



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

## **CARACTERIZAREA PRIN DIFRAȚIE CU RAZE X A UNOR PULBERI Cr- Fe-Al ȘI Cr-Fe-Co ALIATE MECANIC**

Dan Anastasiu POP, George ARGHIR

### **X-RAY DIFFRACTION CHARACTERIZATION OF SOME MECHANICAL ALLOYED Cr-Fe-Al AND Cr-Fe-Co POWDERS**

Using milled Fe-Cr powder and introducing on these powders a small amount of Co or Al powder, nanostructure alloys were obtained. Using X-ray diffraction it was determined the crystallite size and the internal stress. Williamson-Hall method was used for the crystallite size calculations. The measurements were performed on a DRON 3 diffract meter and the data acquisitions were performed using MATMEC IV software.

Cuvinte cheie: pulberi metalice, mori planetare, aliere mecanică  
Keywords: metal powders, planetary mills, mechanical alloying

#### **1. Introducere**

Este cunoscut că prin aliere mecanică structura cristalitelor pulberilor măcinate se rafinează. În urma procesului de măcinare în moara planetară a unor compoziții Cr-Fe-Al și Cr-Fe-Co, difractogramele acestora prezintă peak-uri cu o lărgime tot mai accentuată, aceasta fiind un indiciu al micșorării dimensiunilor cristalitelor ajungându-se la dimensiuni ale acestora de ordinul zecilor de nanometri. Din datele de difracție ale acestor compoziții s-au determinat tensiunile interne și dimensiunea cristalitelor obținându-se valori sub 50 nm.

## 2. Procedura experimentală

Utilizând pulberi elementale de Fe, Cr, Al și Co se realizează compozițiile Fe-Cr10 %-Co5 %, Fe-Cr20 %-Al5 %, Fe-Cr50 %-Al5 %, Fe-Cr60 %-Al5 %, Fe-Cr70 %-Al5 % și Fe-Cr80 %-Al5 % procente masice care au fost măcinate într-o moară de tip planetar. Pentru măcinare s-au folosit bile de oțel RUL2 cu diametrul de 12,5 mm. Menținând raportul de masă de 5:1, în fiecare container s-au pus 100 de grame de pulbere și 500 de grame bile. Fiecare din compoziții a avut amestecul Fe-Cr măcinat anterior timp de 16 ore. Aceste amestecuri au fost supuse ulterior unei alte măcinări de 16 ore, astfel că pulberea de Fe-Cr măcinată anterior timp de 16 ore a avut în finalul experimentului o durată de măcinare de 32 de ore. Din compoziții au fost extrase probe pentru analiza cu raze X.

A fost folosit un difractometru DRON 3. Difractometrul a avut următorii parametri de lucru:

- pentru sursă: anticatod: Cu,  $U_A=25$  kV,  $I_A=20$  mA, fanta Soller  $1.5^\circ$ , fanta orizontală: 4 mm, fanta verticală: 8 mm;

- pentru contor: filtru de Ni (grosime  $20 \mu\text{m}$ ), fanta Soller  $1.5^\circ$ , fanta orizontală: 0,25 mm, fanta verticală: 8 mm;

- măsurările au început la  $2\theta^\circ: 40^\circ$ , și s-au terminat la  $2\theta^\circ: 140^\circ$ .

Pentru calculul dimensiunii cristalitelor s-a pornit de la formula Debye-Scherrer care are forma  $d = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$  [1], unde  $d$  este dimensiunea cristalitei,  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației X utilizate,  $\beta$  este lărgimea peak-ului la semiînălțime și  $\theta$  este unghiul Bragg. Aceasta metodă oferă valori corecte doar dacă se fac corecții din cauza aparatului și a tensiunilor interne. Totuși dacă este de interes doar tendința de modificare a dimensiunilor cristalitelor funcție de condițiile de măcinare, această formulă poate fi acceptată. În timp ce lărgimea peak-urilor datorată micșorării dimensiunilor cristalitelor este invers proporțională cu  $\cos\theta$ , cea datorată tensiunilor interne este proporțională cu  $\text{tg}\theta$ . Astfel, combinând aceste observații se poate obține o ecuație pentru lărgirea totală (după scăderea lărgirii datorate aparatului):  $\beta=(0,9\lambda/d\cos\theta)+\eta\text{tg}\theta$  unde  $\eta$  este tensiunea internă. După rearanjarea termenilor, ecuația poate fi scrisă astfel:  $\beta\cos\theta = (0,9\lambda/d)+\eta\sin\theta$ . Astfel că atunci când  $\beta\cos\theta$  este reprezentat grafic ca funcție de  $\sin\theta$ , se obține o linie dreaptă cu panta egală cu  $\eta$  și tăietura în origine la  $0,9\lambda/d$  [2]. De aici se poate calcula dimensiunea  $d$  a cristalitelor și  $\eta$  tensiunea rețelei. Dimensiunea cristalitelor obținută prin difracție cu raze X și cea prin microscopie electronică nu este egală întotdeauna. În timp ce microscopia electronică poate fi folosită pentru

a determina aproape orice dimensiune a cristalelor, difracția cu raze X este mai potrivită pentru dimensiuni între 10 și 100 nm [5]. Evoluția lărgimii peak-urilor de-a lungul procesului de măcinare este dificil de urmărit datorită suprapunerii pe o mare suprafață a peak-urilor fierului și cromului. Astfel, în figura 1 se observă, în intervalul dintre 60° și 92° suprapunerea peak-urilor de fier și crom la compoziția (Cr70Fe30)Al5 cu amestecul Cr70Fe30 măcinat anterior timp de 16 ore, urmând ca în figura 2 să fie vizibile doar peak-urile unei soluții solide CVC.

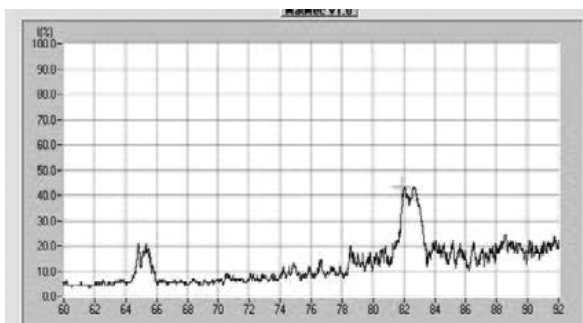


Fig. 1 Perechile de peak-uri de fier și crom vizibile în cazul compoziției (Cr70Fe30)Al5 după o oră de măcinare cu pulberea de Cr70Fe30 măcinată anterior timp de 16 ore

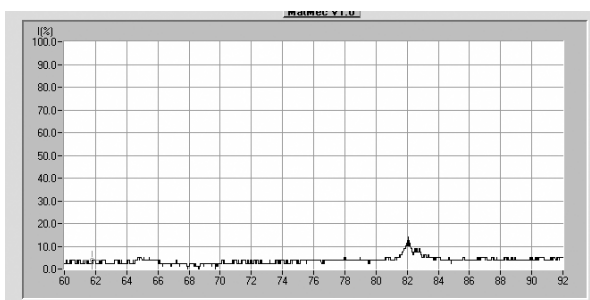


Fig. 2 Peak-urile aplatizate ale soluției solide CVC în cazul compoziției (Cr70Fe30)Al5 după 8 ore de măcinare cu pulberea de Cr70Fe30 măcinată anterior timp de 16 ore

Pentru determinarea lărgimii introduse de difractometru s-a folosit o difractogramă etalon (figura 4) de pulbere de crom recopt. Valoarea acestei lărgimi, notată cu  $\beta_{inst}$  este introdusă în tabelele 1, 2, 3, 4, 5 și 6.

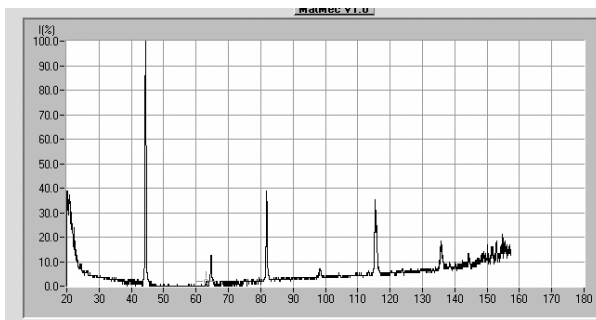


Fig. 3 Difractograma pulberii etalon utilizate pentru determinarea lărgimii peak-urilor introdusă de difractometru

Tabelele 1, ..., 6, au următoarele semnificații: 1. Lărgimile la semiînălțime alea peak-urilor compoziției (FeCr10)Co5; 2. Lărgimile la semiînălțime alea peak-urilor compoziției (FeCr20)Al5; 3. Lărgimile la semiînălțime alea peak-urilor compoziției (FeCr50)Al5; 4. Lărgimile la semiînălțime alea peak-urilor compoziției (FeCr60)Al5; 5. Lărgimile la semiînălțime alea peak-urilor compoziției (FeCr70)Al5; 6. Lărgimile la semiînălțime alea peak-urilor compoziției (FeCr80)Al5.

Tabelul 1

Nr.crt.	$2\theta^{\circ}$	$\beta_{exp}$	$\beta_{inst}$	$\beta_c = (\beta_{exp} - \beta_{inst})^{1/2}$
1	45,35	0,72	0,03	0,72
2	65,77	0,74	0,03	0,74
3	83,18	0,64	0,03	0,64
4	99,57	1,27	0,03	1,27

Tabelul 2

Nr.crt.	$2\theta^{\circ}$	$\beta_{exp}$	$\beta_{inst}$	$\beta_c = (\beta_{exp} - \beta_{inst})^{1/2}$
1	45,02	0,75	0,03	0,75
2	65,48	0,94	0,03	0,94
3	82,73	1,11	0,03	1,11

Tabelul 3

Nr.crt.	$2\theta^{\circ}$	$\beta_{exp}$	$\beta_{inst}$	$\beta_c = (\beta_{exp} - \beta_{inst})^{1/2}$
1	44,65	0,87	0,03	0,87
2	64,81	0,98	0,03	0,98
3	82,09	1,38	0,03	1,38

Tabelul 4

Nr.crt.	$2\theta^{\circ}$	$\beta_{\text{exp}}$	$\beta_{\text{inst}}$	$\beta_c = (\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}})^{1/2}$
1	44,75	0,93	0,03	0,93
2	64,96	0,70	0,03	0,70
3	81,85	1,29	0,03	1,29

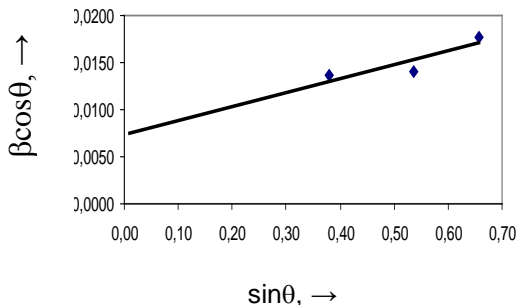
Tabelul 5

Nr.crt.	$2\theta^{\circ}$	$\beta_{\text{exp}}$	$\beta_{\text{inst}}$	$\beta_c = (\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}})^{1/2}$
1	44,82	0,65	0,03	0,65
2	82,06	0,51	0,03	0,51
3	115,46	1,73	0,03	1,73

Tabelul 6

Nr.crt.	$2\theta^{\circ}$	$\beta_{\text{exp}}$	$\beta_{\text{inst}}$	$\beta_c = (\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}})^{1/2}$
1	44,70	0,61	0,03	0,61
2	65,01	0,46	0,03	0,46
3	82,03	0,86	0,03	0,86

Relația  $\beta_c = (\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}})^{1/2}$  rezultă din presupunerea că linia de difracție are forma unei curbe a erorilor [1]. Utilizând datele din tabellele de mai sus se reprezintă grafic  $\beta_c \cos\theta$  în funcție de  $\sin\theta$ , din acest grafic determinându-se intersecția  $0,9\lambda/d$  de unde se determină dimensiunea  $d$  a cristalitelor. În figura 4 este reprezentată dependența  $\beta_c \cos\theta$  în funcție de  $\sin\theta$  pentru compoziția (Cr20Fe80)Al5.

Fig. 4 Dependența  $\beta_c \cos\theta$  în funcție de  $\sin\theta$  pentru compoziția (FeCr20)Al5

Procedându-se în mod similar pentru toate compozițiile se obțin datele din tabelul 7 în care este prezentată dimensiunea  $d$  calculată a cristalitelor și  $\eta$  tensiunea rețelei care este un număr adimensional.

Tabelul 7

Compoziția	d, nm	$\eta$
(Cr10Fe90)Co5	15,41	0,0037
(Cr20Fe80)Al5	17,34	0,0092
(Cr50Fe50)Al5	18,50	0,0146
(Cr60Fe40)Al5	12,61	0,0056
(Cr70Fe30)Al5	34,69	0,0107
(Cr80Fe20)Al5	20,40	0,0044

### 3. Concluzii

■ În urma acestor determinări s-a arătat că se obțin aliaje nanostructurate Cr-Fe-Co și Cr-Fe-Al prin mecanosinteză, dimensiunea cristalitelor fiind de sub 50 nm pentru toate compozițiile studiate.

■ Difracția cu raze X a fost utilizată alături de microscopia electronică și de microscopia AFM [5], toate aceste metode confirmând obținerea unor materiale nanostructurate.

### BIBLIOGRAFIE

- [1] Arghir, G., *Caracterizarea cristalografică a metalelor și aliajelor prin difracție cu raze X*, UTCN, 1993.
- [2] Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science, 46, Elsevier Science, 2001.
- [3] Suryanarayana, C., Norton, M.G., *X-ray diffraction: a practical approach*. New York, NY, Plenum, 1998.
- [4] Aymard, L., Dehahaye-Vidal, A., Portemer, F., Disma, F.J., *Alloys and Compounds*, 1996, 238:116.
- [5] Pop, D.A., *Superaliaje pe bază de crom obținute prin aliere mecanică. Mecanismul alierii*, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, 2009.

Dr. Fiz. Dan Anastasiu POP  
 Liceul Teoretic "Gheorghe Șincai" Zalău  
 Prof. Dr. Ing. Dipl. Fiz. George ARGHIR  
 Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca