

A XII-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională "Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii româneşti", SEBEŞ, 2012

ASPECTE STRUCTURALE ALE AMESTECURILOR PULVERULENTE Fe₆₀Ni₄₀, Fe₅₀Ni₅₀, Fe₄₀Ni₆₀ SUPUSE ALIERII MECANICE

Ioan TĂUT, George ARGHIR, Ioan PETEAN

STRUCTURAL ASPECTS OF Fe₆₀Ni₄₀, Fe₅₀Ni₅₀, Fe₄₀Ni₆₀ POWDER MIXTURES SUBJECTED TO MECHANICAL ALLOYING

The mechanical alloying experiments were performed on a high energy planetary ball mill. Four vials were used for powder mixtures milling. The milling charge contains 46 steel balls having 15 mm average diameter and 100 g powder mixture. It corresponds to a charge level of ½ of the vial volume and represents a 8:1 ball/powder ratio. The powder mixtures: $Fe_{60}Ni_{40}$, $Fe_{50}Ni_{50}$, $Fe_{40}Ni_{60}$, were milled for 1, 2, 4, 8, 16, 32, 48 şi 64 hours. At each milling time were taken samples for analysis (5 grams). The X-ray diffraction analysis reveals that after 8 hours of milling the Fe peaks disappear and the Ni phase is featured in all powder mass. The calculated crystal parameters prove that the mechanical alloying process induces Ni structure for all powder mixtures after 8 hours of milling resulting a substitution solid solution where some Ni atoms were replaced with Fe ones.

> Cuvinte cheie: aliere mecanică, pulberi Fe Ni, moara planetară Keywords: mechanical alloying, powder Fe Ni, planetary mill

1. Introducere

Procesele de măcinare mecanică/aliere, sunt procese de măcinare în mori de mare energie, care folosesc pentru dezintegrarea particulelor energia rezultată din mişcarea corpurilor de măcinare. Măcinarea mecanică/aliere are avantajele măcinării în condiții uscate.

Pulberile elementale diferite, cum ar fi nichelul sau fierul produc un efect de durificare a soluției solide sau a fazei intermetalice disperse [1].

Fenomenul principal în procesul de aliere mecanică, constă din transmiterea energiei de impact a bilelor la particulele de pulbere, cu implicații în modificarea morfologiei și durității acestora. Particulele sunt prinse între bile și supuse în timp, la o puternică deformare plastică. Efectul deformării plastice se manifestă prin aplatizarea și ecruisarea lor superficială. Ulterior, stratul ecruisat este rupt, particula expunând o nouă suprafață procesului, iar sub efectul presiunii și a căldurii locale rezultate din ciocnirea bilelor, are loc la interfața "curată" astfel rezultată, difuzia care conduce la o sudare a particulelor în stare solidă. Se formează o microstructură fină cu grăunți cristalini [2].

Energia de impact se transformă în principal în căldură, având ca efect încălzirea bilei și a suprafeței plane, iar o fracție neînsemnată din aceasta va fi înmagazinată în pulbere, provocând dezordine structurală.

Efectul termic se manifestă prin intensificarea difuziei. Procesul de difuzie în volumul particulei de pulbere este accelerat și de creșterea densității de dislocații în urma deformării plastice.

Formarea soluțiilor solide (atât de echilibru cât și metastabile) în timpul alierii mecanice poate fi atribuită efectului deformării plastice. Deformarea plastică are rolul de a rafina dimensiunile particulelor cât și a grăunților cristalini, precum și de creștere a suprafeței limitelor de grăunți. Scăderea dimensiunii particulelor reduce distanța de difuzie dintre particule și favorizează astfel difuzia prin efect tunel (pipe diffusion) – model propus de Estrin [3]. Aceasta este de asemenea favorizată de creșterea densității de defecte și de creșterea locală a temperaturii. Combinarea acestor efecte va permite ca să aibă loc o difuzie suficientă la interfața grăunților nanocristalini pentru a se forma soluția solidă.

Cercetările întreprinse în această lucrare au fost direcționate în scopul atingerii următoarelor obiective:

• Obținerea de pulberi aliate mecanic pornind de la un amestec de pulberi elementale de Fe și Ni într-o moară planetară de înaltă energie;

• Studiul influenței unor parametri (timp de măcinare, compoziție) asupra procesului de aliere mecanică și a produselor finale;

• Determinarea mecanismelor care au loc în timpul procesului de aliere mecanică.

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 kg.

În vederea realizării măcinării amestecurilor pulverulente $Fe_{60}Ni_{40}$, $Fe_{50}Ni_{50}$, $Fe_{40}Ni_{60}$ s-a utilizat un număr de 46 de bile cu diametrul D = 15 mm, introdus 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 ½ iar raportul greutății 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. Totodată, la fiecare din aceste intervale de măcinare au fost realizate analize de difracție cu raze X [4, 5, 6] privind structura acestora. Difractogramele pulberii Fe60Ni40, Fe50Ni50, Fe40Ni60 măcinate 0, 1, 2, 4 și 8 ore au fost realizate cu sursa de raze X – Anticatod de cupru – care are lungimea de undă caracteristică $\lambda =$ 0,154184 nm.

3. Rezultate și discuții

Analizând difractogramele din figura 1 se observă o lărgire a liniilor de difracție (maximelor) cu creșterea duratei de măcinare, a celor corespunzătoare de Ni cât și a celor corespunzătoare de Fe, fapt ce arată că se produce o rafinare a dimensiunii grăunților cristalini, dar și a introducerii de deformări și tensiuni.

Observăm faptul că la 0 ore măcinare la această compoziție apar liniile de difracție corespunzătoare Ni: Ni(111), Ni(200), Ni(220), Ni(311), Ni(222), Ni(400) iar la Fe: Fe(110), Fe(200), Fe(211), Fe(220), Fe(310), Fe(222) Fe(220).

La 1 ore măcinare aceste linii corespunzătoare Ni se mențin, dar sunt mai mici, iar cele corespunzătoare Fe nu sunt atât de pronunțate ca ale Ni dar se mențin în continuare.

La 2 ore măcinare la Ni: Ni(111), Ni(200), Ni(220), Ni(311) Ni(222), Ni(400) iar la Fe: Fe(110), Fe(211), Fe(220), Fe(310).

La 4 ore măcinare la Ni: Ni(111), Ni(200), Ni(220), Ni(311) iar la Fe: Fe(110), Fe(211).

La 8 ore măcinare la Ni: Ni(111), Ni(200) Ni(220) iar vârfurile de Fe dispar existând posibilitatea unui singur vârf celui de Fe(110).

Faptul că la 8 ore măcinare dispar aproape toate liniile de difracție caracteristice Fe observând foarte clar menținerea liniilor de difracție corespunzătoare Ni, astfel are loc o deplasare și o lărgire a acestora, putem considera că a avut loc o solubilizare parțială a Fe în Ni pentru acest amestec predominat la acest timp de măcinare este soluția solidă de Ni(CFC) în care s-a dizolvat parțial Fe [7].



Fig. 1 Difractogramele pulberii Fe60Ni40 măcinate a - 0, b - 1, c - 2, d - 4, e - 8 ore

Din figura 2 se observă o scădere a parametrului cristalografic al Fe cu timpul de măcinare în intervalul 0-4 ore. Faptul arată că în urma măcinării, în intervalul 0-4 ore de măcinare, datorită deformărilor plastice severe, repetate, suferite de amestecul pulverulent distanţa interplanară descreşte datorită tensiunilor de compresiune din reţea şi/sau datorită difuziei continue a atomilor de Fe în reţeaua Ni.

Odată cu creșterea duratei de măcinare se observă că la valori de 4, 8, 16 ore are loc o creștere semnificativă a valorii parametrului cristalografic al Ni și cu anumite valori mai mici ale parametrului cristalografic al Fe la 4 ore măcinare datorită tensiunilor de compresiune din rețea și/sau datorită difuziei continue a atomilor de Fe în rețeaua Ni, astfel tendința generală este de creștere ușoară a valorii parametrului cristalografic ale Ni până la 16 ore măcinare, sugerând că în general la acest timp de măcinare, a avut loc o solubilizare parţială a Fe în Ni pentru acest amestec predominant la acest timp de măcinare este soluția solidă de Ni(CFC) în care s-a solubilizat parţial Fe.



Astfel analizând difractogramele din figura 3 se observă o lărgire a liniilor de difracție (maximelor) cu creșterea duratei de măcinare a celor corespunzătoare de Ni cât și a celor corespunzătoare de Fe, fapt ce arată că se produce rafinarea structurii, dar și a introducerii de deformări și tensiuni.

Observăm faptul că la 0 ore măcinare la această compoziție apar liniile de difracție corespunzătoare Ni: Ni(111), Ni(200), Ni(220), Ni(311), Ni(222), Ni(400) și Fe: Fe(110), Fe(200), Fe(211), Fe(220), Fe(310), Fe(222), Fe(220).

La 1 ore măcinare aceste linii corespunzătoare Ni se mențin dar sunt mai mici, iar cele corespunzătoare Fe nu sunt atât de pronunțate ca ale Ni dar se mențin în continuare.

La 2 ore măcinare la Ni: Ni(111), Ni(200), Ni(220), Ni(311), Ni(222), Ni(400) iar la Fe: Fe(110).

La 4 și 8 ore măcinare cele mai vizibile linii de difracție sunt: Ni(111), Ni(200), Ni(220). Faptul că la 8 ore măcinare dispar aproape toate liniile de difracție caracteristice Fe putem considera că a avut loc o solubilizare parțială a Fe în Ni pentru acest amestec, predominat la acest timp de măcinare este soluția solidă de Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe.



Fig. 3 Difractogramele pulberii Fe50Ni50 măcinate a - 0, b - 1, c - 2, d - 4, e - 8 ore

Din figura 4 se observă o scădere a parametrului cristalografic al Fe cu creșterea duratei de măcinare în intervalul 0-1 ore. Acest fapt arată că în urma măcinării, în intervalul 0-1 ore de măcinare, datorită deformărilor plastice severe, repetate, suferite de amestecul pulverulent distanța interplanară descrește datorită tensiunilor de compresiune din rețea şi/sau datorită difuziei continue a atomilor de Fe în rețeaua Ni.



În cazul Ni se observă o scădere a valorii parametrului cristalografic în intervalul 0-4 ore de măcinare după care o creştere pronunţată a parametrului cristalografic în intervalul 4-8 ore. În intervalul 8-64 ore are loc o stabilizarea a acestuia, sugerând faptul că în general la acest timp de măcinare (8 ore măcinare) a avut loc o solubilizare parţială a Fe în Ni pentru acest amestec, iar predominat la acest timp de măcinare este soluţia solidă de Ni(CFC) în care s-a dizolvat parţial Fe.



Fig. 5 Difractogramele pulberii Fe40Ni60 măcinate a - 0, b - 1, c - 2, d - 4 ore

Analizând difractogramele din figura 5 se observă o lărgire a liniilor de difracţie(maximelor) cu creşterea duratei de măcinare a celor corespunzătoare de Ni cât și a celor corespunzătoare de Fe, fapt ce arată că se produce rafinarea structurii, dar și a introducerii de deformări și tensiuni.

Observăm faptul că la 0 minute măcinare la această compoziție apar liniile de difracție corespunzătoare Ni: Ni(111), Ni(200), Ni(220), Ni(311), Ni(222), Ni(400) iar la Fe: Fe(110), Fe(200), Fe(211), Fe(220), Fe(310), Fe(222), Fe(220).

La 1 oră măcinare aceste linii corespunzătoare Ni se mențin dar sunt mai mici, iar cele corespunzătoare Fe nu sunt atât de pronunțate ca ale Ni dar se mențin și ele în continuare.

La 2 ore măcinare la Ni: Ni(111), Ni(200), Ni(220), Ni(311), Ni(222) și Ni(400) mai puțin pronunțat la Fe: Fe(110), Fe(200), Fe(211).

La 4 ore măcinare se observă doar liniile caracteristice de Ni: Ni(111), Ni(200), Ni(220) și Ni(311) cele corespunzătoare Fe nemaifiind vizibile.

Faptul că la 4 ore dispar aproape toate liniile de difracție caracteristice Fe putem considera că a avut loc o solubilizare parțială a Fe în Ni pentru acest amestec. În acest domeniu de compoziție la acest timp de măcinare este soluția solidă de Ni(CFC) în care s-a dizolvat parțial Fe.



Fig. 6 Variația parametrului cristalografic a_{Ni}(Ni) și a_{Fe}(Fe) cu timpul de măcinare

Din figura 6 se observă o scădere a parametrului cristalografic al Fe cu timpul de măcinare în intervalul 0-2 ore datorită tensiunilor de compresiune din rețea și/sau datorită difuziei continue a atomilor de Fe, în rețeaua Ni.

În cazul Ni se observă o scădere a valorii parametrului cristalografic în prima oră de măcinare după care are loc o creștere pronunțată a parametrului cristalografic în intervalul 2-8 ore.

În intervalul 8-64 are loc o stabilizare a acestuia sugerând faptul că în general la acest interval de măcinare (8 ore) a avut loc o solubilizare parțială a Fe în Ni pentru acest amestec.

De altfel și în literatura de specialitate se stipulează de altfel că în acest domeniu de compoziție, soluția solidă de Ni(CFC) în care s-a dizolvat parțial Fe este predominantă la acest timp de măcinare [8, 9].

4. Concluzii

■ Faptul că valoarea parametrului cristalografic creşte sau scade poate presupune faptul că datorită tensiunilor/eforturilor unitare care acţionează la nivel atomic acestea tensionează reţeaua atomică, energia de legătură a atomilor de fier creşte ajungând la valoarea maximă în cazul sfărâmării particulelor, consecinţă ce duce la creşterea distanţei între atomi iar în cazul suprapunerii unor plane de alunecare descreşterea distanţei acestora similar cu o tensionare a reţelei.

■ În cazul amestecurilor pulverulente cu conţinut de Fe 40-60 % masice şi 60-40 % masice Ni, intensitatea liniilor de difracţie, caracteristice Fe-faza CVC-scade cu creşterea duratei de măcinăre, iar la 4 ore măcinare aceste linii de difracţie dispar, în difractograme regăsindu-se, doar liniile caracteristice Ni-faza CFC, considerând că la acest timp de măcinare omogenizarea este doar parţială.

■ La amestecul pulverulent Fe60Ni40 se observă la $2\theta^0 = 52$ la t = 0, 1, 2, 4 şi 8 ore măcinare se observă vârful de Ni destul de accentuat, iar la $2\theta^0 = 82$ pentru t = 0, 1, 2 şi 4 ore de măcinare vârful de Fe(211) se observă dar la 8 ore acesta dispare. Pe baza acestei observaţii se constată că reţeaua Ni asimilează reţeaua Fe odată cu creşterea timpului de măcinare în acest amestec pulverulent.

■ Analog, acelaşi observaţii pentru amestecul pulverulent Fe50Ni50; se observă că la $2\theta^0 = 65,9$ pentru t = 0, 1, 2 şi 4 ore măcinare vârful de Fe este puţin vizibil dar la t = 8 ore măcinare este greu identificabil faţă de $2\theta^0 = 76,84$ unde vârful de Ni este mult mai clar şi mai vizibil la acelaşi timp de măcinare. Astfel la $2\theta^0 = 52$, vârfurile de Ni la t = 0, 1, 2, 4, 8 ore de măcinare sunt foarte accentuate în comparație cu cele de Fe de la $2\theta^0 = 82$ la t = 2, 4, 8 ore de măcinare unde acestea dispar. Analog se observă şi pentru acest amestec pulverulent că rețeaua Ni asimilează rețeaua Fe odată cu creşterea timpului de măcinare.

■ La amestecul pulverulent Fe40Ni60 la $2\theta^0 = 65$ apare vârful de Fe la t = 0, 1, 2 ore măcinare, dar la t = 4 ore măcinare la $2\theta^0 = 65$ acest vârf de Fe dispare, observându-se foarte clar vârfurile de Ni la $2\theta^0 = 44,55$, 52,39, 76,84, 92,94, şi 98,97 la t = 4 ore măcinare. Analog la $2\theta^0 = 82$ apare vârful de Fe(211) la t = 0, 1, 2 ore măcinare dar la t = 4 ore măcinare acesta dispare. Şi pentru acest amestec pulverulent rețeaua Ni asimilează rețeaua Fe.

■ La analiza difractometrică a pulberii Fe60Ni60, Fe50Ni50, Fe40Ni60 la 0, 1, 2, 4, 8 ore de măcinare se mențin liniile specifice de Ni, restul liniilor de Fe dispar, fapt ce denotă că omogenizarea a avut loc, rezultând o soluție solidă cu rețea CFC pe bază de Ni în care s-a dizolvat Fe.

■ Cumulând rezultatele din figurile 1, 2, 3, 4, 5 și 6 se observă că la timpuri de măcinare mai mari de 8 ore, se menţin liniile specifice de Ni, restul liniilor de Fe dispar. Bazându-ne și pe traiectoria valorii parametrului cristalografic ale Ni și ale Fe putem emite concluzia ca Ni și-a impus sistemul său de cristalizare odată cu creșterea timpului de măcinare în aceste intervale de compoziție.

BIBLIOGRAFIE

[1] Pickens, I.R., A Review of Aluminium Powder Metallurgy for High – Strength Applications, Journal of Material Science. ,Vol 16, 1981, pag.1437 – 1457.

[2] Bhaduri, A., et.al., *Microstructural changes of elemental powders during mechanical alloying*, PM.94 World Congress, Paris 1994, pag.1329-1332.

[3] Estrin, Y.E., *Pipe diffusion along curved dislocations: an application to mechanical alloying*, Scripta Mater., vol. 39, no.12, pag.1731-1736, 1998.

[4] Bakker, H., *Atomic disorder and phase transition in intermetallic compounds by high energy ball milling*, Material Science Forum, no. 88-90, 1992, pag. 27-34.

[5] Bhadhesia, H.K., *Mechanical Alloying* – Case Study, Course MP4, Thermodynamics and Phase Diagrams, Leuven University, Belgium, 2003.

[6] Domşa, A., *Powder Metallurgy*, Editura didactică și pedagogică, București 1962.

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

[8] Strelecki, A. N., Courtney, T.H., *Kinetic, chemical and mechanical factors affecting mechanical alloying of Ni-bcc transition metal mixtures*, Mater. Sci. Eng. A282 (2000), pag. 213-222.

[9] Zhu, L.H., Ma, X.M., Zhao, L., Study on phase transformation of Fe-Ni powders during mechanical alloying, J. Mater. Sci. 36(2001) pag. 5571-5574.

[10] Bejan, M., În lumea unităților de măsură, ediția a doua revăzută și adăugită. Editura Academiei Române și Editura AGIR, București, 2005.

Dr.Ing. Ioan TĂUT

Prof.Dr.Ing. George ARGHIR

Dr.Ing. Ioan PETEAN

Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, membri AGIR