

A XIII-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională, "Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii româneşti", SEBEŞ, 2013

EXTINDEREA SOLUBILITĂȚII ÎN STARE SOLIDĂ A SISTEMULUI Fe-NI PRIN ALIERE MECANICĂ

Ioan TĂUT, George ARGHIR

SOLID STATE SOLUBILITY EXTINCTION OF Fe-Ni SISTEM BY MECHANICAL ALLOYING

Experiments took place in a high energy ball planetary mill, with four villas. There were used 46 balls having 15 mm diameter to mill 100 g powder mixtures of Fe80Ni20, Fe70Ni30, Fe60Ni40, Fe50Ni50, Fe40Ni60, Fe30Ni70, Fe20Ni80 (figures in mass %) in each vial. Milling space of each vial was filled a half with balls and powder and the balls/powder mass ratio was of 8: 1. There were taken samples (5 g of mixture powder) at 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 48, and 64 hours of milling. The appeared identified phases are solid solutions of Fe(VCC) and Ni(FCC) in the milled mixtures subjected to a minimum 2 hours of milling. Iron is imposing its crystallizing system between 70 – 100 mass % of Fe and nickel between 40 - 100 mass % of Ni.

Cuvinte cheie: aliere mecanică, pulberi Fe - Ni, moară planetară Keywords: mechanical alloying, Fe-Ni powders, planetary mill

1. Introducere

Prin măcinare mecanică se induce energie în sistem (pulbere) prin intermediul bilelor de măcinare sub formă de energie cinetică. Această energie duce la deformarea plastică, severă și repetată a particulelor de pulbere, la creșterea puternică a densității de defecte în rețea și inducerea de tensiuni interne în structură. Există posibilitatea ca la formarea aliajului (soluție solidă suprasaturată Fe-Ni) să fie condiționată în primul rând de o dimensiune medie critică ce trebuie atinsă de cristalite pentru a se putea realiza omogenizarea amestecului (aliajului), dimensiune ce depinde de durata măcinării și de compoziția inițială a amestecului pulverulent. Astfel dimensiunea minimă critică a grăunților cristalini (cristalite) ce trebuie atinsă are o importanță majoră, deoarece cu scăderea dimensiunii acestora, crește spațiul intercristalin (limitele de grăunți). Pentru această zonă este activată difuzia, datorită densității mari de defecte prezente, și datorită instabilității acesteia din punct de vedere energetic. De asemenea spațiul dintre cristalite este alcătuit din atomi de Fe și Ni, atomi ce realizează legătura între acestea. Putem considera că acești atomi din spațiul intercristalin sunt baza nucleației aliajului – pseodosoluție suprasaturată.

Pe parcursul procesului de măcinare, datorită sudărilor între particule și fragmentării acestora pe întreg parcursul măcinării, urmare a deformărilor plastice severe și repetate și datorită creșterii temperaturii cu creșterea timpului de măcinare care ajută la activarea procesului de difuzie, din ce în ce mai mulți atomi din interiorul cristalitelor ajung în spațiul intergranular. Odată cu creșterea duratei de măcinare și scăderea dimensiunii cristalitelor, când acestea ating dimensiune critică, este posibil ca volumul intergranular să devină mai mare decât al cristalitelor, moment în care formarea soluției solide se finalizează prin difuzia atomilor din cristalite, în spațiul intergranular, care devine mai stabil decât cristalită din punct de vedere energetic [1, 2].

Din cauza faptului că avem un volum mare al fracției de atomi în zona limitelor de grăunți în aceste materiale este unul din motivele care duc la creșterea difuziei și în consecință, a nivelelor de solubilitate în stare solidă în cazul acestor sisteme. Astfel, s-a demonstrat faptul că continutul de fază secundară (de dizolvat), a fost mai mare în cazul în care grăunții cristalini au dimensiuni mici în cazul sistemului Fe-Cu [3]. În condițiile în care Cu și Ni prezintă structuri metalice (împachetate) compacte, ipotetice și au același sistem de cristalizare, în cazul sintezei de aliaje prin aliere mecanică, ce conțin Ni, limita de solubilitate în stare solidă atinsă crește odată cu creșterea conținutului de fază secundară din amestecul initial de pulberi elementale. Astfel, o structură nanocristalină prezintă un volum mai mare de limite de grăunți, difuzibilitatea atomilor componenților este mărită datorită cantității mari de defecte structurale și de tensiunile interne induse în aceste materiale în timpul alierii mecanice. În condițiile date, atomii fazei secundare substituie atomii solventului în zona limitelor de grăunți și invers.

O difuzie accelerată a atomilor dintr-un grăunte în altul duce la o omogenizare foarte bună și rezultatul este formarea unei soluții solide.

Astfel, aliajul – soluţia solidă suprasaturată – se formează atunci când se atinge valoarea energiei necesare pentru realizarea amestecului intim, la nivel atomic între Fe şi Ni. Pragul energetic este în funcţie de durata de măcinare şi de compoziţia iniţială a amestecului de pulbere FexNiy (x + y = 100 % masice).

2. Metoda experimentală

Experiențele au avut loc într-o moară planetară cu bile de mare energie unde au fost utilizate patru incinte de măcinare. Incintele de măcinare erau produse din OLC45 și bilele din RUL2. Incintele de măcinare au o greutate medie de aproximativ 1.750 g.

În vederea realizării măcinării amestecurilor pulverulente Fe80Ni20, Fe70Ni30, Fe60Ni40, Fe50Ni50, Fe40Ni60, Fe30Ni70, Fe80Ni20 s-a utilizat un număr de 46 de bile cu diametrul D = 15 mm, introduse într-o incintă de măcinare împreună cu 100 g amestec pulverulent.

Gradul de încărcare al incintei de măcinare cu bile și pulbere a fost de 1: 2 iar raportul masic bile/pulbere a fost de 8: 1. Măcinarea a fost realizată fără atmosferă protectoare. Experiențele au fost produse pentru diferite intervale de măcinare.

Au fost prelevate probe (câte 5 g din amestec) la 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 48 și 64 ore de măcinare.

3. Rezultate și discuții

Din acest punct de vedere pentru determinarea dimensiunii medii a grăunților cristalini s-a utilizat metoda Wiliamson-Hall, care ține cont de contribuția la lărgirea liniei de difracție atât a dimensiunii cristalitelor, cât și a tensiunilor interne (sau deformărilor remanente) [4].

Aceasta poate fi o etapă pentru a completa omogenizarea microstructurii, chiar și după tensiuni foarte mari, grăunți nanocristalini conțin mici subgrăunți

În urma analizei evoluției dimensiunii medii a cristalitelor cu durata de măcinare și cu compoziția inițială a amestecului, se observă că, dimensiunile medii ale cristalitelor în cazul compozițiilor analizate, corespunzătoare solubilizării/omogenizării amestecurilor componentelor Fe și Ni sunt următoarele:





Durată de măcinare, h Fig. 7 Variația dimensiunii medii, D, a grăunților cristalini ai Fe20Ni80 cu durata de măcinare

La amestecul pulverulent Fe80Ni20, figura 1, la 4 ore măcinare a avut loc solubilizarea completă a Ni în Fe, iar faza care apare la acest timp de măcinare este soluția solidă pe bază de Fe(CVC) în care s-a dizolvat Ni, dimensiunea medie a cristalitelor este 16 nm, la 32 ore măcinare [5 - 7]. La amestecul pulverulent Fe70Ni30, figura 2, se atinge pragul de saturație la 8 ore, de la care se produce rafinarea structurii și putem considera că a

avut loc solubilizarea completă a Ni în Fe, iar faza care apare la acest timp de măcinare este soluția solidă pe bază de Fe(CVC) în care s-a dizolvat Ni,dimensiunea medie a cristalitelor este 22 nm, la 32 ore măcinare [8].

Amestecul pulverulent Fe60Ni40, figura 3, se atinge pragul de saturatie la 4 ore, la care se produce rafinarea structurii, iar la cest timp de măcinare putem considera că a avut loc solubilizarea Fe în Ni, iar faza predominantă, care apare la acest timp de măcinare este soluția solidă pe bază de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe, dimensiunea medie a cristalitelor este 26 nm, la 8 ore măcinare. La amestecul pulverulent Fe50Ni50, figura 4, se atinge pragul de saturatie la 4 ore la care se produce o rafinare a structurii, iar la acest timp de măcinare putem considera că a avut loc solubilizarea Fe în Ni, iar faza predominată care apare la acest timp de măcinare este soluția solidă pe bază de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe, dimensiunea medie a cristalitelor este 28 nm, la 8 ore măcinare [9, 10]. La amestecul pulverulent Fe40Ni60, figura 5, în acest domeniu de compoziție faza care apare predominantă la acest timp de măcinare este soluția solidă pe bază de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe, dimensiunea medie a cristalitelor este 48 nm, la 4 ore măcinare. La amestecul pulverulent Fe30Ni70, figura 6, în acest domeniu de compoziție fazele care apar de la acest timp de măcinare de 2 ore sunt solutia solidă pe bază de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe si compusul intermetalic Ni₃Fe(CFC), dimensiunea medie a cristalitelor este 25 nm, la 16 ore măcinare. La amestecul pulverulent Fe20Ni80, figura 7, în acest domeniu de compoziție fazele care apar începând cu 2 ore de măcinare sunt soluția solidă pe bază de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe și compusul intermetalic $Ni_3Fe(CFC)$, dimensiunea medie a cristalitelor este 19 nm, la 24 ore măcinare .

Energia stocată la limitele grăunților în cazul nanocristalinelor are rol de forță motrice pentru formarea soluției solide. Pentru amestecurile pulverulenite Fe40Ni60, Fe30Ni70, Fe20Ni80 după ce aceste amestecuri s-au solubilizat/omogenizat, când Fe se solubilizează aproape complet în Ni, fazele care rămân sunt soluție solidă pe bază de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe şi Ni₃Fe. Rafinarea structurii se produce când cristalitele obțin o dimensiune minimă după care acestea se stabilizează odată cu creșterea duratei de măcinare.

Pe baza considerentelor descrise mai sus și pe baza faptului că soluția solidă s-a stabilizat după ce s-a realizat rafinarea structurii și s-au realizat omogenizarea amestecurilor pulverulente Fe80Ni20, Fe70Ni30, Fe60Ni40, Fe50Ni50, Fe40Ni60, Fe30Ni70, Fe20Ni80 din datele experimentale prezentate în figurile 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, în figura 8 este prezentată distribuția fazelor care apar în urma măcinării mecanice în condiții de mare energie la durata t = 16 ore măcinare.



Fig. 8 Distribuția fazelor pentru aliajele FexNiy (x+y=100 % masice) procesate prin aliere mecanică în mori de mare energie

Se observă în figura 8, în cazul amestecurilor pulverulente, cu conţinut de Fe între 70 - 100 % masice şi 30 - 0 % masice Ni, la timpul de măcinare t = 16 ore există o singură fază predominantă, soluţie solidă pe bază de Fe(CVC) în care s-a dizolvat Ni, ca rezultat al masei şi razei atomice a Ni, astfel pe baza mecanismelor şi a considerentelor descrise, în această lucrare, putem considera că se formează o soluţie solidă cu reţea CVC cu baza Fe în care s-a dizolvat Ni. În cazul amestecurilor pulverulente cu conţinut de Fe între 60 - 70 % masice şi 40-30 % masice Ni, există două faze Fe(CVC) şi Ni(CFC), prima este structura cristalină păstrată de la Fe, iar a doua este structura cristalină a Ni. Nu există o delimitare clară între cele două faze fiind un amestec ale celor două faze. În cazul amestecurilor pulverulente cu conţinut de Ni între 40 - 80 % masice şi 60 - 20 % masice Fe, de la durata t = 16 ore, faza predominantă care este soluţie solidă pe bază de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe şi Ni₃Fe(CFC) şi ca rezultat al masei şi razei atomice de Ni. În cazul amestecurilor pulverulente cu conţinut de Ni între 80 - 100 % masice şi 20 - 0 % Fe, la timpul de măcinare t = 16 ore, faza care apare este soluţie solidă pe bază de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe şi ca rezultat al masei şi razei atomice de Ni, astfel pe baza mecanismelor şi considerentelor descrise în această lucrare putem avea în vedere că se formează o soluţie solidă cu reţea CFC cu baza Ni în care s-a dizolvat Fe şi ca rezultat al masei şi razei atomice.

4. Concluzii

- a.La amestecul pulverulent Fe80Ni20 la 4 ore măcinare, faza care apare este soluția solidă pe baza de Fe(CVC) în care s-a dizolvat Ni;
- b.La amestecul pulverulent Fe70Ni30 la 8 ore măcinare, faza care apare este soluția solidă pe baza de Fe(CVC) în care s-a dizolvat Ni;
- c. La amestecul pulverulent Fe60Ni40 la 8 ore măcinare, faza care apare este soluția solidă pe baza de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe;
- d.La amestecul pulverulent Fe50Ni50 la 4 ore măcinare, faza care apare este soluția solidă pe baza de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe;
- e.La amestecul pulverulent Fe40Ni60 la 4 ore măcinare, faza care apare este soluția solidă pe baza de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe;
- f. La amestecul pulverulent Fe30Ni70 la 2 ore măcinare, faza care apare este soluția solidă pe baza de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe;
- g.La amestecul pulverulent Fe20Ni80 la 2 ore măcinare, faza care apare este soluția solidă pe baza de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe;
- h.Din distribuția fazelor rezultă că Fe își impune sistemul său de cristalizare între 70 100% Fe, iar Ni între 40 100% masice Ni;

BIBLIOGRAFIE

[1] Maurice, D., Courtney, T.H., *Milling Dynamics: Pat III. Dynamics of Spex Mill and One – Dimensional Mill,* Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 27 A, July 1996, pag. 1973-1979.

[2] Maurice, D., Courtney, T.H., *Milling Dynamics: Part III. Integration of Local and Global Modeling of Mechanical Alloying Devices*, Metallurgical and Materials Transactions A, vol.27 A, July 1996, pag. 1981-1986.

[3] Prică, C., *Cercetări asupra procesului de aliere mecanică a fierului cu cupru*, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, 2007, pag. 44-78.

[4] Meier, M., *Measuring Crystallite Size Using X-ray Diffraction, The Williamson-Hall Technique*, University of California, Davis, USA, 2005.

[5] Oleszak, D., Matyja, H., *Nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying*, NanoStruct. Mater. 6(1995), pag. 425-428.

[6] Hays, V., Marchand, R., Saindrenan, G., Gaffet, E., *Nanocrystalline Fe-Ni* solid solutions prepared by mechanical alloying, NanoStruct. Mater. 7(1996), pag. 411-420.

[7] Cherdyntsev, V.V., Pustov, L.Y., Koloshkein, S.D., Tomilin, I.A. ş.a., *Phase Transformations during Deformation of Fe-Ni and Fe-Mn Alloys Produced by Mechanical Alloying*, The Physics of Metals and Metallography, 2007, vol.104, no.4, pag. 408-414.

[8] Zhu, L.H., Huang, Q.W., Study on martensitic transformation of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Ni, Mater. 57(2003), pag. 4070-4073.

[9] Ghsisori, K., Iavadpour, S., Ohand, I.T., Shaffari, M., *The effect of milling speed on the structural properties of mechanically alloyed Fe-45%Ni powders*, J. of Alloys and Compounds, vol. 472, issues 1-2, 2009, pag. 416-420.

[10] Qin, X.Y., Lee, J.S., Nam, J.G., Kim, B.S., *Synthesis and microstructural characterization of nanostructured* γ –*Ni-Fe powder*, NanoStruct. Mater. 11(1999), pag. 382-397.

Dr. Ing. Ioan TĂUT Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca e-mail: ioantaut2002@yahoo.com

Prof. em. Dr. fiz. Ing. George ARGHIR Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, membru AGIR e-mail: <u>georgearghir@hotmail.com</u>; George.Arghir@stm.utcluj.ro