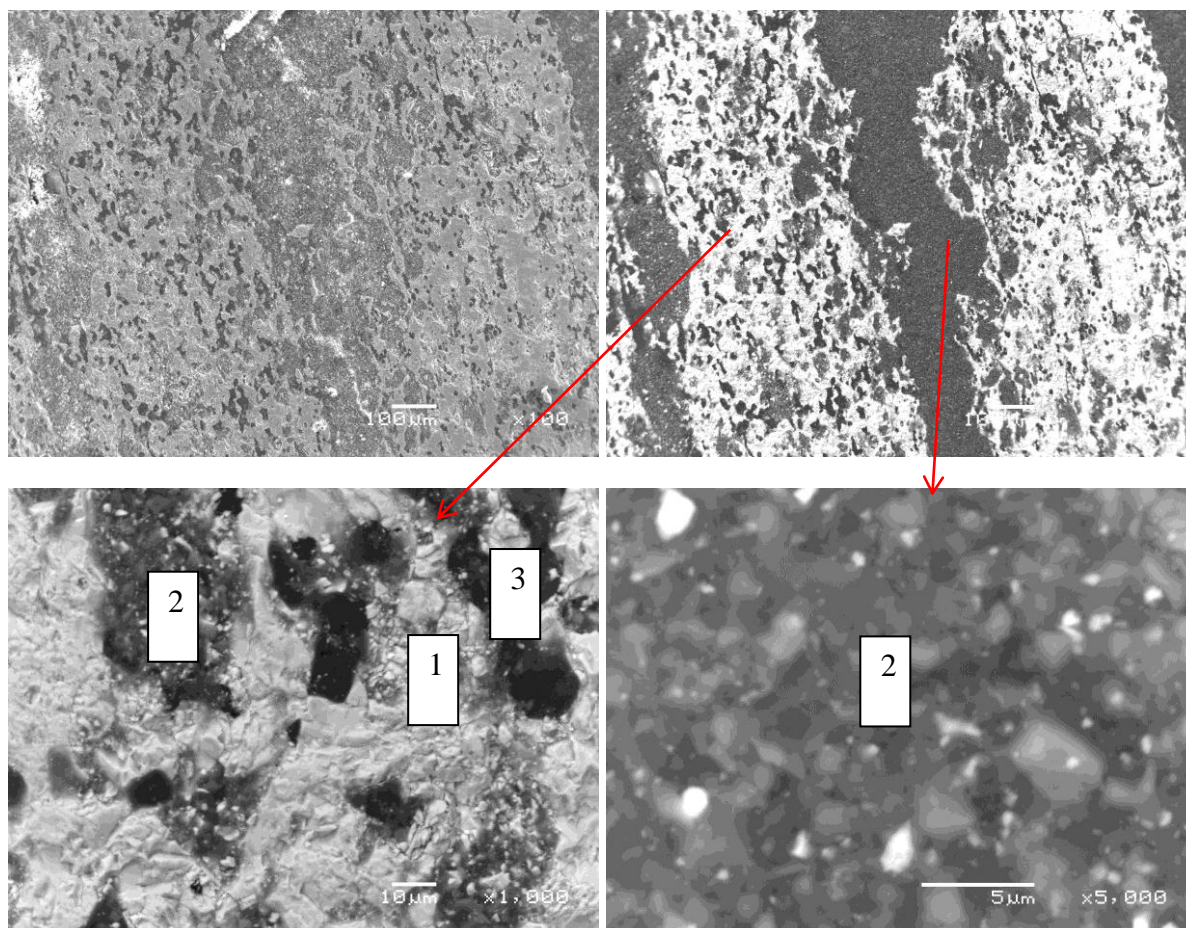
vzorec	dim. tablete	masa materiala	priprava	program	peč	stiskanje
1	fi 16 mm	BT 80 % (2,42 g) gustin 20 % (0,605 g)	mešanje v terilnici cca 30 minut z dodatkom etanola dokler ni izhlapel	Tmaks 1300 °C/1h, seg. 3 °C/min, ohl. 10 °C/min	komorna, maks. 1300 °C	1,73 MPa
2						
3		/	Namakanje gobice "vileda" z BT in etanolom	seg. cca 20 °C/min, Tmaks 1000 °C	komorna maks. 1000 °C	5,19 Mpa
4		gustin 0,3g	tablet v tableti	/	/	1,73 MPa
5	keramična ladjica	/	namakanje gobice BT in etanol, a: močno napito, b: stisnjeno	Tmaks: 1400 °C/1h seg. 1°C/min, ohl. 3 °C/min	cevna maks. 1500 °C	/
6.1	fi 16 mm		kompozit: 100 % BT/ 20 % škroba + BT/ zelena gobica prepojena z BaTiO <sub>3</sub> in etanolom/ 20 % škroba + BT / 100 % BT	Tmaks: 1400 °C/1h seg. 1°C/min, ohl. 3 °C/min	cevna maks. 1500 °C	osnovne tablete 1 tona, skupaj 1,2 tone
6.2	fi 16 mm	0,605 g BT	kompozit: 100 % BT + stiropor kroglice + etanol	Tmaks: 1400 °C/1h seg. 1°C/min, ohl. 3 °C/min	cevna maks. 1500 °C	3 tone
6.3	fi 16 mm		kompozit: 100 % BT / bela gobica / črna gobica / 100 % BT	Tmaks: 1400 °C/1h seg. 1°C/min, ohl. 3 °C/min	cevna maks. 1500 °C	0,8 tone
7	fi 16 mm		kompozit: 100 % BT/ 20 % škroba + BT/ zelena gobica prepojena z BaTiO <sub>3</sub> in etanolom/ 20 % škroba + BT / 100 % BT	Tmaks: 1400 °C/1h seg. 1°C/min, ohl. 3 °C/min	cevna maks. 1500 °C	1 tona
2T	fi 16 mm		na vzorcu 2 pretaljen Terfenol	Tmaks: 1300 °C/1h seg. 8°C/min, ohl. 8 °C/min	cevna maks. 1500 °C	/
8a	fi 16 mm		BT + 10 % gustina	Tmaks: 1400 °C/1h seg. 1°C/min, ohl. 3 °C/min	cevna maks. 1500 °C	15 ton
8b	fi 16 mm		BT + 9,07 % gustina	Tmaks: 1400 °C/1h seg. 1°C/min, ohl. 3 °C/min	cevna maks. 1500 °C	15 ton
9a	fi 16 mm		mešanica:	Tmaks: 1300	cevna	15 ton

			BT + 10 % Terfenol	°C/1h seg. 8°C/min, ohl. 8 °C/min	maks. 1500 °C	
9b	fi 16 mm		mešanica: BT + 10 % Terfenol + 10 % gustin	Tmaks: 1300 °C/1h seg. 8°C/min, ohl. 8 °C/min	cevna maks. 1500 °C	15 ton
10	fi 16 mm		mešanica: BT + 10 % Terfenol + 10 % gustin	Tmaks: 1350 °C/1h seg. 1°C/min, ohl. 3 °C/min + Tmaks: 1400 °C/1h seg. 10 °C/min, ohl. 10 °C/min	cevna maks. 1500 °C	15 ton

#### 4.1 SEM + EDXS ANALIZA KOMPOZITNIH VZORCEV

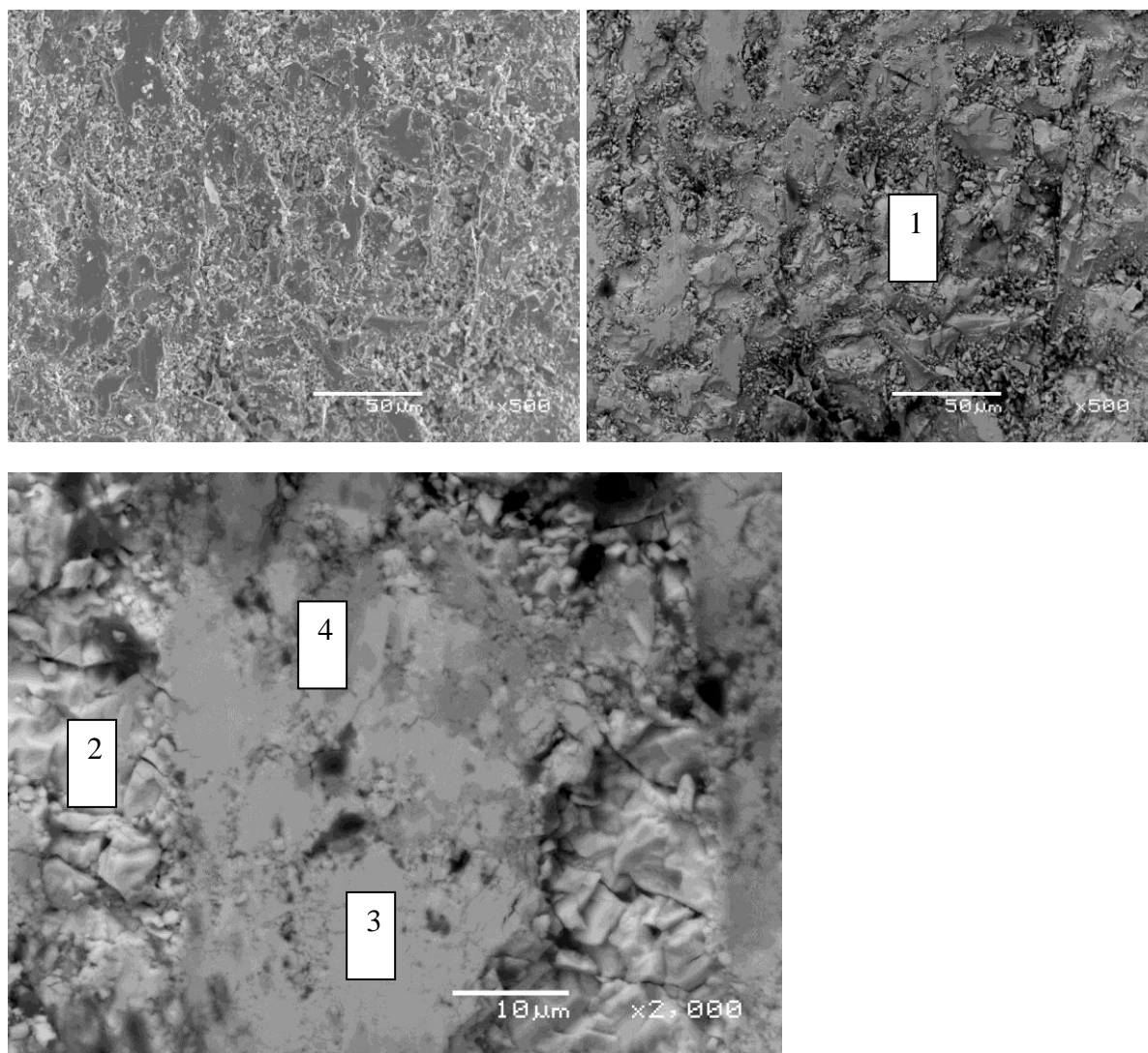
Z analizo fazne sestave vzorcev sem izbrala 2 – kompozitna vzorca: 10b in 2t.

Na sliki 1 levo zgoraj je posnetek s sekundarnimi elektroni (SE), ki kaže na hrapavo površino vzorca. Ta vzorec je bil slabo spoliran. Na zgornji desni strani slike 1 je posnetek s povratno sipanimi elektroni (BE), ki kaže na nehomogeno fazno sestavo. Na povečanih posnetkih (slika 1 spodaj) se še bolje vidi hrapavost površine. Tak vzorec je neprimeren za analizo EDXS, vendar lahko kljub temu, vsaj kvalitativno, določimo elementno sestavo. Svetla faza (označena z 1 na sliki 1) je  $\text{BaTiO}_3$ , temnejši fazi (označeni z 2 in 3 na sliki 1) sta sestavljeni iz Ba, Ti, Mg, Si in O, pri čemer atomski deleži kationov niso enaki na vseh analiziranih mestih. Nikjer v vzorcu nisem zasledila elementov iz terfenola.



Slika 13: Posnetek površine vzorca 10b: SE (zgoraj levo) in pripadajoči BE (zgoraj desno) ter povečave le-te (spodaj). Številke označujejo analizirane faze, opisane v tekstu.

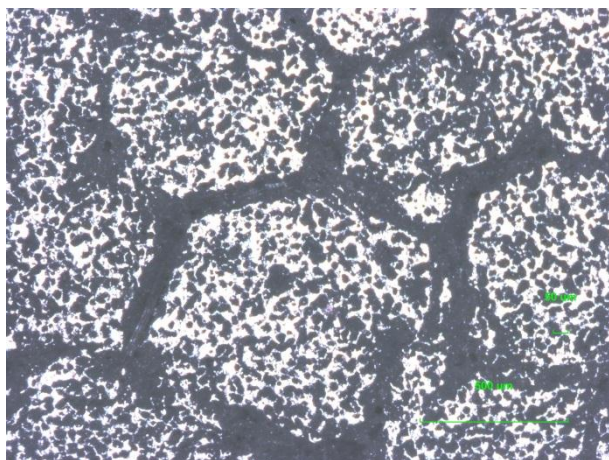
Nasprotno v vzorcu 2t najdem samo sestavo, ki ustreza najverjetneje terfenolu, ni pa sledu o Ba, Ti (ali O). Na sliki 2 zgoraj levo iz SE posnetka vidimo, da je površina hrapava (slabo spolirana). Kot prej, ta vzorec ni primeren za analizo EDXS. Na desni zgoraj vidimo posnetek BE in homogenost fazne sestave. Nehomogenost v fazni sestavi sem opazila samo bo robu vzorca (slika 2 spodaj). Iz analiziranih točk (označenih na sliki 2) ugotavljam, da je matrica (oznaka 1) sestavljena pretežno iz Dy in nekaj čez 10 at.% Tb ter nekaj manj kot 10 at.% Mg te nekaj at.% Si in Er. V točki 2 določimo pretežno Dy, Tb, Mg in O ter nekaj at.% Na. V točki 3 poleg navedenih elementov določim še nekaj at.% Fe. V točki 4 prevladujejo Dy, Tb, Mg, Fe, O ter nekaj at.% Na in Co. Nikjer nisem zasledila Ba ali Ti.



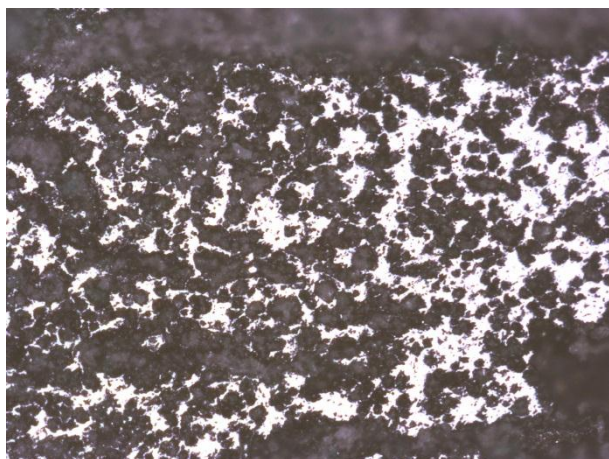
Slika 14: Posneteki površine vzorca 2t: SE (zgoraj levo), pripadajoči BE (zgoraj desno) in BE roba vzorca (spodaj).



## 4.2 Mikrostrukturna analiza



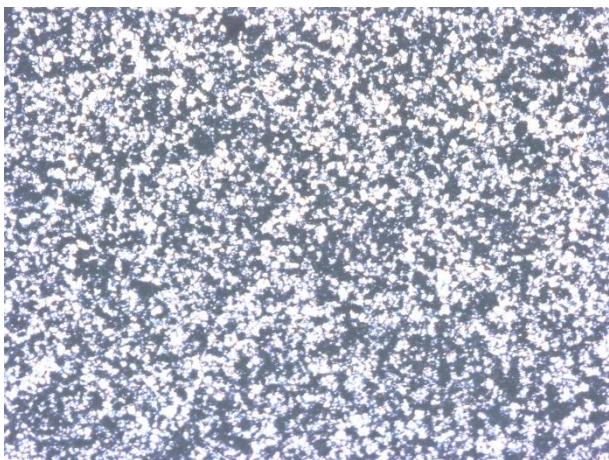
Slika 15: vzorec 5a



Slika 16: vzorec 2T

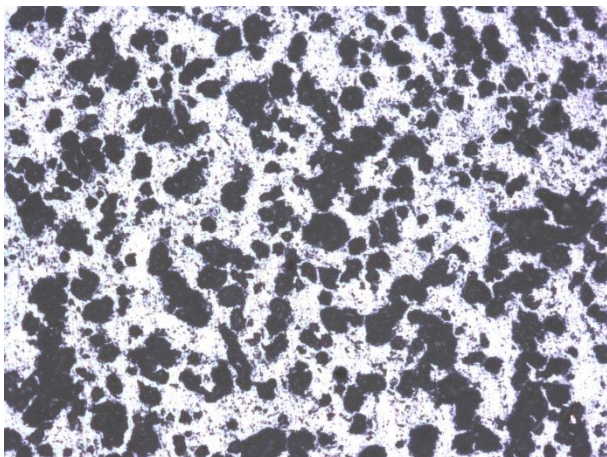


Slika 17: vzorec 2T – Terfenol z oksidirano plastjo



Slika 18: vzorec 8a





Slika 19: vzorec 9



Slika 20: vzorec 9