



Treball Final de Grau

Synthesis and characterization of nanostructured Cu-Fe-Co based composite powder. Study of nanostructural and magnetic properties.

Obtenció i caracterització de pols composta de base Cu- Fe-Co nanoestructurada. Estudi de les propietats estructurals i de les propietats magnètiques.

Antoni Tauler Marimón

January 2014

*Un científic té el deure de plantejar-se qualsevol qüestió, de dubtar de qualsevol afirmació, de
corregir errors.*

Julius Robert Oppenheimer

AGRAÏMENTS

En primer lloc i més important, vull donar les gràcies a la tutora d'aquest projecte, la doctora Núria Llorca-Isern, per aportar consells i una llarga experiència en aquesta matèria, sense la qual estic segur hagués estat impossible realitzar tota la feina exposada en aquest estudi.

Seguidament, a Esther Vilalta Martí, coneixedora d'infinitats de procediments de preparació de mostres, i a la meva companya de laboratori, Anna Maria Escobar Romero, per aguantar la meva inexperiència i per ajudar-me en tot el que fos necessari.

També agrair a José Alberto Vique Álvarez, per introduir-me en els conceptes i en el treball a realitzar i a Cristina Artieda Guzmán per aportar els coneixements sobre la matèria alhora d'interpretar els resultats.

Per últim, donar les gràcies als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona, sense l'equipament dels quals hagués estat totalment impossible fer un anàlisi de les propietats que es volien estudiar en aquest treball.

CONTENTS

SUMMARY	3
RESUM	5
1. INTRODUCTION	7
2. OBJECTIVES	9
3. FONAMENT TEÒRIC	13
3.1 SÍNTESI MECÀNICA	13
3.1.1 Pols composta a estudiar	14
3.1.2 Variables de la mecanosíntesis	15
3.2 PROPIETATS MAGNÈTIQUES	16
3.2.1 Ferromagnetisme	16
3.2.2 Anisotropia magnètica	19
3.2.2 Dominis magnètics	20
4. EQUIPAMENT EXPERIMENTAL	21
4.1 SÍNTESI MECÀNICA	21
4.2 MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG (SEM-EDS)	22
4.3 DIFRACCIÓ DE RAIG X (DRX)	23
4.4 MICROSCÒPIA DE FORCES ATÒMIQUES I MAGNÈTIQUES (AFM/MFM)	23
5. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	25
5.1 MATERIALS DE PARTIDA	25
5.2 CARACTERÍSTIQUES DEL PROCESSAT DE LES SÈRIES	26
5.3 PREPARACIÓ DE MOSTRES SEM-EDS I MFM	26
6. RESULTATS I DISCUSSIÓ	29
6.1 CARACTERITZACIÓ MICROSTRUCTURAL	29
6.1.1 Evolució del sistema Cu-Fe-Co/SiO ₂ segons el temps de mòlta	30

6.1.2 Evolució del sistema Cu-Fe-Co/SiO ₂ segons la quantitat de SiO ₂	33
6.2 ESTUDI DE LES PROPIETATS MAGNÈTIQUES	34
6.2.1 Magnetització de saturació (M_s)	35
6.2.2 Magnetització romanent (M_r)	37
6.2.3 Camp coercitiu (H_c)	38
6.2.4 Producte de màxima energia (BH_{max})	40
6.3 ESTUDI DE LA MICROESCTRUCTURA	41
6.3.1 Imatge dels dominis magnètics	41
6.3.2 Imatges obtingudes per SEM i microanàlisis EDS	44
6.4 COMPARACIÓ AMB TREBALLS ANTERIORS	45
6.4.1 Comparació microestructural	45
6.4.2 Comparació de les propietats magnètiques	46
7. CONCLUSIONS	53
8. REFERENCES AND NOTES	55
9. APPENDICES	61

SUMMARY

In the present project the microstructure and the magnetic properties of nanostructured Cu-Fe-Co powder system (50-25-25 w% respectively) and the composite powder resulting after the addition of different amounts of SiO₂ to the metallic system, both obtained by mechanosynthesis, will be studied. The SiO₂ is added to produce new properties to the metallic system.

Mechanosynthesis involves milling with metallic or ceramic balls powder that can be metallic or ceramic or a combination of both to obtain low temperature alloys. This method can allow creating novel alloys from, for example, immiscible metals, impossible to be formed by conventional methods.

Microstructural properties will be analyzed using the technique of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDS), while the magnetic properties are obtained through the SQUID technique that applies a magnetic field to the sample recording their variation of magnetization.. The composite powder obtained in this project is ferromagnetic, i.e. it behaves as small magnetic dipoles zones, known as magnetic domains. When a magnetic field is applied, they tend to align to the same direction of the field. The interesting properties in order to analyse this behaviour are: the maximum magnetization or saturation (**M_s**), remnant magnetization (**M_r**), coercive field (**H_c**) and the maximum energy product (**BH_{max}**). To confirm the ferromagnetic behavior, magnetic force microscopy (MFM) images were also taken and evaluated.

To study the chosen powder composition, it is grouped in three series according to the amount of ceramic component added. The series are S1, S3 and S10 with stands for 1%, 3% and 10% of SiO₂ respectively, all of them with 4 different milling times (3, 8, 12 and 16 hours).

The X-ray diffractograms show that the increase of milling time causes the introduction of Fe and Co into the Cu lattice. The cobalt signal practically disappears after 3 hours of milling, unlike the iron signal which takes longer time to be absent, up to 16 hours of milling it does not disappear completely. The XRD also provides information on the effect of the amount of SiO₂, because the presence of the ceramic delays the entrance of Fe and Co atoms into de Cu. This

effect is confirmed observing the peaks of the iron, which do not disappear after 3 hours of milling. Electron microscopy images show how the ceramic component forms small agglomerates in the powder particles as well as their surface deformation.

The obtained results from SQUID show that M_s increases with increasing milling time, because the sample is more affected by composition than by the grain size, so the diffusion of Fe and Co favors this property. Conversely, the presence of ceramic affects negatively because it hinders the mobility of magnetic domains. The other properties, M_r , H_c and BH_{max} behaves similarly and differ from M_s behaviour due to:

- They are more affected by the microstructure, and this means that in 3 hours of milling they reach their maximum value, because in the early stages the grain size increases. Since 8 hours of milling the reduction of grain size occurs causing a reduction of these properties.
- The effect of hindering the mobility of magnetic domains in this case benefits these properties, because the sample has been previously magnetized, then it is more difficult to demagnetize it.

Ferromagnetic behavior of the obtained materials is checked through the MFM images with the clear observation of different magnetic domains in the powder particles.

RESUM

En aquest treball s'estudiarà el sistema Cu-Fe-Co (50-25-25 % en pes respectivament) nanoestructurat mitjançant la mecanosíntesis i les seves propietats microestructurals i magnètiques. Se li ha afegit un additiu ceràmic, SiO₂, per tal de veure els canvis que provoca en aquestes propietats.

La mecanosíntesis, o síntesis mecànica consisteix en la mòlta amb boles metàl·liques o ceràmiques d'un sistema de diferents metalls o ceràmiques o ambdós per obtenir aliatges en fred, la qual cosa permet crear, per exemple, aliatges a partir de metalls immiscibles entre ells, situació impossible pels mètodes convencionals.

Les propietats microestructurals s'analitzaran mitjançant la tècnica de difracció de raigs X (DRX) i microscòpia electrònica de rastreig (SEM-EDS), mentre que les propietats magnètiques seran obtingudes a través de la tècnica SQUID, que aplica un camp magnètic sobre la mostra i enregistra la magnetització de la mostra a mesura que varia aquest camp magnètic exterior.

Pel que fa al magnetisme, aquest és degut als moviments dels electrons en els orbitals i al seu número d'espín. El sistema d'aquest treball es ferromagnètic, és a dir que es comporta com petits dipòls magnètics, anomenats dominis magnètics, i en presència d'un camp magnètic aquests tendeixen a alinear-se en la direcció del camp. Les propietats que interessin en aquest camp són la magnetització màxima (M_s), la magnetització romanent (M_r), el camp coercitiu (H_c) i el producte d'energia màxima (BH_{max}). Per confirmar la presència dels dominis magnètics també es prendran imatges MFM.

La composició a estudiar de la pols que s'ha escollit es divideix en tres sèries en funció de la quantitat de ceràmic. Les sèries són la S1, amb un 1% en pes de SiO₂, la S3, amb 3 % i la S10 amb 10%, totes elles amb 4 temps de mòlta diferents (3, 8, 12 i 16 hores).

A través dels difractograms de rajos X s'ha vist que a mesura que augmenten les hores de mòlta, el Fe i el Co s'introdueixen dintre de la xarxa del Cu. El senyal del cobalt desapareix

pràcticament a partir de les 3 hores, mentre que el ferro tarda més, fins a les 16 hores no desapareix completament. La DRX també aporta informació de l'efecte de la quantitat de SiO_2 , ja que com més contingut de ceràmic hi ha, més tarden el Fe i el Co en entrar en la matriu del Cu. Aquest efecte es confirma observant el senyal del ferro, ja que aquest no desapareix al primer temps estudiat, que són les 3 hores. Les imatges de microscòpia electrònica mostren com el component ceràmic forma petits aglomerats en les partícules de pols i també la deformació superficial d'aquestes.

De les propietats magnètiques, els resultats obtinguts mostren que la M_s augmenta amb les hores de mòlta que rep la mostra, ja que aquesta es veu més afectada per la composició que per la mida de gra, per tant la difusió del Fe i el Co afavoreix aquesta propietat. Ans al contrari, la presència de ceràmic afecta negativament, ja que aquest component dificulta la mobilitat dels dominis magnètics. La resta de propietats (M_r , H_c i BH_{max}) segueixen un comportament igual entre elles, però diferent de la M_s per dos motius:

- Es veuen més afectades per la microestructura que per la composició, i això fa que a les 3 hores assoleixin el seu màxim valor (temps de mòlta on hi té lloc el creixement de mida de gra) i a partir d'aquí decreix el seu valor amb les hores de molta.
- L'efecte de dificultar la mobilitat dels dominis magnètics en aquest cas beneficia aquestes propietats, ja que la mostra ja ha sigut magnetitzada, i llavors costa més desmagnetitzar-la.

A través de les imatges de MFM es comprova el comportament ferromagnètic del material amb la presència clara de diferents dominis magnètics en les partícules de pols.

INTRODUCTION

Mechanical alloying (or mechanosynthesis) is a solid-state powder processing technique involving repeated cold welding, fracturing, and re-welding of powder particles in a high-energy ball mill. This technique has applications in many fields, an example is the aerospace industry producing oxide-dispersion strengthened (ODS) nickel- and iron-base superalloys. At present, the chemical industry uses many products obtained by mechanosynthesis, like different types catalysts [1].

The present project will study the system formed by Cu-Fe-Co (50:25:25 mass ratio) powder. Cu-Fe-Co alloys have useful magnetic properties, this is the reason for their potential to be used in very different fields such as microelectronic parts and circuit systems or applications that make use of their giant magnetoresistance effect (GMR). In addition, the limited solubility of iron and cobalt in copper allows the matrix to retain high conductivity [2].

In order to provide new physical, mechanical and magnetic properties, silica (SiO_2) is added in the mechanical alloying process. Silica is a brittle material that fractures during the milling. Also the powder gets other utilities, like chemical applications as a catalyst in the fuel industry as well as electric resistance.

In the last years, new magnetic materials are being developed, but these materials are different from the rest because of the nanoscale, which opens a new window of opportunities. Magnetic properties depend on crystallite size, lattice strain and element shape. All of these factors determine the hysteresis loop and consequently affect magnetic parameters such as saturation magnetization, \mathbf{M}_s , coercivity field, \mathbf{H}_c , and magnetic remanence, \mathbf{M}_r . Ferromagnetic materials are constituted in spontaneously magnetized regions or domains (Weiss domains) separated by domains walls (Bloch walls) [3,4].

Several previous studies confirms these applications, therefore in the present project some parameters established by them will also be used in order to compare the results.

2. OBJECTIVES AND PROJECT SCHEDULE

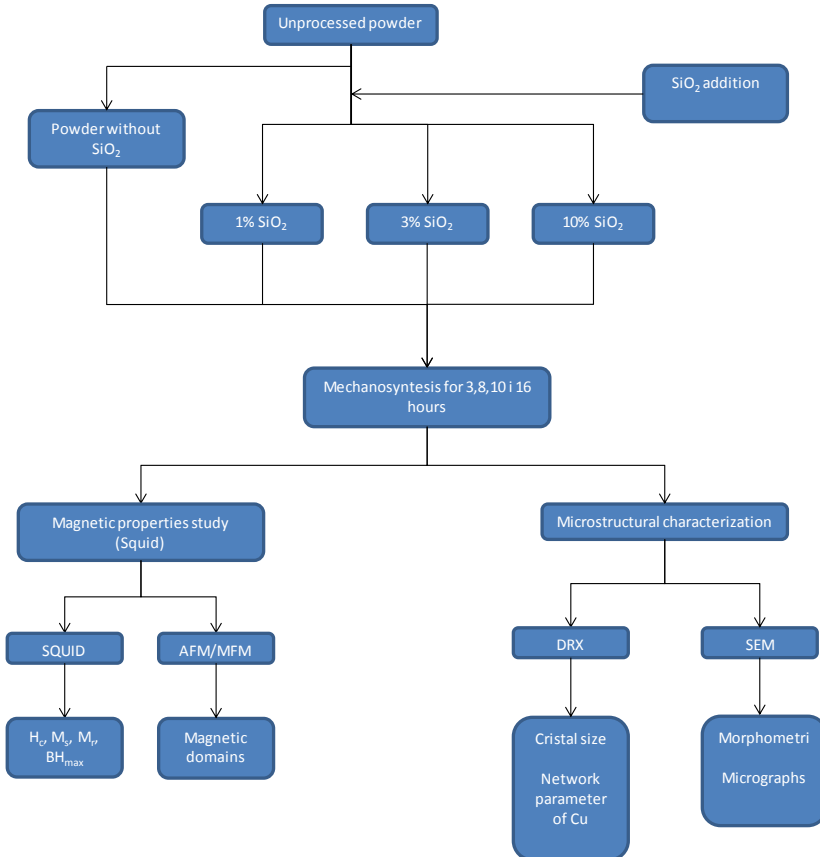
2.1 OBJECTIVES

The objectives of this project are:

- Synthesis of the composite powder formed by Cu-Fe-Co powder by mechanical alloying with SiO₂ as the ceramic reinforcement processed at different milling times.
- Characterization of the effect of milling time and the percentage of ceramic in the magnetic properties.
- Comparison of the results for Cu-Fe-Co/SiO₂ with composite powder of Cu-Fe-Co/Al₂O₃.

2. PROJECT SCHEDULE

The diagram shown in the next page describes the procedure carried out in the present project.



Schedule 1: Flow diagram of the project

The project follows the next steps:

1. Mechanical alloying of all the powder compositions for the different milling time.
2. Preparation of samples for testing and characterization with SQUID, DRX, SEM and AFM/MFM.
3. Analysis, calculus and discussion of the results to characterize the properties of interest.
4. Conclusions

3. FONAMENTS TEÒRICS

3.1 SÍNTESI MECÀNICA

La síntesi mecànica és una tècnica que consisteix en la mòlta amb boles metàl·liques o ceràmiques, segons el material a tractar, d'un sistema en pols que pretén aconseguir un aliatge en estat sòlid, la qual cosa permet realitzar aliatges que no es podrien crear per els mètodes convencionals [5].

Durant la mòlta, la pols es veu sotmesa a una alta energia, el què provoca una deformació plàstica severa i constant, que donarà lloc a múltiples fractures i soldadures. El resultat d'això és la síntesi d'aliatges en fred amb propietats diferents al sistema inicial. Les característiques que més influeixen en la mòlta són la mida i forma de partícula, la mida de cristall, la composició química, la densitat, la ductilitat, la duresa, la compressibilitat, la difusivitat i la maleabilitat [6,7].

Aquestes característiques determinen l'evolució del procés d'aliatge, i destaca la ductilitat com la més important. Segons aquest criteri, es diferencien 3 tipus de sistemes:

- **Sistema dúctil-dúctil:** El mecanisme que predomina en aquest tipus de sistema és la soldadura.
- **Sistema dúctil-fràgil:** En aquest cas hi ha un efecte proporcional entre la soldadura i la l'efecte del material fràgil, la fractura.
- **Sistema fràgil-fràgil:** Predomina la fractura.

A l'inici de la mòlta, es produeixen les primeres soldadures, que formen altres superfícies, que tornen a fracturar, i així fins que finalitzi. A mesura que augmenta el temps de mòlta, s'incrementa la duresa i la fragilitat de la pols, la qual cosa també augmenta el nombre de fractures. Degut a aquestes i a les posteriors soldadures es formen noves superfícies, que es

tornen a fracturar, i així indefinidament. Per l'efecte d'aquests fenòmens es formen els "nous" aliatges per difusió.

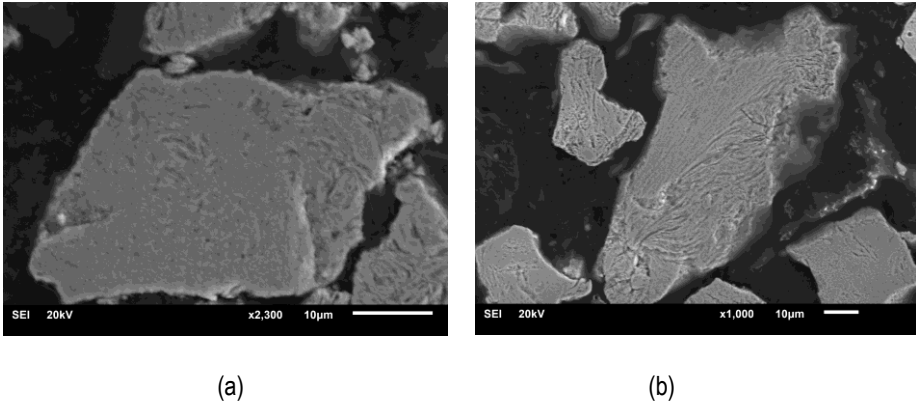


Figura 3.2: Imatges SEM de les mostres de 3 hores (a) i 8 hores (b) de mòlta amb 10% de sílice

3.1.1 Pols composta a estudiar: Cu-Fe-Co + SiO₂

El compost metàl·lic per si sol presenta el cas de sistema dúctil-dúctil, ja que es tracta d'un conjunt de metalls dúctils, al contrari que el SiO₂, que és un material ceràmic i per tant fràgil. Durant la mòlta, el ceràmic no es deforma, si no que es fractura i provoca també fractures en les partícules metàl·liques, i com a conseqüència, apareixen defectes molt marcats en les partícules de pols. El SiO₂ no es difon dintre de la xarxa metàl·lica, sinó que forma petits aglomerats dintre dels grans de pols.

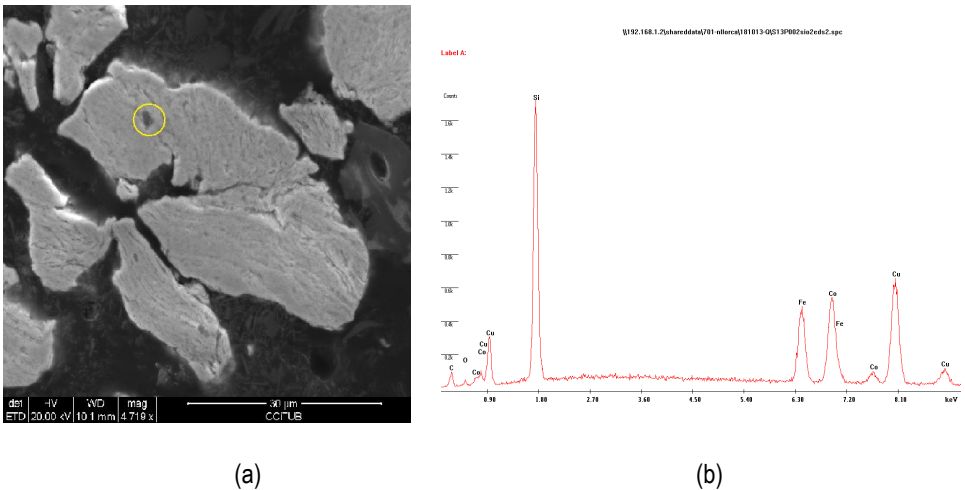


Figura 3.3: a) Image SEM de la mostra S1-3-P; b) Anàlisi EDS de la zona encerclada en a)

3.1.2 Variables de la mecanosíntesis

Els factors que més afecten a la síntesi mecànica són el tipus de pols i l'aparell que es faci servir (molí) amb les variables corresponents. Les que s'han elegit alhora de realitzar aquest projecte es mostren a la següent llista [8]:

- Tipus de molí
- Contenedor de mòlta
- Velocitat de mòlta
- Atmosfera de mòlta
- Temps de mòlta
- Relació BPR (Ball-to-powder weight ratio)
- Temperatura de mòlta

Alhora d'elegir aquestes variables s'havien de tenir en compte altres propietats, com per exemple que el material de les boles i del contenidor del molí fos adequat per poder deformar i fracturar la pols sense sofrir cap desperfecte. Un altre exemple seria l'augment de la temperatura degut a la mòlta, que podria afectar seriosament als resultats.

3.2 PROPIETATS MAGNÈTIQUES

El magnetisme és produït degut als moviments en l'orbital i l'espín dels electrons i en la interacció d'aquests electrons entre els altres. Quan els electrons es mouen a través d'un conductor, es produeix el camp magnètic, creant les línies de camp perpendiculars al conductor [3].

Els materials responen de manera diferent a la presència d'un camp magnètic. Depenent de la seva resposta davant d'un camp magnètic extern, es diferencien [4]:

- **Diamagnetisme:** Quan se li aplica un camp magnètic, els dominis magnètics d'aquests materials tendeixen a oposar-se lleugerament.
- **Paramagnetisme:** Els dominis d'aquests materials s'alineen amb el camp magnètic extern però no tenen cap interacció entre ells, per la qual cosa es necessita un gran camp magnètic per alinear-los a tots.
- **Ferromagnetisme:** En presència d'un camp magnètic aquests tendeixen a alinear-se en la direcció del camp.
- **Antiferromagnetisme:** Una vegada aplicat el camp, els dominis s'alineen de forma antiparalela, de manera que els moments magnètics dels àtoms s'anul·len inhibint la magnetització.
- **Ferrimagnetisme:** Presenta un ordenament magnètic dels moments magnètics, de manera que tots els moments estan alineats en la mateixa direcció però no necessàriament en el mateix sentit, cosa que provoca que alguns s'anul·lin entre si.

Els materials en que es treballen en aquest projecte són ferromagnètics, de manera que es farà una referència especial a continuació.

3.2.1 Ferromagnetisme

Aquests materials es comporten com petits dipòls magnètics i en presència d'un camp magnètic aquests tendeixen a alinear-se en la direcció del camp

Es coneix que quan estan sotmesos a un camp magnètic extern H , els dominis magnètics adquireixen un moment magnètic orientat en la mateixa direcció i sentit que el camp. Per els metalls ferromagnètics amb el qual es treballa en aquest projecte, la contribució de l'espín és l'influència més important sobre el moment magnètic [11].

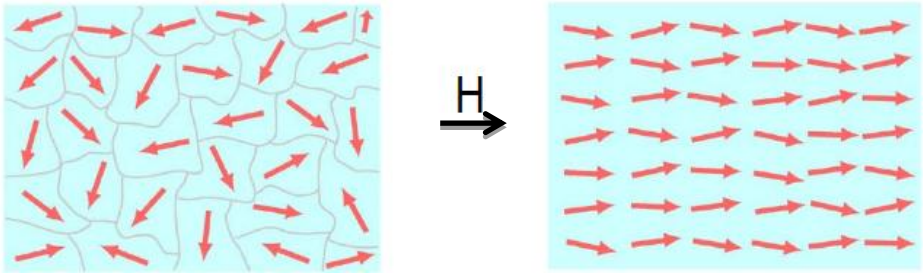


Figura 3.4: Il·lustració de l'efecte d'un camp magnètic extern H en els moments magnètics dels dominis d'un material ferromagnètic.

A partir d'aquí es pot definir un nou paràmetre, la magnetització M , com el moment magnètic per unitat de volum de sòlid [4].

$$M=m/V$$

En la majoria dels materials, el valor de la magnetització M va en funció del camp magnètic exterior H mitjançant una constant de proporcionalitat, la susceptibilitat magnètica χ com mostra la següent equació.

$$M=\chi H$$

El camp magnètic total, B , és el resultat de l'efecte magnètic entre el camp magnètic exterior H i de la magnetització del material M .

$$B = \mu_0 (H + M)$$

En el cas dels materials ferromagnètics, la susceptibilitat magnètica no és un valor constant, sinó que es veu fortament afectada per el camp magnètic aplicat i de la història prèvia del material.

Per caracteritzar la magnetització d'aquests materials es defineix el cicle de histèresis. Aquest cicle mostra la magnetització del material M en funció del camp magnètic aplicat H . Una il·lustració de la forma d'aquest cicle es mostra en la figura 3.5. El punt 0 correspon a l'estat inicial del material, i a mesura que augmenta el camp magnètic H , augmenta la magnetització per la corba de magnetització inicial. Si la magnetització supera el punt 1 i arriba al punt 2, la magnetització es torna irreversible. A partir d'aquí, en funció del camp magnètic H , la magnetització sempre segueix el camí marcat per el cicle.

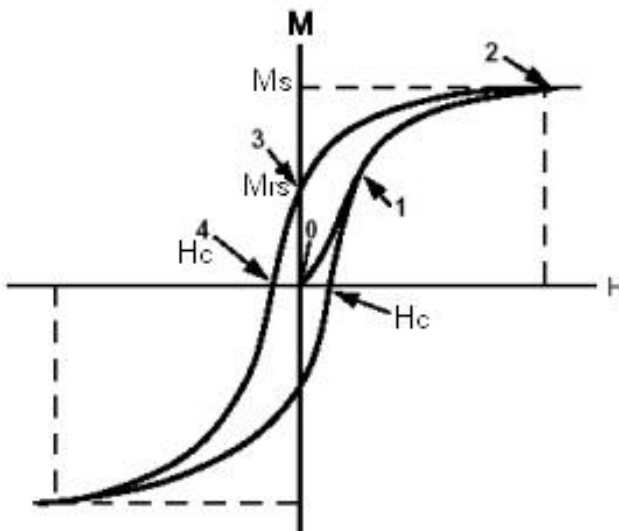


Figura 3.5: Cicle d'histèresis

Els paràmetres a definir en el cicle d'histerèsis són [4]:

- **Magnetització de saturació (M_s):** Magnetització màxima que pot assolir el material.
- **Romanència magnètica (M_r):** Magnetització que posseeix el material quan el cap magnètic H és nul.
- **Camp coercitiu (H_c):** És el valor (en valor absolut) que ha d'assolir el camp magnètic H per anular la magnetització del material M .
- **Producte d'energia màxim (BH_{max}):** Es tracta de l'àrea ocupada per el major rectangle que pot incloure's en la corba de desmagnetització del cicle (segon quadrant). Com més gran sigui aquest paràmetre, més energia serà capaç d'emmagatzemar el material.

A partir d'un dels paràmetres anteriors, es poden definir tres tipus de materials ferromagnètics diferents [9]:

- **Durs:** $H_c > 10^4$ A/m, elevats M_s i BH_{max}
- **Intermitjos:** H_c entre 10^4 i 10^3 , M_s mitjana
- **Tous:** $H_c < 10^3$, elevada M_s i baix BH_{max}

3.2.2 Anisotropies magnètiques

Abans de l'estudi dels dominis, és necessari estudiar algunes característiques sobre la influència que tenen l'estructura del cristall i la forma dels grans en la direcció de la magnetització.

Com se sap, els materials ferromagnètics estan subdividits en volums petits, anomenats dominis. Cada un dels dominis té la seva magnetització, que es diferent de domini a domini, i es magnetitzen espontàniament fins a la saturació.

En un cristall ferromagnètic existeix una energia denominada energia d'anisotropia que fa que la imantació s'orienti preferentment al llarg de certs eixos cristal·logràfics definits anomenats direccions de fàcil imantació [10].

Es diferencien tres tipus d'anisotropia magnètica:

- **Anisotropia magnetocristal·lina:** Propietat intrínseca dels materials ferromagnètics, independent de la mida de gra i de la forma. Consisteix en l'energia necessària per a rotar els dominis magnètics dels monocristall de difícil imantació a la direcció del camp.
- **Anisotropia de tensió o magnetoelàstica o magnetoestricció:** Quan es magnetitza un cristall prèviament desmagnetitzat, aquest experimenta un esforç o tensió al llarg dels eixos cristal·logràfics, és a dir que en presència d'un camp magnètic el material pot experimentar variacions en les seves dimensions, igualment al contrari, si varien les dimensions del material varia la seva magnetització.
- **Anisotropia de forma:** Depèn de la geometria de les mostres analitzades. La discontinuïtat de la magnetització un cop magnetitzat un cos en una determinada direcció, en la seva superfície té lloc l'aparició de càrregues magnètiques la distribució de les quals, si el cos té una longitud finita, provoquen la generació d'un camp magnètic anomenat desmagnetitzant (H_b). Aquest té una direcció oposada a la magnetització, i el valor d'aquest depèn de la geometria de la mostra, i serà menor al llarg de la major dimensió de la mostra [2].

3.2.3 Dominis magnètics

Com s'ha dit abans, en els materials magnètics existeixen subvolums, divisions dintre del propi material que s'anomenen dominis. Cada domini es magnetitza espontàniament fins la saturació, però la direcció de magnetització varia de domini a domini, separats per el que es denomina paret de Bloch.

Dins de la paret de Bloch s'hi troben espins amb direccions molt diferents a les de fàcil magnetització i per tant com més gruixuda sigui aquesta, més elevada serà l'energia d'anisotropia del domini [4,10].

Dintre dels materials ferromagnètics, els tous presenten una magnetització més favorable degut a que tenen uns dominis magnètics més grans.

La temperatura és important en aquests casos, ja que existeix una temperatura determinada per a cada material ferromagnètic per sobre de la qual aquest perd les seves propietats magnètics. Aquesta temperatura s'anomena temperatura de Curie (T_c).

4. EQUIP EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESI MECÀNICA

L'equip amb el que s'ha realitzat el procés de la mecosíntesi és un molí de boles planetari, el Pulverisette 6 de la companyia Fritsch® (figura 4.1).



Figura 4.1: Molí de boles planetari Pulverisette 6.

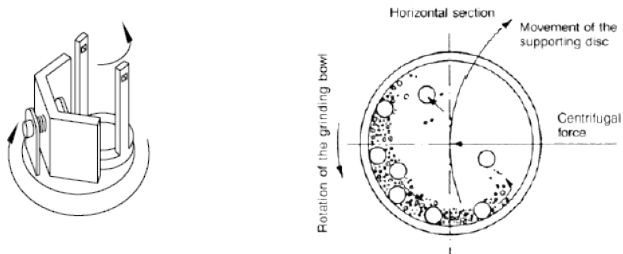


Figura 4.2: Exemple de funcionament d'un molí de boles planetari

Aquest aparell permet l'ús d'un sol recipient, en aquest cas d'acer inoxidable tractat i 250 mL de capacitat. Per portar a terme la mòlta s'han utilitzat també unes boles del mateix material que el contenidor amb un diàmetre de 10 mm.

En la figura 4.2 s'ensenya un exemple del funcionament de l'equip utilitzat en aquest apartat.

4.2 MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG (SEM-EDS)

El microscopi utilitzat en aquest projecte és el FEI QUANTA 200 (figura 4.3), localitzat en els centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona.

Aquest microscopi utilitza un feix d'electrons d'elevada energia que realitza un escombrat de la superfície de la mostra, que ha de ser conductores, mitjançant un feix d'electrons que reboten sobre la superfície i mitjançant una sèrie de sensors, el microscopi recull la informació.



Figura 4.3: Microscopi electrònic FEI QUANTA 200

Les mostres per poder realitzar aquesta caracterització s'han preparat per metalografia convencional (embotides en una embotidora IPA 30 Remet, desbastades i polides amb papers abrasius i suspensió de diamant, Struers i Buehler respectivament).

4.3 DIFRACCIÓ DE RAIGS X (DRX)

L'equipament utilitzat per dur a terme aquesta tècnica ha estat un difractòmetre Siemens D500 a una longitud $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5418\text{Å}$) dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de la Barcelona.

La tècnica DRX consisteix en la incidència d'un feix de raig X sobre la mostra que es difracta en direccions i intensitats determinades, donant informació sobre l'estructura cristal·lina d'aquesta.

Per analitzar els resultats obtinguts de l'aparell de difracció s'ha utilitzat el software PANalytical X'pert Pro MPD θ/θ .

4.4 DISPOSITIU SUPERCONDUCTOR D'INTERFERÈNCIA QUÀNTICA (SQUID)

A través d'aquest dispositiu s'obtenen les propietats magnètiques d'una mostra, en el nostre cas, de pols metàl·lica. L'aparell utilitzat ha sigut el Quantum Design SQUID MPMS-XL.

Primer la mostra passa a través de 4 bobines en sèrie superconductores que apliquen un camp magnètic. Després aquesta mostra passa a través de les unions de Josephson, i la magnetització obtinguda pel material crea un camp elèctric de d'intensitat determinada. En funció d'aquesta corrent elèctrica s'obté el cicle d'histerèsis de la mostra [12,13].

4.5 MICROSCOPIS DE FORCES ATÒMIQUES I MAGNÈTIQUES (AFM/MFM)

L'AFM o microscopi de força atòmica és un instrument mecànic i òptic capaç de detectar forces de l'ordre de nanonewtons. És capaç de registrar contínuament la topografia d'una mostra mitjançant una punta afilada de forma cònica o piramidal.

La MFM (microscòpia de força magnètica) és una varietat de l'AFM, on la punta afilada està altament magnetitzada. A diferència de l'AFM, quan s'enregistra l'activitat magnètica de la

mostra, la punta afilada no toca la superfície, sinó que es manté a una distància determinada, i al passar per sobre de cada domini magnètic de la mostra, la sonda enregistra una interacció en funció de les propietats d'aquell domini. Això permet la caracterització dels dominis d'una part determinada de la superfície de la mostra.

L'equipament per poder portar a terme aquesta tècnica ha sigut el AFM Dimension 3100 (Veeco). Per poder interpretar els resultats obtinguts amb aquesta tècnica també s'ha fet servir el programa NanoScope Analysis de Veeco Instruments.

5. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

5.1 MATERIALS DE PARTIDA

Es parteix d'un sistema metàl·lic en pols, composta per coure, ferro i cobalt, amb una proporció en pes de 50:25:25, respectivament, amb una puresa igual o superior al 99.99%. L'estructura cristal·logràfica inicial dels tres elements emprats són:

- CC per al ferro i al cobalt
- CCC per el coure

A aquesta pols se li afegirà diferents percentatges en pes de SiO_2 creant 3 sèries compostes:

- 1% SiO_2
- 3% SiO_2
- 10% SiO_2

La nomenclatura d'aquestes mostres segueix un determinat patró. El primer terme fa referència a la quantitat de ceràmic de la mostra, sent S1, S3 i S10 un 1%, 3% i 10% de SiO_2 respectivament. El següent nombre indica el temps de mòlta al qual ha estat sotmesa la mostra, és a dir 3, 8,12 o 16. Per últim, es col·loca una P al final per motius de no confusió amb altres mostres del laboratori.

Per exemple, una mostra amb 10 % de SiO_2 i 8 hores de mòlta, la nomenclatura seria S10-8-P.

5.2 CARACTERÍSTIQUES DEL PROCESSAT DE LES SÈRIES

Aquestes sèries es tracten amb el molí de boles mencionat anteriorment, en les següents condicions [2]:

Paràmetre	Condicció de treball
Relació BPR	16:1
Atmosfera de treball	Argó
Contenedor	Acer inoxidable, 0.25 [L]
Velocitat de rotació ()	300 [rpm]
Velocitat de rotació del vial()	546 [rpm]
Cicle de treball ($t_{mòlta}+t_{repòs}$)	(30 + 30) [min]
Temps de mòlta	3, 8, 10 i 16 [h]

Taula 1: Condicions de treball de la mecanosíntesi

5.3 PREPARACIÓ MOSTRES DE SEM-EDS I MFM

Es posen les preparacions d'aquestes mostres perquè es faran servir les mateixes mostres per aquests dos assajos. Per la preparació es farà servir l'embotidora comentada en l'apartat d'equipament (4.2), amb el següent procediment:

1. Embotiment en calent d'una part molt petita de pols i barrejada amb una reïna conductora. La temperatura de treball ha sigut de 160°C, mentre que la pressió d'entre 2.5 i 3.5 bars.
2. Desbast de totes les mostres, primer amb un paper més abrasiu, Struers P320 (n° partícules abrasiu/àrea) i després per deixar la superfície preparada peel següent tractament amb papers abrasiu de desbast Struers de P600 i Struers P1200.
3. A continuació, es poleixen les mostres amb pasta de diamant, i de la mateixa manera que en el desbast, primer es fa un polit a 6 μm (mida de les partícules de diamant) i

després un altre a $1\ \mu\text{m}$ per deixar-lo preparat per la seva observació amb una superfície de polit mirall.

- Finalment, es procedeix a un atac químic amb clorur fèrric (5g de FeCl_3 , 98 ml d'etanol i 2 ml HCl). Aquest atac només s'ha realitzat a la meitat de cada mostra, quedant l'altra mitat sense atacar. La part atacada s'ha fet servir per observar amb el SEM, mentre que l'altra s'han agafat per les imatges MFM.



Figura 5.1: Embotidora IPA 30.

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

6.1 CARACTERITZACIÓ MICROSTRUCTURAL DE LA POLS COMPOSTA CU-FE-CO/SiO₂

Com s'ha explicat anteriorment, per realitzar aquesta caracterització s'ha fet una difracció per raigs X (DRX).

El primer tema a fer menció en aquest apartat és que en aquest projecte s'ha realitzat l'estudi de les diferents pols amb el reforç ceràmic. El motiu d'aquesta elecció és que aquest sistema de pols ja ha estat estudiat en anteriors treballs, dels que es farà servir els resultats per tal de comparar-los amb els d'aquest treball [2,7].

Amb els resultats d'aquesta prova es pretén veure l'efecte del temps de mòlta i de l'addició de sílice en la microestructura de la pols mitjançant els difractograms.

La següent figura mostra el senyal de difracció del sistema inicial sense sílice i no processada:

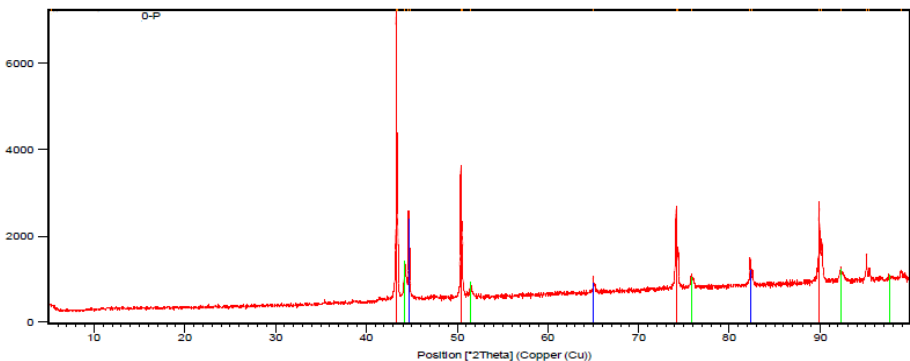


Figura 6.1: Diffractograma de la pols sense additiu ceràmic i no processada [7].

En els difractogrames s'observen una sèrie de pics. La posició d'aquests pics indica la presència d'un determinat element amb una determinada microestructura. En la figura 6.1 es pot veure 3 colors diferents, un per cada element, on el vermell es coure, el blau ferro i el verd cobalt.

S'ha pogut determinar a quin element corresponia cada pic gràcies al programa X'pert HighScore Plus, que a la seva base de dades té enregistrats els patrons de moltíssims elements, compostos i polímers.

Pel que fa al senyal del SiO_2 , no es trobarà en cap dels difractogrames, ja que es troba just al principi, molt prop del 0 de 2 theta, zona impossible de trobar cap senyal ja que el portamostres de l'equip produeix un senyal just aquí.

6.1.1 Evolució del sistema Cu-Fe-Co/SiO₂ segons el temps de mòlta

La diferència del temps de mòlta entre una mostra i una altra és el paràmetre que més efecte a la microestructura, ja que a mesura que augmenten les hores, més es difonen el cobalt i el ferro dintre de la matriu metàl·lica del coure.

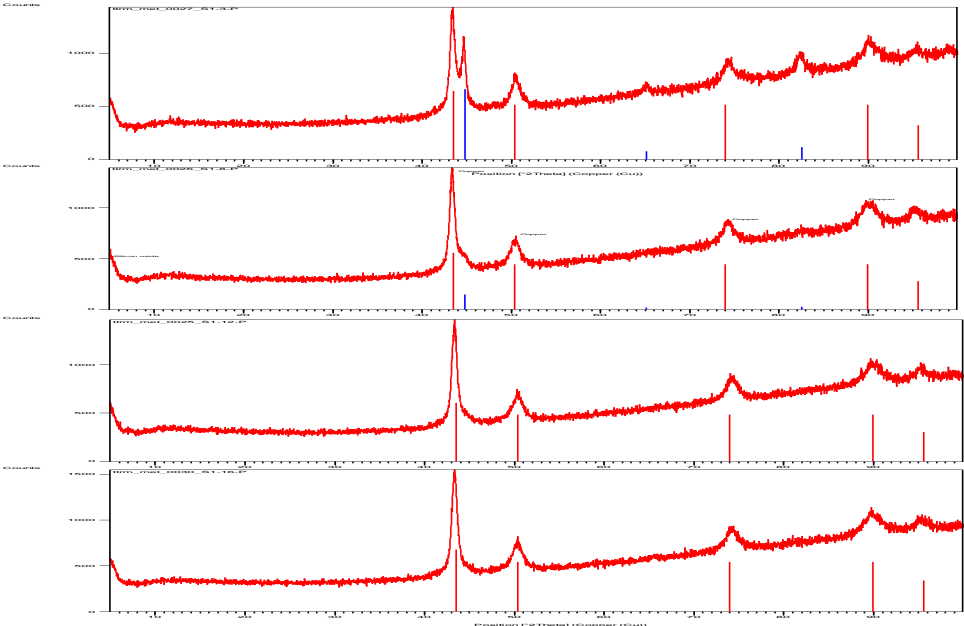


Figura 6.2: Difractogrames de la sèrie S1 (3, 8, 12 i 16 hores de mòlta respectivament)

Com es pot veure en la figura anterior de tota la sèrie S1, el senyal del cobalt pràcticament desapareix a les 3 hores, i a partir de 8 hores ja no hi ha res que indiqui la seva presència. Es pot deduir que ja ha entrat dins de la xarxa del coure, i si s'observa la zona on hi havia el seu pic, es veu com el pic del coure i del ferro s'ajunten en un punt bastant elevat degut al cobalt.

El senyal del ferro també es veu reduït a mesura que augmenten les hores. A les 8 hores encara té un senyal apreciable però ja molt feble, i a partir de les 12 hores de mòlta només es pot intuir la seva presència degut a un allargament al final del pic del coure, mentre que a les 16 ja no rastre visible.

Es pot concloure que la zona més conflictiva dels difractogrames i que aporta més informació és la que està compresa entre el 40 i el 46 (2 theta), ja que després d'hores de mòlta els senyals del cobalt i del ferro no són suficientment grans com per apreciar-les, i en canvi el del coure es veu eixamplat. Per poder obtenir més informació en aquesta zona s'ha realitzat

una deconvolució, que és un ajust matemàtic que es fa a partir del programa FullProf_Suite (winPLOT version 2007) i dels paràmetres obtinguts a partir dels difractograms.

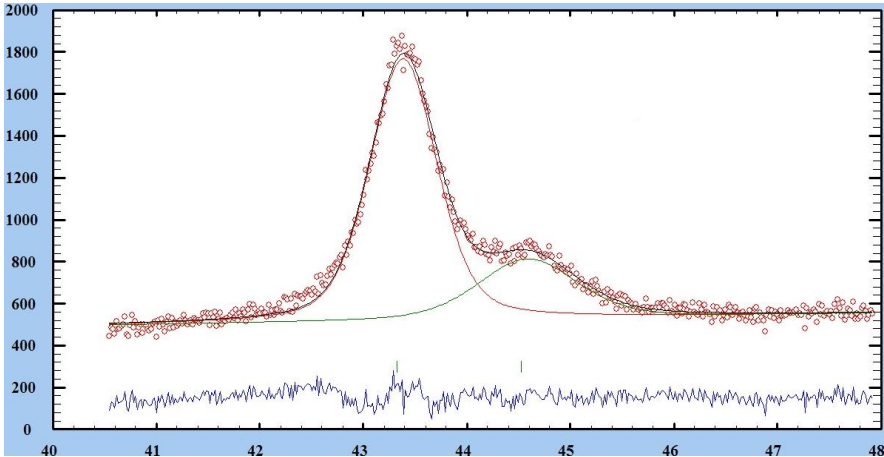


Figura 6.3a: Deconvolució de la mostra S10-8-P

En la figura 6.3a es mostra un ajust per deconvolució realitzat a la mostra S10-8-P, la mostra on es veu més evident com el senyal del ferro va desapareixent, transformant-se en un eixamplament del senyal del coure. Mitjançant la deconvolució s'identifica un pic menor situat just a la zona de l'eixamplament d'un altre pic, cosa que no es podria fer només amb un anàlisi visual del difractograma, i això indica la presència de dos fases, una s'identifica amb el pic més gran, que seria la Cu(Fe, Co) i en el pic més petit s'hi troba encara ferro que no s'ha difós en la nova fase [6].

Així com és fàcil veure aquest l'aliatge que té lloc entre el coure i els altres dos elements que s'internen en la seva xarxa, no es pot afirmar que té lloc un aliatge Fe-Co, entre altres coses perquè el senyal d'aquest aliatge és molt semblant al del ferro, i ja que aquest tarda més en desaparèixer que el cobalt, es fa impossible distingir si hi tenen lloc les dos fases.

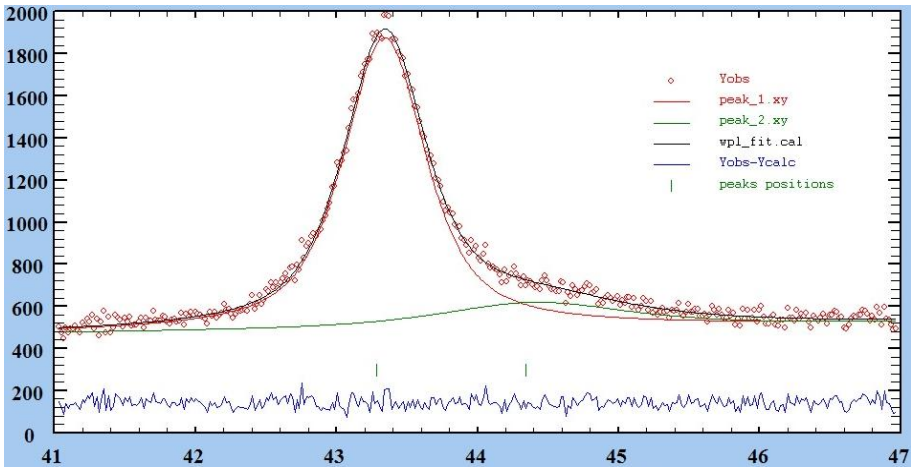


Figura 6.3b: Deconvolució de la mostra S10-12-P

En la següent figura, la 6.3b, es veu a través d'una deconvolució que a les 12 hores de mòlta només es pot intuir la presència del ferro degut a l'allargament al final del senyal del coure, però que ja no es pot trobar un pic clar.

6.1.2 Evolució del sistema Cu-Fe-Co/SiO₂ segons la quantitat de SiO₂

En aquest apartat es s'estudiarà l'efecte de l'addició del compost ceràmic SiO₂ en la microestructura de la pols.

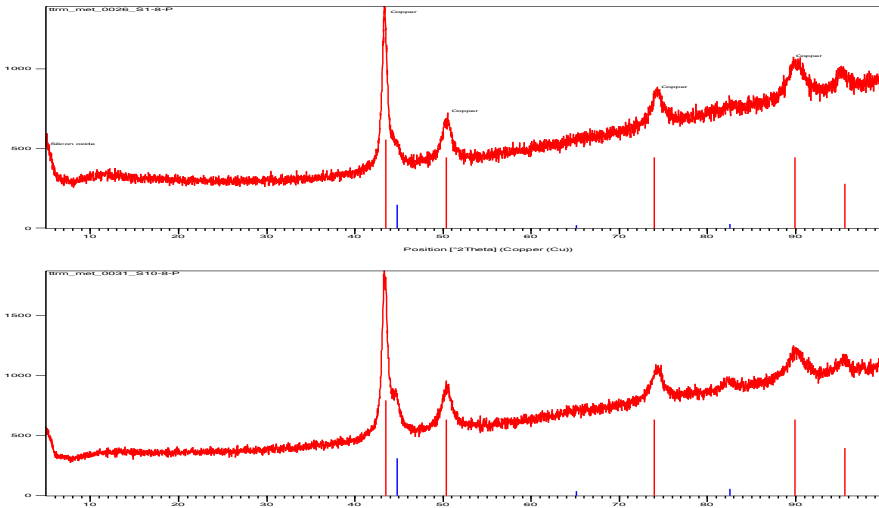


Figura 6.4: Difractogrames de les mostres S1-8-P i S10-8P, respectivament

Com es pot apreciar en la imatge anterior, figura 6.4, en el pic més gran del coreu es veu més clar el senyal del ferro per la presència d'una zona horitzontal unida a mitja altura del pic del coreu, cosa que només pot significar que encara hi ha ferro.

Aquest fet es veu molt més clar a les 8 hores de mólta, ja que a les 3 hores el pic del ferro encara es molt clar, mentre que a les 12 hores ja és molt poc apreciable.

La causa per la qual els pics presenten aquestes diferències és que l'addició d'un element ceràmic, com s'ha vist en estudis anteriors, bloqueja lleugerament la introducció del ferro i el cobalt dins la matriu del coreu, la qual cosa provoca que als difractogrames amb més quantitat d'element ceràmic, la desaparició dels pics dels dos elements que es difonen es vegi lleugerament retardada.

6.2 ESTUDI DE LES PROPIETATS MAGNÈTIQUES

Mitjançant els cicles d'histèresis que proporciona la tècnica d'SQUID de cada sèrie, s'obtenen els valors de les propietats magnètiques del sistema.

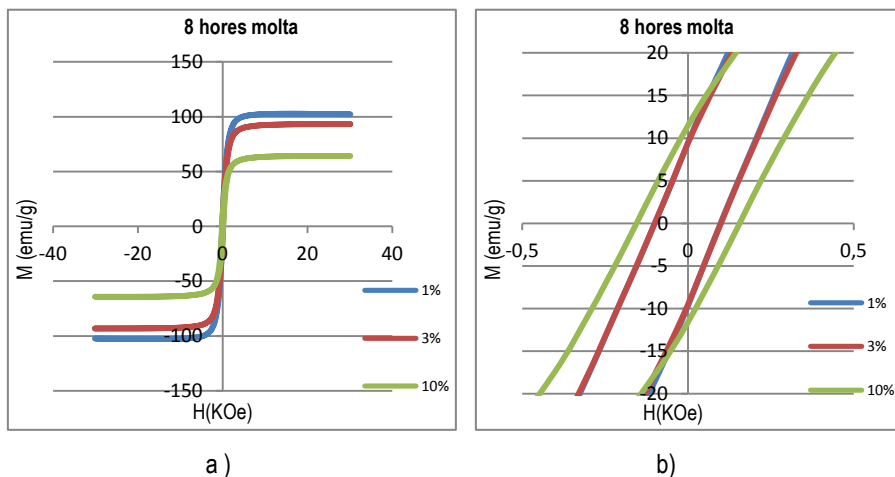


Figura 6.5: Representació dels cicles d'histèresi de totes les sèries amb 8 hores de molla.

a) Cicle complet. b) Ampliació a l'origen.

En aquesta figura es mostra un exemple d'un cicle d'histèresis de les mostres S1-8-P, S3-8-P i S10-8-P. La primera imatge ofereix una vista del cicle complet per tal de veure la forma d'aquests, mentre que en la segona s'aprecia molt millor l'eixamplada i la diferència entre ells. El perquè de les diferències entre les sèries s'explicarà a continuació a través de les propietats magnètiques a estudiar esmentades en l'apartat 3.2.1.

6.2.1 Magnetització de saturació (M_s)

Com s'ha explicat en l'apartat 4, aquest paràmetre ens indica la màxima magnetització que pot emmagatzemar un determinat material en presència d'un determina camp magnètic exterior H .

Mitjançant el cicle d'histèresis de cada sèrie, es troba el valor d'aquest terme en el punt màxim positiu de la seva representació.

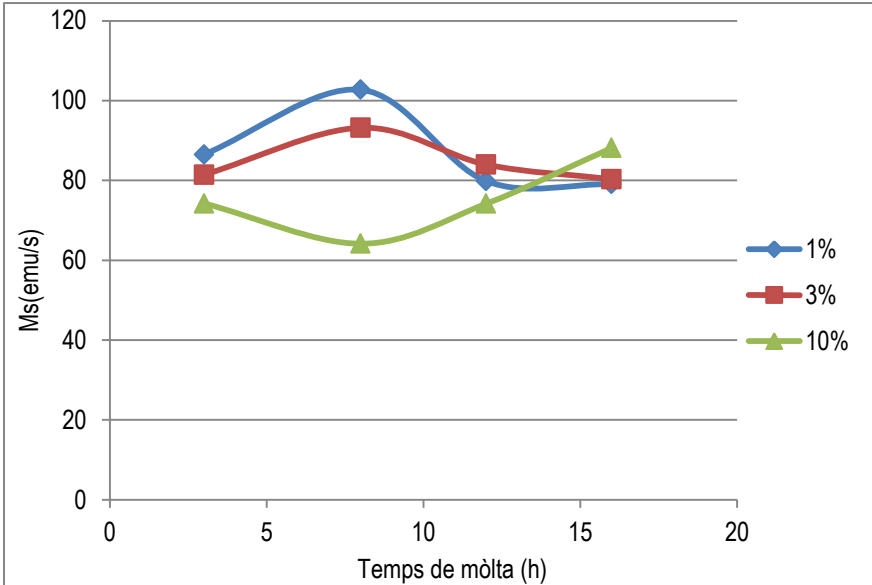


Figura 6.6: Magnetització de saturació enfront hores de mòlta de totes les sèries.

El paràmetre de magnetització de saturació és una propietat que es veu afectada per diversos factors, com la composició atòmica, la mida de gra i la temperatura. En aquest experiment no s'ha estudiat l'efecte de temperatura, però si els altres dos.

A la figura 6.6 es mostra la M_s enfront el temps de mòlta. Segons les dades d'un estudi anterior [2] es coneixen les propietats de la pols sense additiu ceràmic, del qual s'extreu que la pols sense additiu té una M_s major degut a que no té cap component no magnètic i que la pols no processada (sense mòlta) té el valor de M_s més baix. Això últim és degut a que en les primeres hores, a 3 i a 8 hores, tenen lloc les difusions del Fe i el Co en la xarxa del Cu i a que en les primeres hores de mòlta té lloc l'augment de mida de partícula, la qual cosa afavoreix la magnetització màxima que es capaç d'emmagatzemar el material. A mesura que augmenta el temps de mòlta les diferents sèries convergeixen a un valor molt semblant, degut a que totes tenen una microestructura molt similar.

La presència de SiO_2 afecta negativament a aquesta paràmetre, com s'ha dit al paràgraf anterior. Això es deu a que el SiO_2 provoca una disminució de la magnetització màxima degut a

que les partícules d'aquest material actuen dificultant el moviment dels dominis magnètics i la seva orientació.

En la Figura 6.6 s'observa una anomalia en el comportament que s'esperava de la mostra S10-8-P, ja que el valor de M_s hauria de ser el major de la sèrie S10. Una explicació raonable és que en aquesta mostra hi hagués una presència especialment elevada de SiO_2 , ja que és la pols amb més component ceràmic, la qual cosa provocaria un valor especialment baix de M_s .

6.2.2 Magnetització romanent (M_r)

Aquesta propietat indica la magnetització que roman en el material un cop aquest ja no es veu afectat per el camp magnètic exterior H . Es pot dir que la M_r depèn de la història del material, és a dir que depèn dels processos i proves que s'hagin fet sobre aquest, en el cas d'aquest estudi, una síntesi mecànica i la propi SQUID, mitjançant el qual s'ha trobat aquesta magnitud.

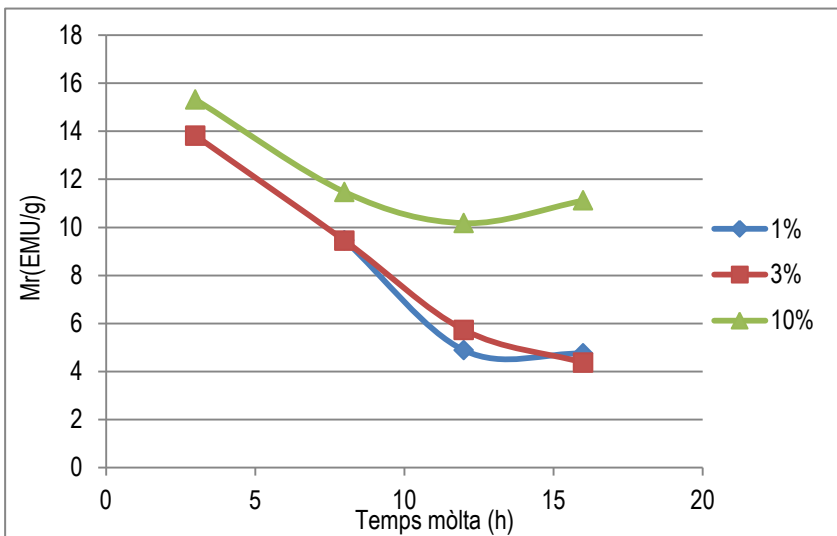


Figura 6.7: Magnetització romanent enfront hores de mòlta de totes les sèries.

Igual que en la **Ms**, a través de treballs anteriors [2] se sap que la pols no processada té uns valors de magnetització romanent inferiors. Però en aquest cas es veuen unes diferències qualitatives molt més grans que en la propietat anterior.

La **Mr** és una propietat que es veu especialment afectada per la microestructura, i d'aquí aquestes diferències. En les primeres hores de la mòlta es produeix un augment de la mida de cristall, mentre que a partir de 8 hores les mostres ja comencen a tenir una certa fragilitat degut a les constants deformacions, cosa que provoca l'afinament de la mida de cristall fins que assoleix ja uns valors apreciablement constants a 12 i 16 hores, cosa que es veu perfectament reflectida en la imatge anterior.

Hi ha a comentar una anomalia fàcilment visible a l'explicació anterior. En la sèrie de 10% en pes de material ceràmic, a les 16 hores la **Mr** és major que a 12 hores, encara que no sigui un augment molt significatiu. A aquestes dos hores els valors d'aquesta propietat, com ja s'ha comentat, són pràcticament iguals, com s'observa també en les dos altres sèries, així que aquest petit augment entraria dintre dels marges de la zona convergida. Igualment passa amb la mostra S1-16-P.

6.2.3 Camp coercitiu (H_c)

El camp coercitiu es defineix com el valor necessari del camp magnètic exterior **H** per a que la magnetització del material assoleixi un valor nul.

El valors d'aquesta pràctica es veuen representats en la següent gràfica:

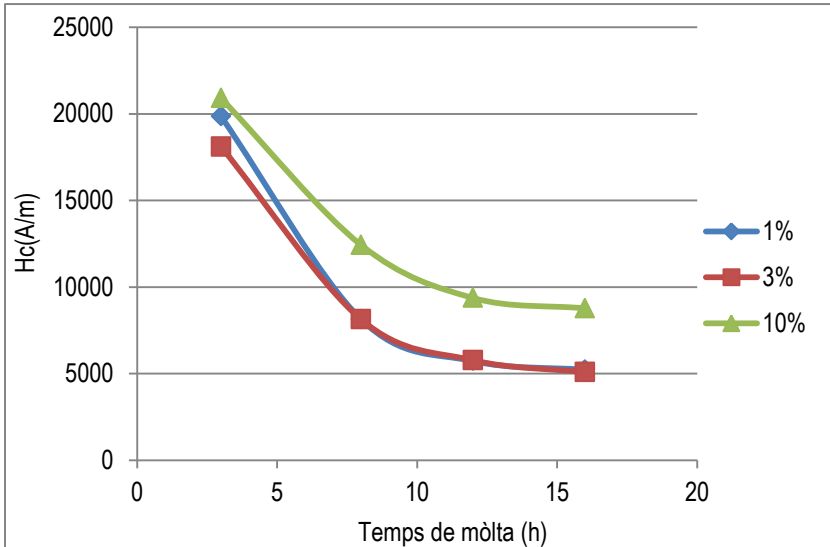


Figura 6.8: Representació del camp coercitiu enfront les hores de mòlta.

Igual que en la M_r , el camp coercitiu es sensible a tot tipus de processat que s'hagi dut a terme al material d'estudi i als canvis de composició en aquest. De fet, el M_r i el H_c són paràmetres dependents un de l'altre, d'aquí la seva similitud.

De la figura 6.8 es pot concloure que totes les sèries segueixen el mateix patró. Les sèries de menor % de ceràmic tenen pràcticament els mateixos valors, i això és degut a que la diferència en la deformació de la mida de cristall i en la composició són inapreciables. En canvi, la sèrie restant té una quantitat significativament més gran, lo que es reflecteix amb uns valors apreciablement majors de H_c . Es torna a complir que a les últimes hores es tendeix a adquirir un valor constant, ja que en la composició i la microestructura ja no hi té lloc cap canvi important.

6.2.4 Producte de màxima energia (BH_{max})

Aquest terme, com s'ha explicat a l'apartat 4, es troba mitjançant el segon quadrant del cicle d'histerèsis, trobant el major rectangle possible entre el cicle i els eixos. Per tant, s'entén que el producte de màxima energia depèn dels mateixos factors que el H_c i la M_r , ja que tots ells depenen enterament de la forma del cicle.

El BH_{max} està relacionat amb la màxima energia que es capaç d'emmagatzemar el material, i és una magnitud que es té molt en compte alhora buscar materials amb propietats magnètiques destacades.

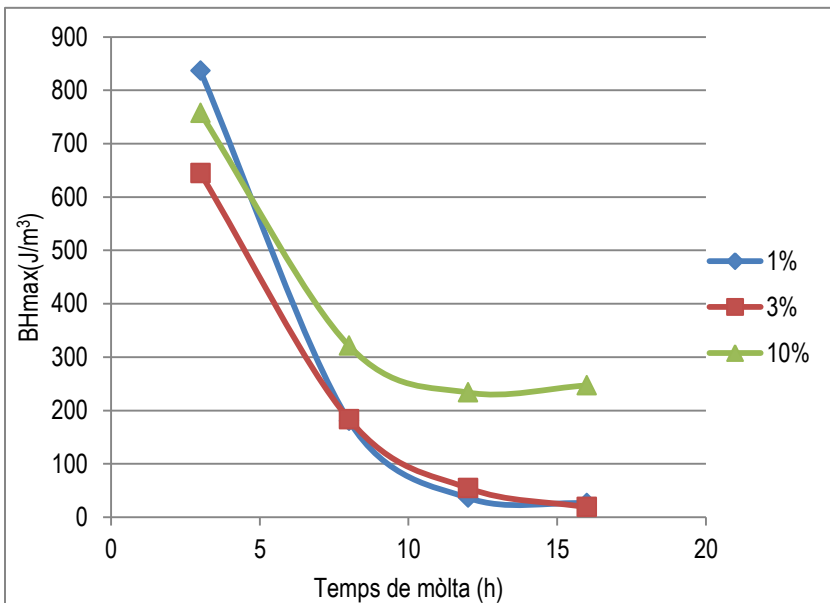


Figura 6.9: Representació de BH_{max} enfront hores de mòlta de totes les sèries.

Seguint la línia dels últims paràmetres, l'evolució d'aquest està relacionat amb l'augment de mida de cristall i el seu posterior decreixement.

Com ja s'ha vist en altres magnituds, la mostra S10-16-P té un valor lleugerament més elevat del que s'espera, però degut a que no és un valor gran, entra dins la zona on convergeix aquesta sèrie.

6.3 ESTUDI DE LA MICROESTRUCTURA

L'objectiu en aquests apartats era simplement confirmar la presència tal i com s'esperava dels dominis magnètics, i la deformació soferta des d'un punt merament visual. Per aquest motiu s'ha decidit ajuntar aquests dos temes en un mateix apartat.

6.3.1 Imatges de dominis magnètics

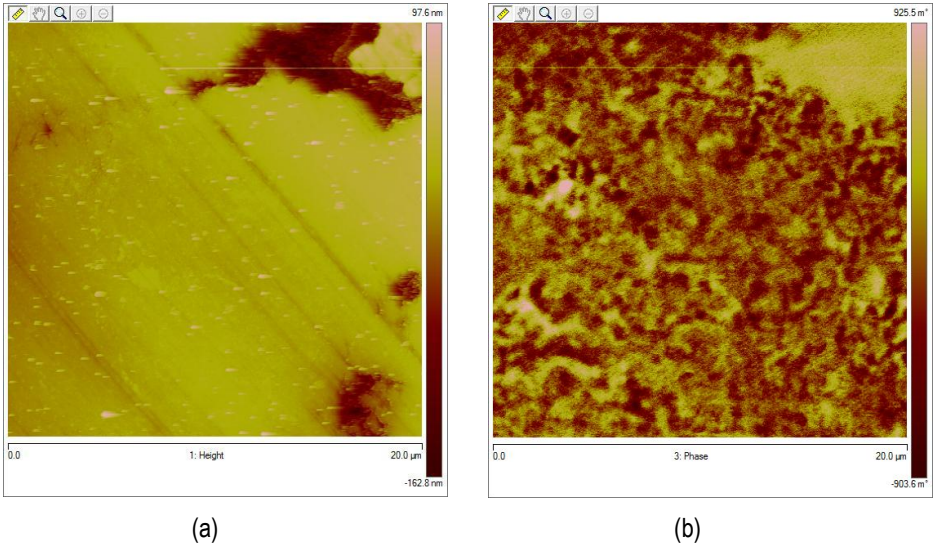


Figura 6.10: Imatge de MFM de la ostra S10-8-P. (a) Topografia de la mostra. (b) Imatge magnètica.

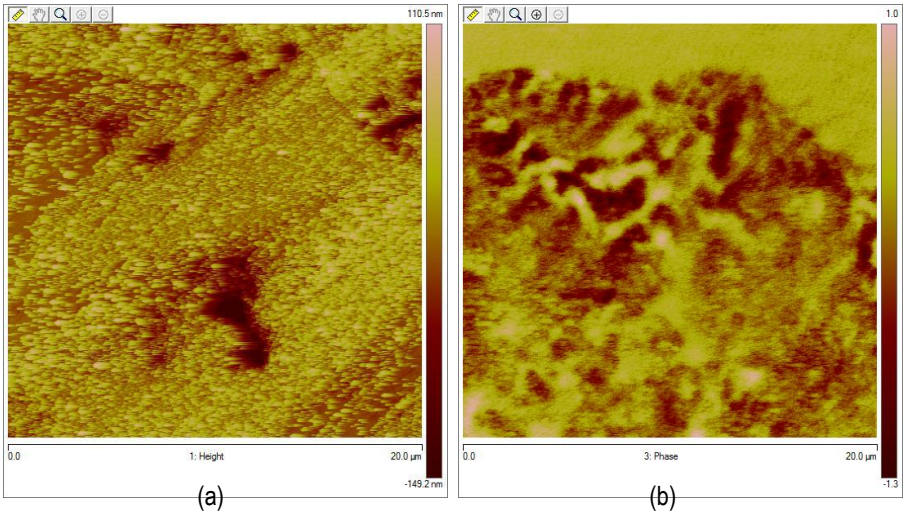


Figura 6.11: Imatge de MFM de la mostra S10-12-P. (a) Topografia de la mostra. (b) Imatge magnètica

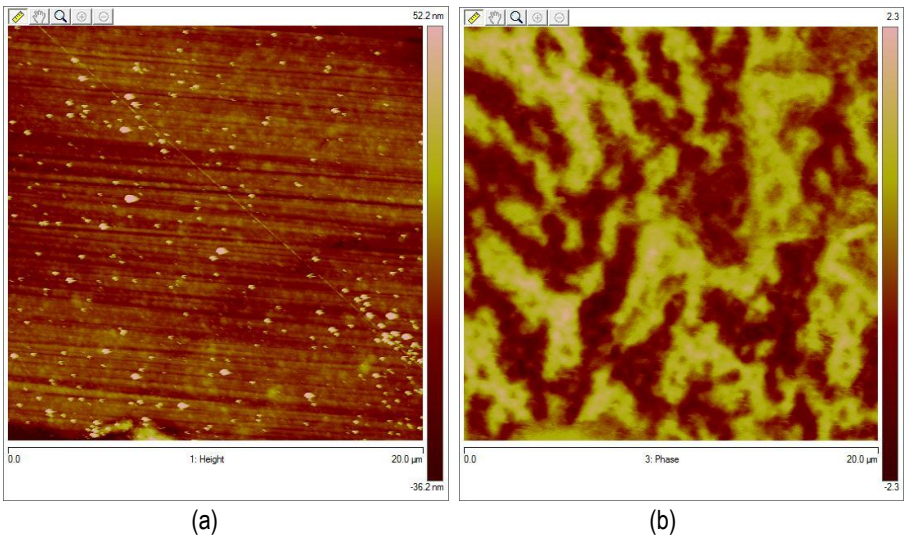


Figura 6.12: Imatge de MFM de la mostra S10-16-P. (a) Topografia de la mostra. (b) Imatge magnètica.

Les figures anteriors mostren imatges obtingudes del MFM de les tres mostres elegides. La superfície observada de la mostra és d'una zona de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$. La primera de les imatges mostra la topografia de la mostra, on les zones més fosques són les de menor altura i les més clares zones més elevades.

D'altra banda, la segona figura mostra els dominis magnètics de la mostra. Es veu clarament els diferents colors de la mostra, la qual cosa indica que cada domini reacciona d'una manera particular degut a la seva disposició davant de la punta magnètica.

Si es comparen les dos imatges de la figura 6.10, sembla que si hi ha una correlació entre elles, però això és degut simplement a que en la zona de dalt a la dreta de la figura 6.10a hi havia un enfonsament molt pronunciat.

En les altres imatges no es veu cap tipus de correlació. En la figura 6.11 (b) es veu una gran zona clara, que és la reïna, on es pot veure el límit entre un gra de pols del nostre sistema metàl·lic i la reïna, aquesta sense dominis magnètics.

L'última figura (6.12) és un exemple d'una topografia prou homogènia, mentre que, com cabria esperar, els dominis magnètics es veuen clarament diferenciats entre ells.

Si observem l'evolució de les mostres, es veu clarament que en la figura 6.12 (mostra S10-16-P) els dominis magnètics són més grans i tenen una forma dendrítica que en la figura 6.10 (mostra S10-8-P) que tenen un contorn més difós, i ja que la primera figura correspon a la mostra de 16 hores de mòlta, es pot concloure que l'augment de temps de mòlta afavoreix el creixement dels dominis.

Aquest creixement va en funció de l'evolució dels paràmetres magnètics amb el temps de mòlta. Com s'ha mencionat en l'apartat 6.2.1, el temps de mòlta incrementa el valor de M_s i en canvi redueix el valor de H_c i M_r , i per tant el material compleix les característiques d'un ferromagnètic tou. Aquest canvi magnètic sofert per el material provoca que en augmentar el temps de mòlta sigui més fàcil magnetitzar-lo i desmagnetitzar-lo, eliminant parets de Bloch i fent créixer els dominis.

6.3.2 Imatges obtingudes per SEM i microanàlisi EDS

Com s'ha mencionat a l'inici de l'apartat, a partir de les imatges obtingudes no es pot fer un anàlisi exhaustiu de la microdeformació i de la microestructura a partir d'aquestes imatges, degut a la quantitat de partícules de la pols, cada una amb les seves particularitats.

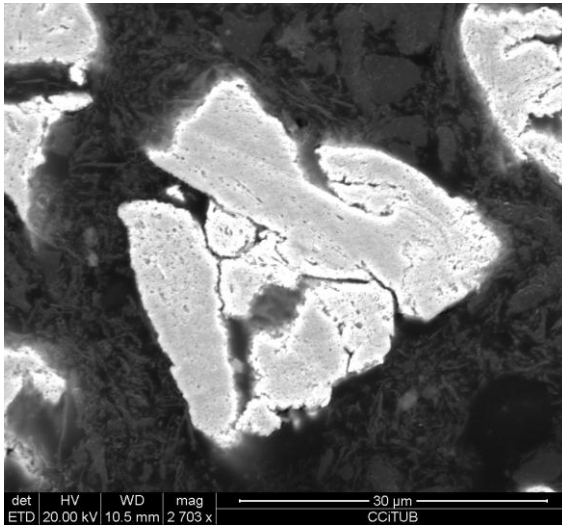


Figura 6.13: Micrografia de la mostra S1-16-P

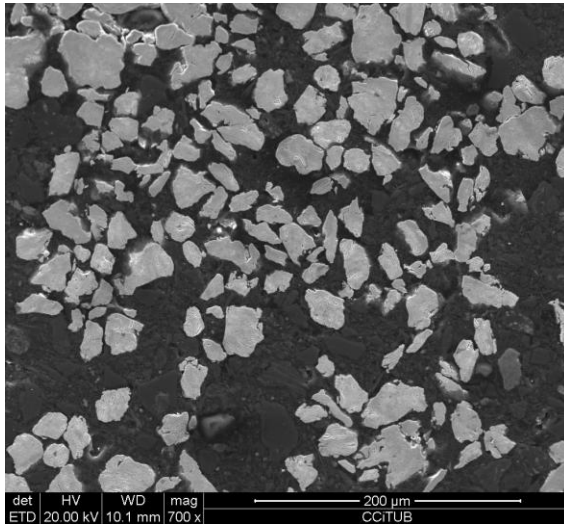


Figura 6.14: Micrografia de la mostra S1-3-P

Si es compara la imatge de la figura 6.13 amb la figura 3.2, és molt apreciable la deformació soferta per la mostra de més temps de mòlta, mentre que les altres no tenen unes fractures tan marcades.

Amb l'observació d'aquesta microscòpia si que es veuen petites partícules de material ceràmic, per exemple en la figura acabada de nombrar (3.2), formant part de les partícules metàl·liques, la qual cosa confirma la no difusió del material ceràmic en la xarxa metàl·lica.

6.4 COMPARACIÓ AMB TREBALLS ANTERIORS

En aquest apartat es compararà els resultats obtinguts per el sistema Cu-Fe-Co/SiO₂ amb un estudi previ realitzat en el mateix departament que s'ha fet amb la mateixa pols metàl·lica però amb diferents additius ceràmics. El sistema és Cu-Fe-Co/Al₂O₃ [2].

6.4.1 Comparació microstructural

En aquest apartat la comparació és molt simple, ja que els materials utilitzats tenen les mateixes propietats mecàniques.

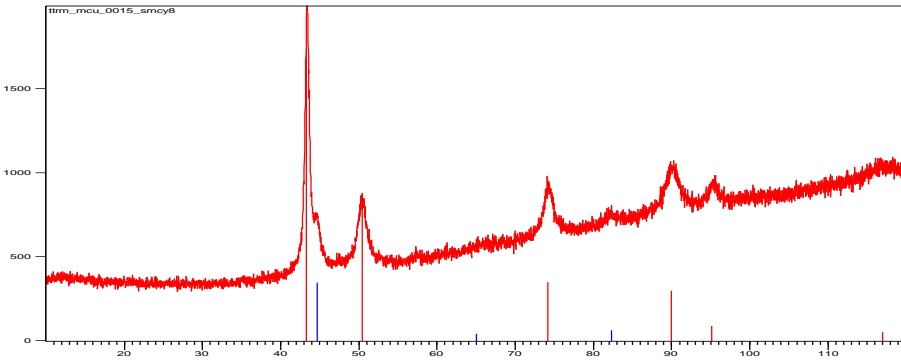


Figura 6.15a. Difractograma de una mostra amb 10% d'alúmina i 8 hores de mòlta

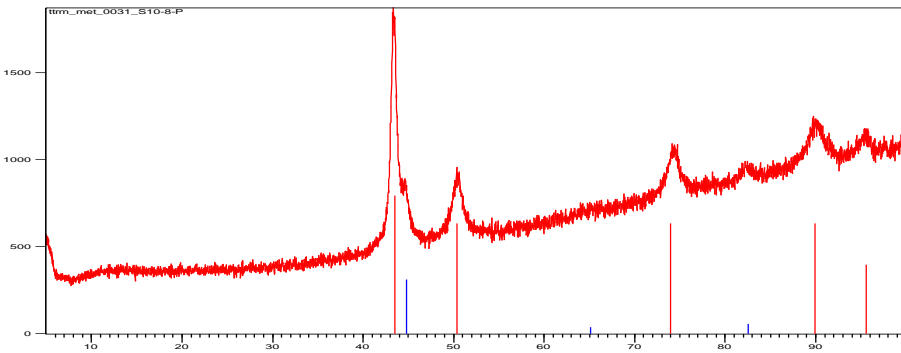


Figura 6.15b: Difractograma d'una mostra amb 10% de sílice i 8 hores de mòlta.

Amb les figures 6.15(a i b) es corrobora que en aquest apartat només influeix les propietats mecàniques del sistema, i ja que la única diferència són els additius, tots dos ceràmics, i per tant de semblants característiques. Per això els difractogrames es mostren pràcticament idèntics.

6.4.2 Comparació de les propietats magnètiques

En aquest apartat es comparen els paràmetres magnètics estudiats en aquest treball amb l'estudi amb el qual es compara.

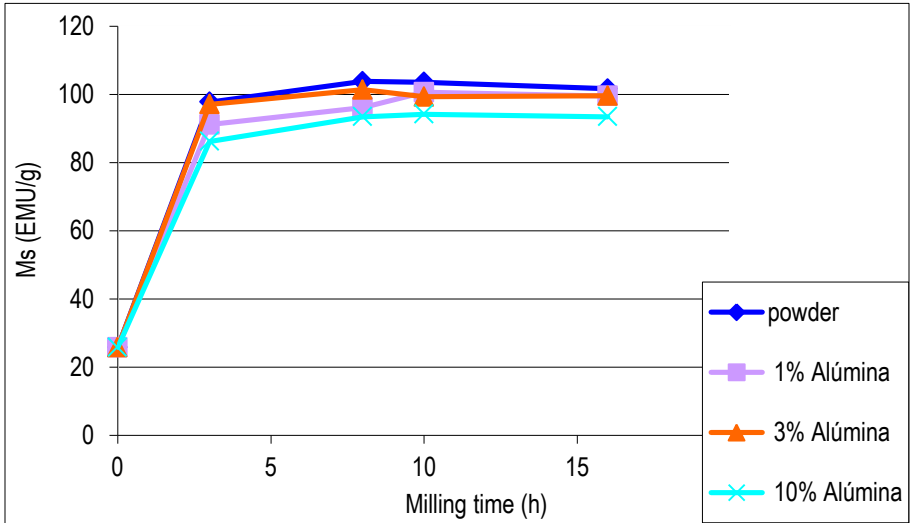


Figura 6.16a: Ms enfront temps de mòlta de les mostres amb Al₂O₃

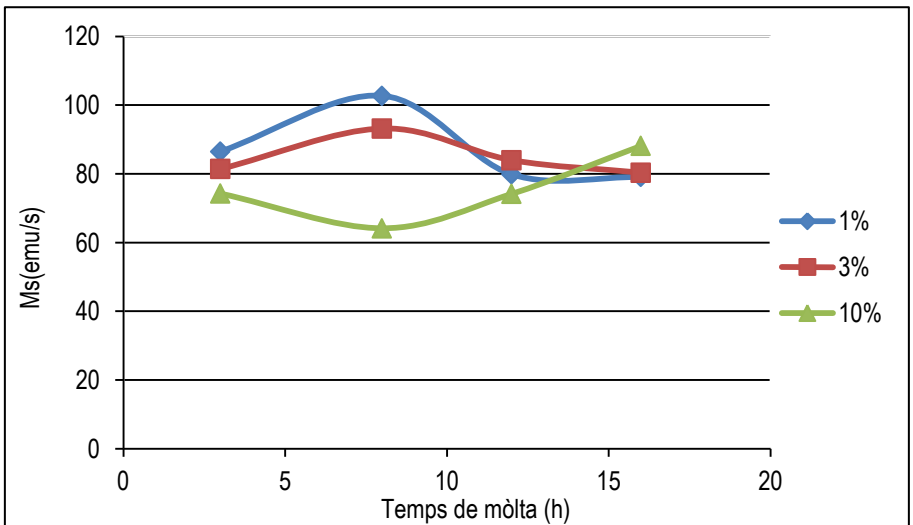


Figura 6.16b: Ms enfront temps de mòlta de les mostres amb SiO₂

A les figures 6.16a i 6.16b es veu l'evolució de M_s enfront el temps de mòlta dels estudis que es comparen. Clarament l'efecte del ceràmic en la M_s segueix el mateix patró, diferenciades per el valor d'aquesta magnitud, ja que amb alumina convergeix a uns 100 EMU/g, mentre que el sílice a 80 EMU/g. Com s'ha dit en l'apartat anterior, l'efecte del SiO_2 en la composició a mesura que augmenta el temps de mòlta és el mateix que el de Al_2O_3 , i per tant el rang de valors inferior de M_s en les mostres amb sílice és provocat per les propietats magnètiques d'aquest

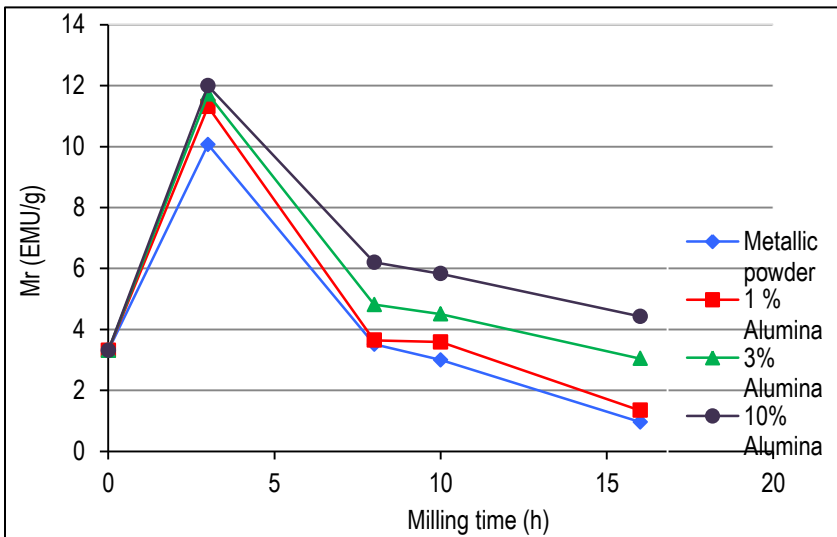


Figura 6.17b: M_r enfront temps de mòlta de les mostres amb Al_2O_3

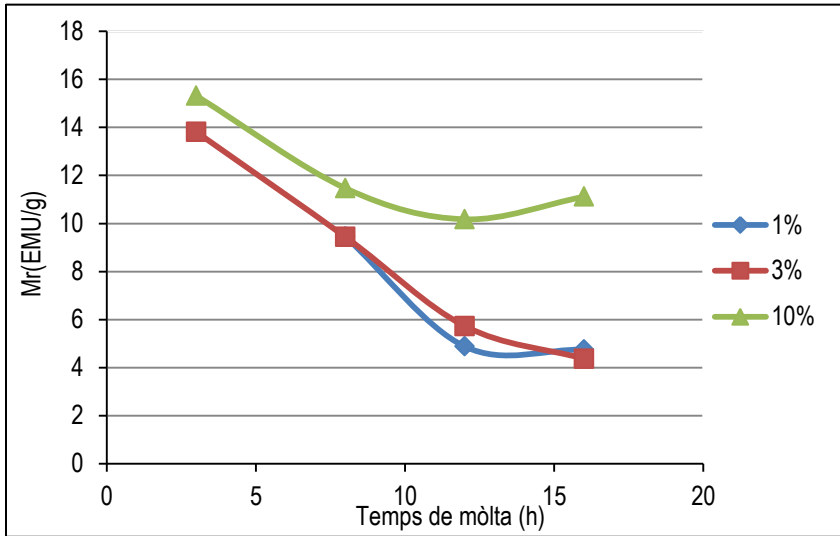


Figura 6.17c: M_r enfront temps de mòlta de les mostres amb SiO_2

Les figures 6.17a i 6.18b presenten l'evolució de la magnetització romanent enfront del temps de mòlta dels estudis a comparar.

Com passa amb la M_s , l'evolució de M_r amb el temps de mòlta de les mostres amb SiO_2 i Al_2O_3 segueix el mateix patró explicat en l'apartat 6.2.2, amb una altra diferència de rang de valors. Aquesta diferència indica que la presència de SiO_2 dificulta de manera remarcable la mobilitat dels dominis magnètics, ja que al contrari que amb M_s , el rang de valors de les mostres amb SiO_2 és major que el de les mostres amb Al_2O_3 degut a que dificulta més la desmagnetització de les mostres.

En l'estudi de les propietats magnètiques d'aquest treball (apartat 6.2) s'observa a través dels resultats que les dos propietats restants, el BH_{max} i la H_c , tant una com l'altra segueixen el mateix patró de comportament en funció de les hores de mòlta i de la quantitat de ceràmic.

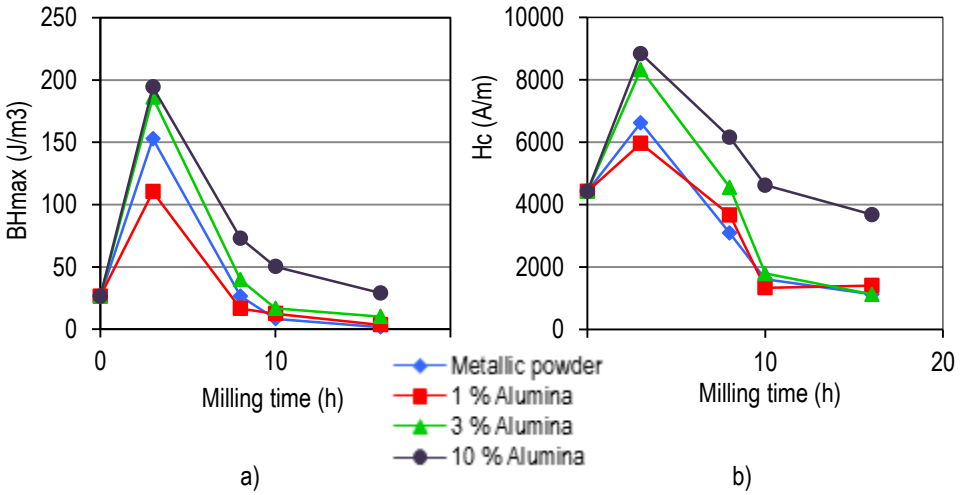


Figura 6.18: a) BH_{max} enfront temps de mòlta de les mostres amb Al₂O₃. b) H_c enfront temps de mòlta de les mostres de Al₂O₃.

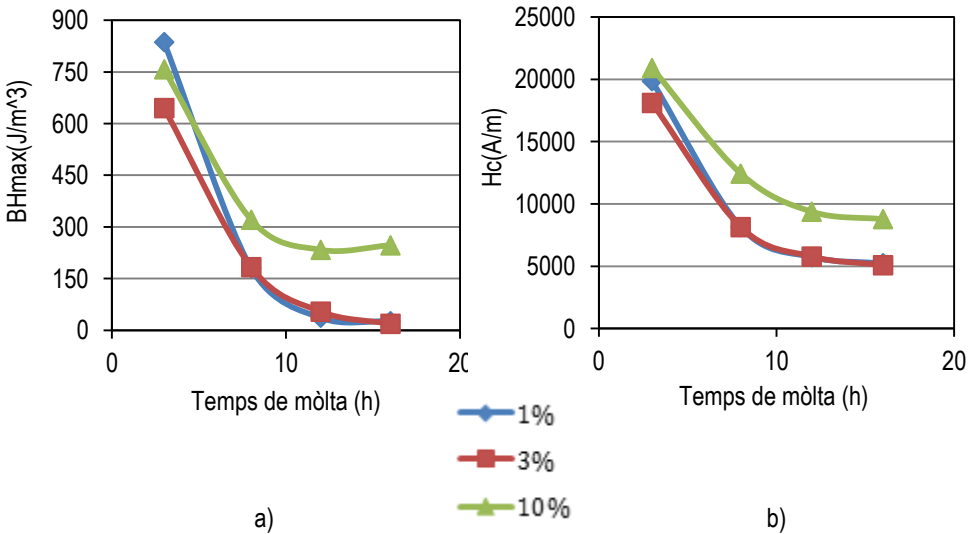


Figura 6.19: a) BH_{max} enfront temps de mòlta de les mostres amb SiO₂. b) H_c enfront temps de mòlta de les mostres amb SiO₂.

Comparant les figures 6.18 i 6.19 es troba una gran diferència entre aquests dos additius. Els valors de producte de màxima energia i del camp coercitiu de les mostres amb SiO₂ són molt més grans respecte de les mostres amb Al₂O₃.

Aquest augment de la diferència entre els dos additius confirma el que s'ha dit en els dos paràmetres anteriors, on l'efecte que té la sílice de dificultar la mobilitat dels dominis es molt més fort que el de l'alúmina.

7. CONCLUSIONS

Les conclusions que es poden extreure de la síntesi mecànica es divideixen en la part microestructural i en la part magnètica.

En la microestructura:

- A partir de les 3 hores el cobalt ja ha difós completament en la xarxa del coure, mentre que el ferro li calen les 12 hores per acabar d'introduir-se totalment.
- La presència d'un compost ceràmic, en aquest cas el SiO_2 , retarda la introducció tant del cobalt com del ferro en l'estructura cristal·lina del coure. Es veu clarament en la sèrie S10, ja que és la que té més quantitat de ceràmic.
- Es confirma que per diferents ceràmics els resultats microestructurals de la mostra són els mateixos, independentment de l'additiu afegit (SiO_2 o Al_2O_3).

Pel que fa a l'estudi de les propietats magnètiques:

- La introducció del cobalt i el ferro dintre de la xarxa del coure i l'augment de la mida de gra a les primeres hores fa que el terme M_s augmenti, mentre que a les 12 i 16 hores convergeixi degut a una mida de gra que no varia gaire d'una a l'altra. Pel que fa a la quantitat de ceràmic, com més % en pes té la mostra, menys magnetització màxima és capaç d'assolir, degut als problemes de mobilitat que aporta als dominis magnètics aquest compost.
- Les tres propietats restants (M_r , H_c i BH_{\max}) segueixen totes el mateix comportament, augmenten a les 3 hores de molta el seu valor, degut a la difusió del cobalt i a l'augment de la mida de gra, però a partir de les 8 hores decreix el seu valor, ja que es veuen més afectades per la baixada de la mida de gra que per la progressiva introducció del ferro. Al contrari que la M_s , en aquests termes la presència de SiO_2

augmenta els valors d'aquests paràmetres, ja que en aquest cas, un cop magnetitzada la mostra, la disminució de mobilitat als dominis magnètics dificulta la seva desmagnetització.

- En aquest apartat sí té més efecte el tipus de ceràmic emprat. El SiO_2 demostra unes propietats millors alhora de dificultar la mobilitat dels dominis magnètics enfront de la Al_2O_3 , degut a uns valors més elevats de \mathbf{M}_s en les mostres amb alumina i uns valors molt més petits de \mathbf{BH}_{\max} i \mathbf{H}_c que demostren el major poder de dificulta el moviment dels dominis del SiO_2 enfront de Al_2O_3 .

PROPOSTA DE RECERCA COMPLEMENTÀRIA

Aquest projecte deixa les portes obertes a nous treballs basats en els resultats aportats:

- Possible funció catalitzadora, ja que és de sobres conegut la faceta catalítica del SiO_2 , i per tant seria un bon camí d'estudi comprovar si aquest compost en un sistema de pols metàl·lica és viable i si aporta algun tipus de benefici o millora en un procés.
- Augmentar la quantitat de ceràmic introduïda en la pols, ja que en els treballs estudiats només s'ha posat un màxim del 10% en pes d'aquest component, però podria ser interessant veure l'efecte en totes les propietats de més quantitat de ceràmic.
- Repetir aquest projecte amb altres tipus d'additius que aportin noves propietats a les magnètiques del sistema base.
- Estudi de la viabilitat d'aquests compostos en el món de la electrònica, ja que en funció de les hores de molta i de la composició de ceràmic, varien de manera molt significativa les propietats magnètiques, lo que els fa vàlides en molts àmbits.

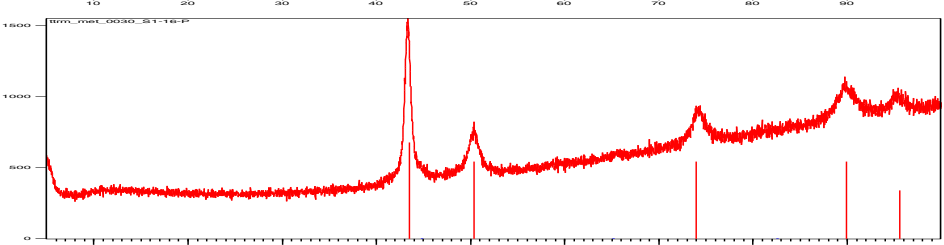
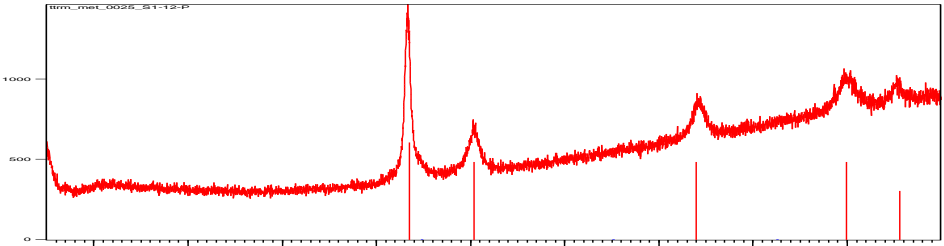
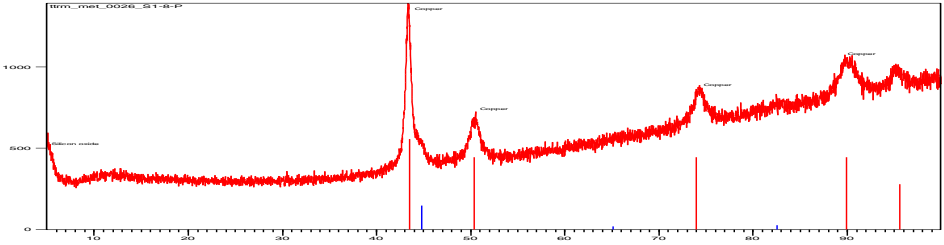
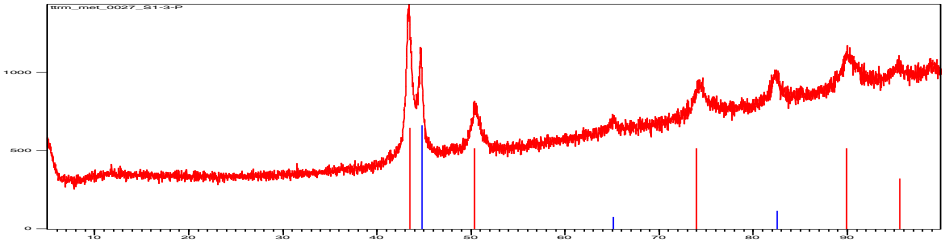
8. REFERENCES AND NOTES

1. Survanaravana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* , 46 (2001).
2. Artieda Guzmán, C. Influència de l'alúmina en la microestructura i el comportament magnètic en la pols metàl·lica Cu-Fe-Co processades mitjançant Síntesi mecànica. Màster en Química Avançada (2011).
3. Tipler/Mosca. Física para la ciencia y la tecnología. 5ª ed; Reverté: Barcelona, 2006, Vol. 2ª
4. Cruells, M.; Llorca, N.; Molera, P.; Roca, A.; Viñals, J. *Ciència dels materials*. 1ª ed; Publicacions i edicions de la Universitat de Barcelona: Barcelona, 2007
5. Peña Rodríguez, V.A. Mecano Síntesis. *REvista de investigación de Física de Lima*. Julio 1998.
6. Artieda-Guzmán, Cristina; Llorca-Isern; Núria. Magnetic behaviour of nanocrystalline Cu-Fe-Co/Al₂O₃ composite powders obtained by mechanical alloying.
7. Vique Álvarez, J.A. Synthesis and characterization of nanostructured Cu based composite powder. Composite powder sintering. Study of the magnetic properties. Treball Final de Grau. June 2013
8. Porras Mateu, N. Efecte de l'estudi d'addició d'alúmina a una barreja de pols metàl·lica de base Cu Durant el process de Sintensi Mecànica. PFC d'Enginyeria de Materials a la Universitat politècnica de Barcelona (2009-2010).
9. Jiles, D. Introduction to magnetism and magnetic materials. 2nd ed, Chapman & Hall: Boca Raton, 1998.
10. http://www.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Matmagv2.pdf. Last check: January 2014
11. Cullity; C. D. Graham (2008). *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd Ed
12. <http://en.wikipedia.org/wiki/SQUID>. Last check: January 2014
13. http://en.wikipedia.org/wiki/Josephson_effect. Last check: January 2014

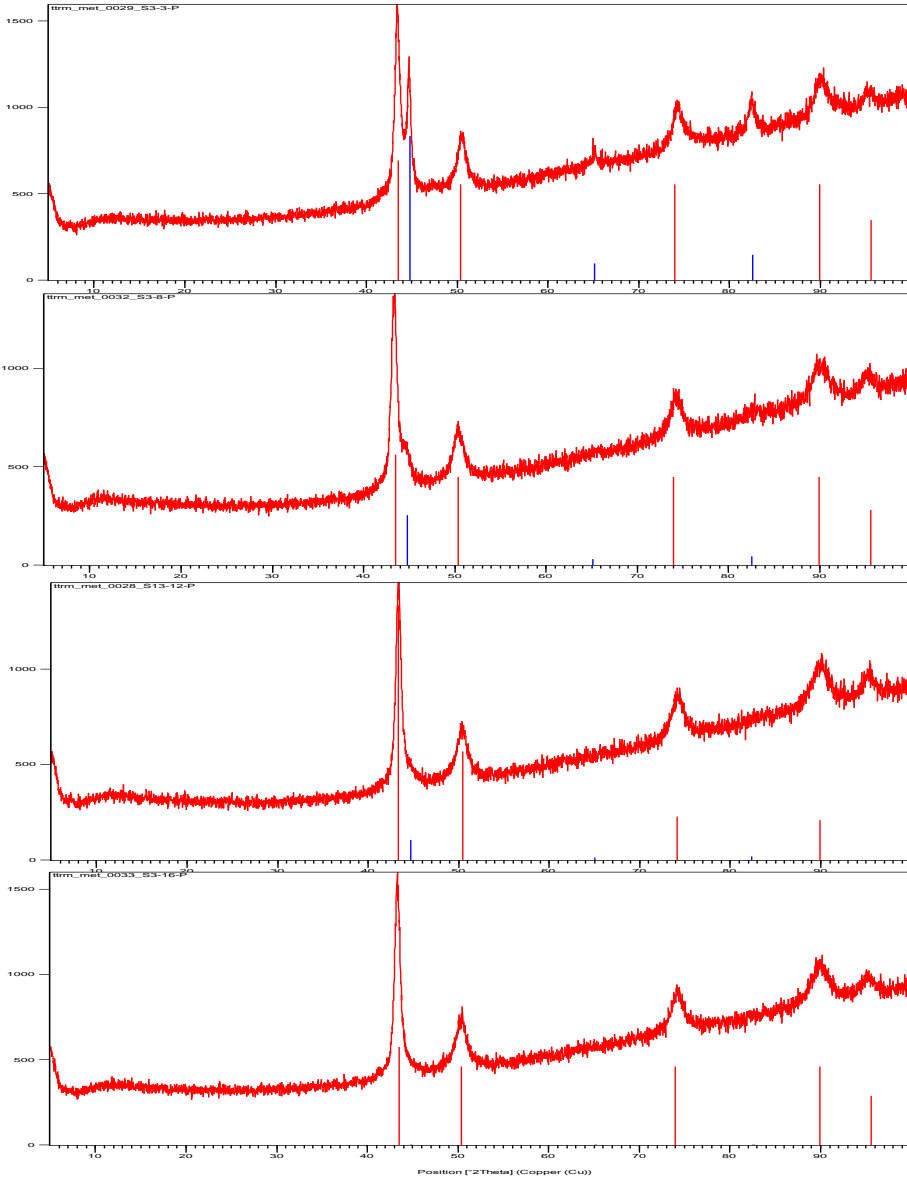
APPENDICES

APÈNDIX 1. DIFRACTOGRAMES

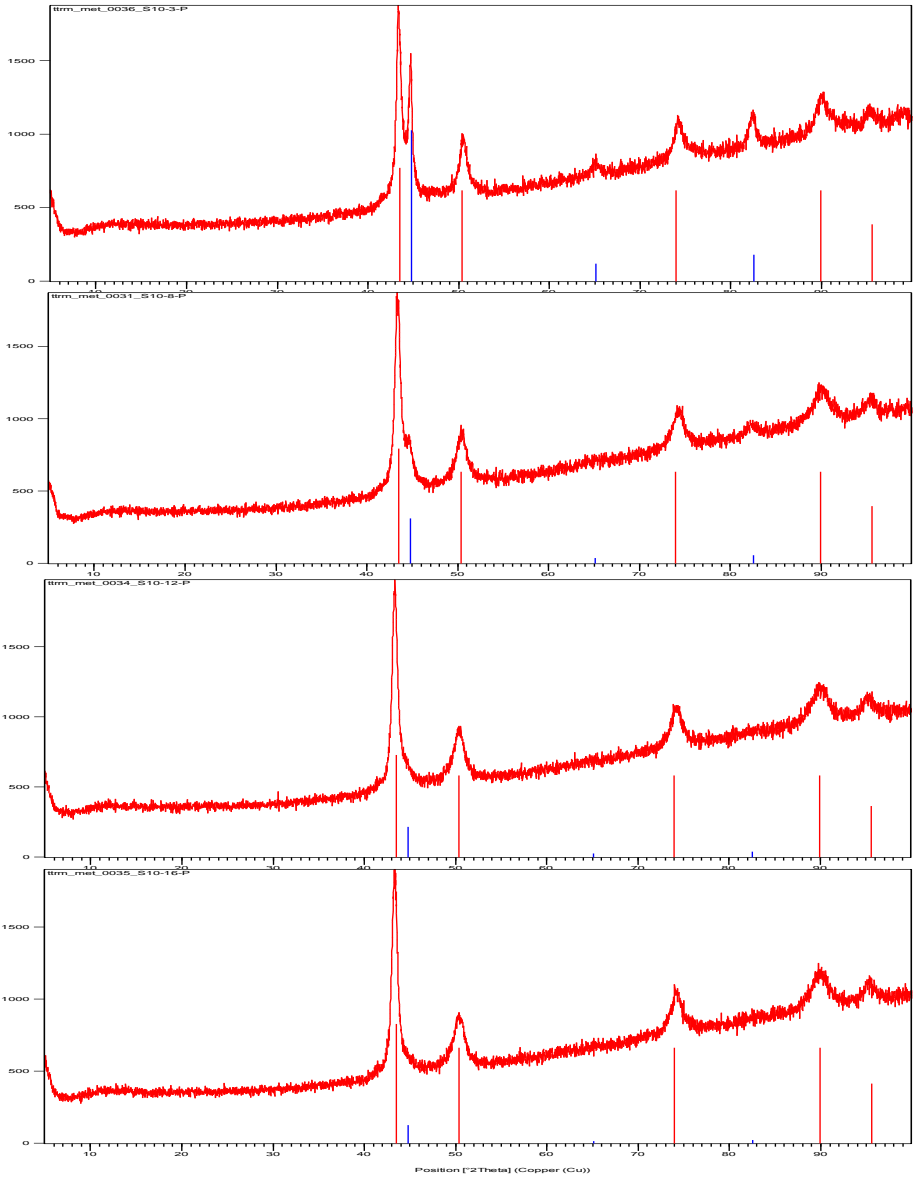
SERIE S1



SERIE S3

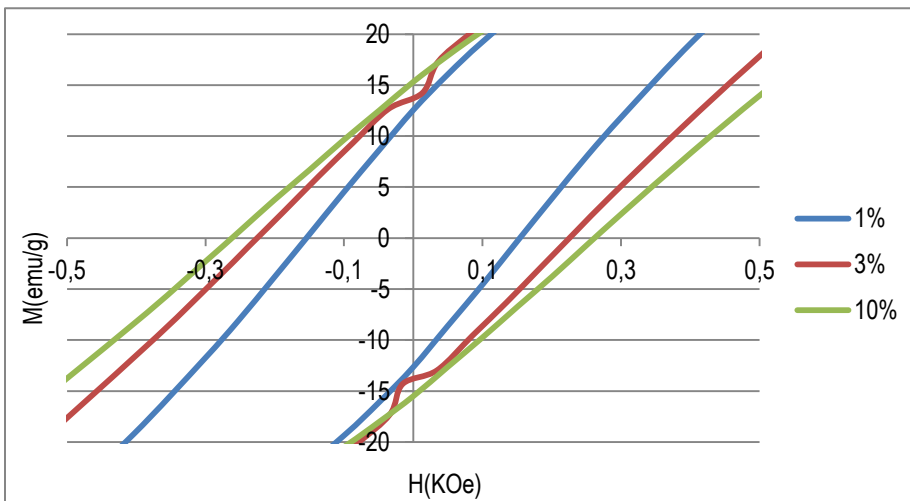
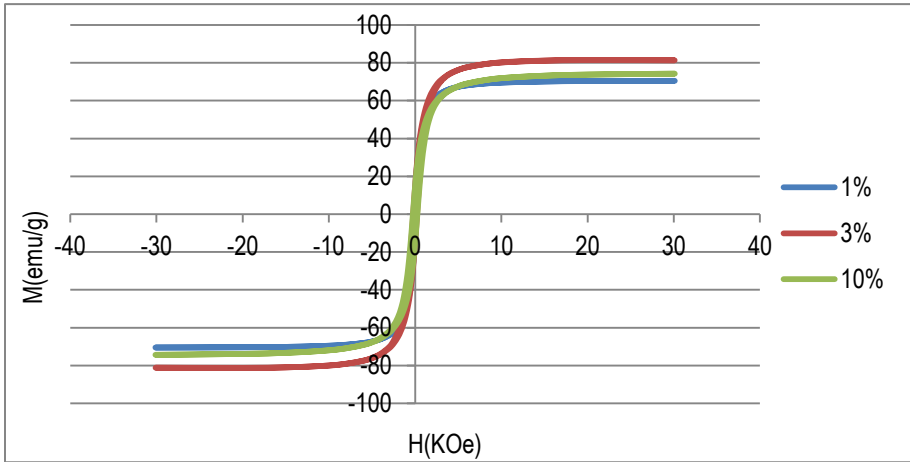


SERIE S10

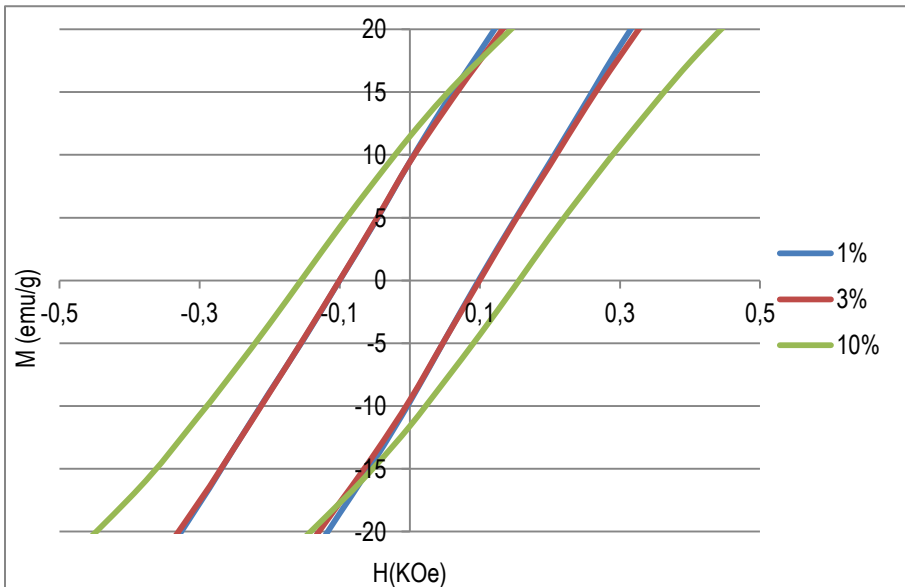
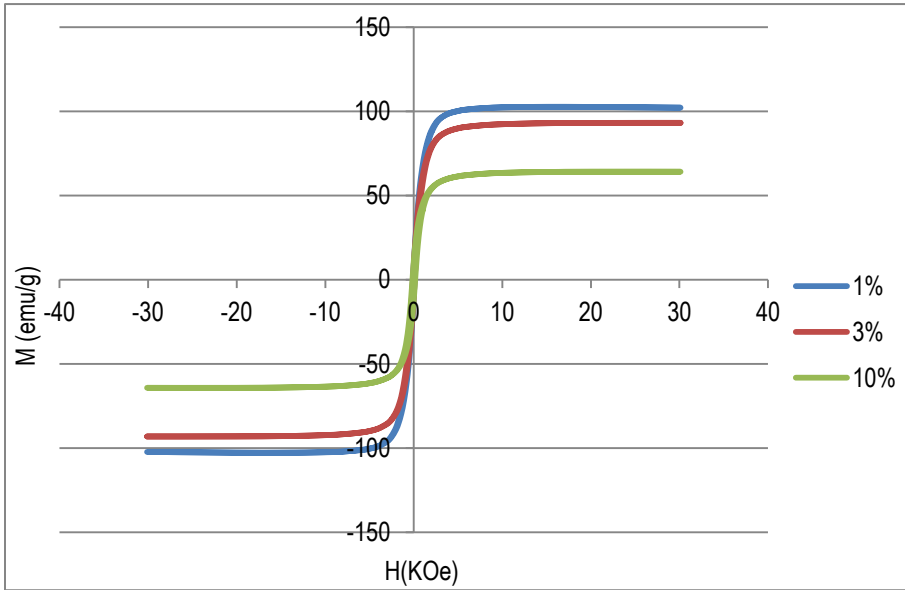


APÈNDIX 2. CICLES D'HISTÈRESIS

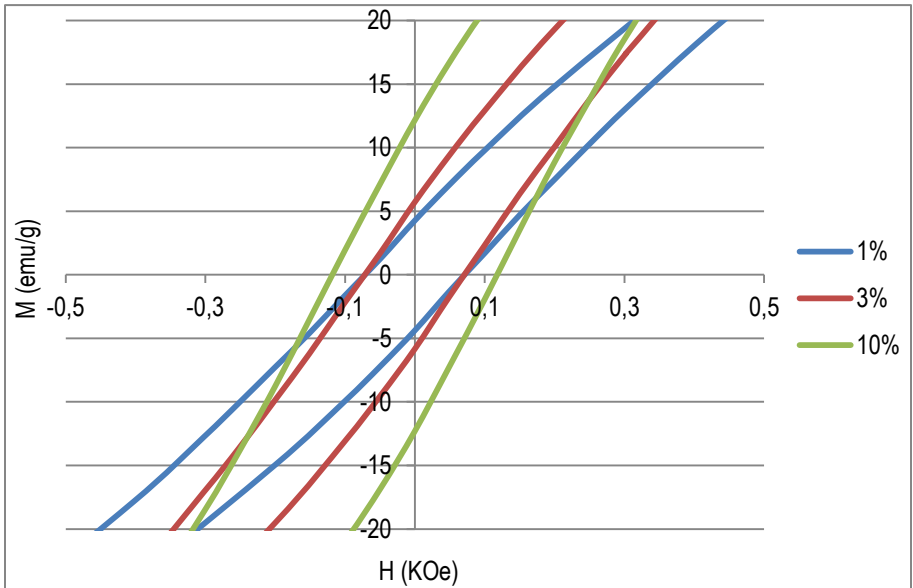
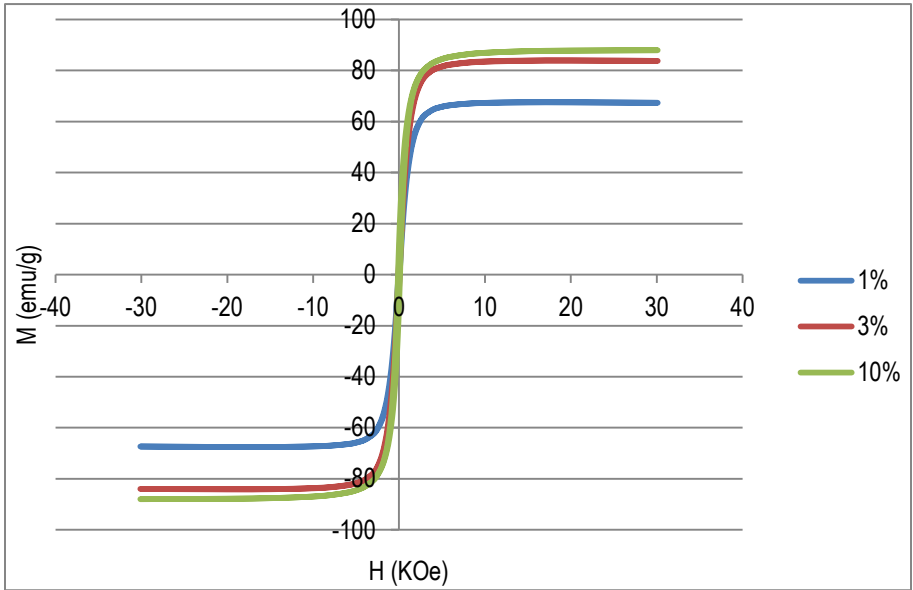
3 HORES DE MÒLTA



8 HORES DE MÒLTA



12 HORES DE MÒLTA



16 HORES DE MÒLTA

