A XI-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2011

ASPECTE MORFOLOGICE ŞI STRUCTURALE ALE AMESTECULUI PULVERULENT $Fe_{50}Ni_{50}$ SUPUS ALIERII MECANICE

Ioan TĂUT, George ARGHIR, Ioan PETEAN

MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL ASPECTS OF $Fe_{50}Ni_{50}$ POWDER MIXTURE SUBJECTED TO MECHANICAL ALLOYING

The mechanical alloying experiment was performed inti a planetary ball mill using elemental Fe and Ni powders mixed together at 50 wt. % ratio. Powder samples were taken out after 1, 2, 4, 8, 16, 32, 48, and 64 hours of milling. These samples were subjected to X-ray diffraction, sieving analysis, and optical microscopy inspection. The results allow us to conclude that Ni presents a ductile behaviour meanwhile Fe acts as a brittle component which conducts to the forming of mixed particles of Ni embedding smaller Fe one. The particle structure is more refined progressive with the milling time. Finally, the solid solution of Fe in Ni FCC is completely formed at 64 hours of milling.

Keywords: Fe-Ni, alloy mechanical, planetary mill
Cuvinte cheie: Fe-Ni, aliere mecanică, moară planetară

1. Introducere

Procesele de măcinare mecanică/aliere, sunt procese de măcinare în mori de mare energie, care se folosesc pentru dezintegrarea particulelor cu 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].

O anumită reacție în stare solidă poate avea loc numai dacă energia de impact este destul de ridicată pentru a forța atomii să treacă peste energia de activare a acestei reacții. De asemenea particulele de pulbere sunt deformate într-un mod similar şi supuse continuu unui proces de amestecare. Se formează o microstructură fină cu grăunți cristalini [2, 3]. Cercetările întreprinse în această lucrare au fost direcționate cu scopul atingerii următoarelor obiective:

- Obținerea de pulberi aliate mecanic pornind de la un amestec de pulberi elementale de Fe şi Ni într-o moară planetară de înaltă energie;
- Studiul influenței unor parametri (timp de măcinare, compoziție) asupra procesului de aliere mecanică şi a produselor finale;
- Caracterizarea pulberilor aliate mecanic din punct de vedere morfologic şi structural;
- 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 amestecului pulverulent $Fe_{50}Ni_{50}$ 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 şi 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 şi 64 ore de măcinare. Totodată, la fiecare din aceste intervale de măcinare au fost efectuate analize de granulație a pulberii măcinate, analize de difracție cu raze X şi fotografii privind aspectul morfologic şi structural al acestora.

Determinarea repartiției granulometrice s-a făcut prin analiza de cernere folosind un set de site de cernere standardizate aşezate pe un vibrator electromagnetic. După cântărirea fracțiunilor granulometrice rămase pe fiecare sită şi pe tava de sub ultima sită (cea mai fină), se

calculează masa refuzată procentuală a fiecărei fracții. Raportul dintre mărimea ochiurilor a două site succesive este de 1,25.

3. Rezultate şi discuții

În figura 1, a) forma particulelor amestecului pulverulent Fe50Ni50 este triunghiulară, paralelipipedică, în general suprafețe

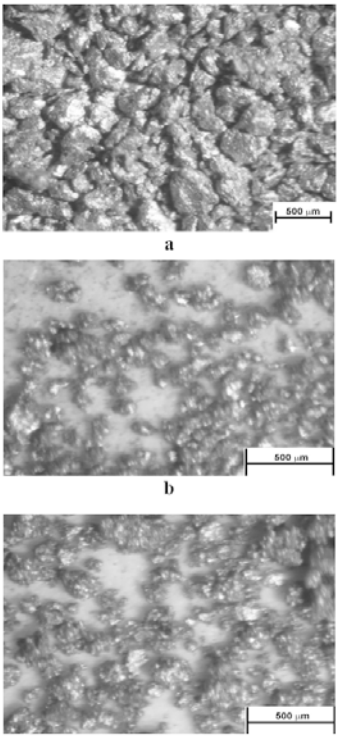


Fig. 1 Microfotografiile optice pentru amestecul Fe50Ni50 la diferiți timpi de măcinare: a)1 oră, b) 32 ore, c) 64 ore

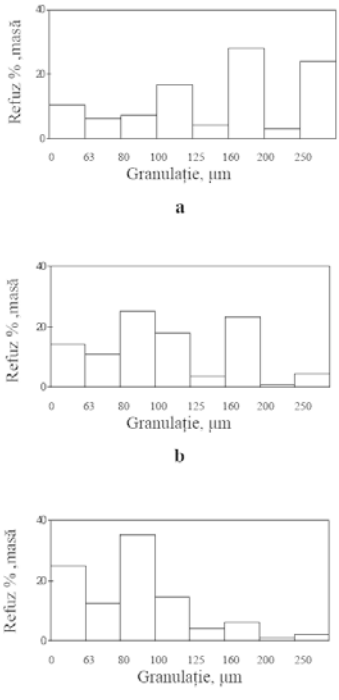
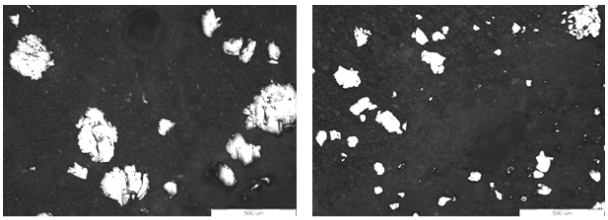


Fig. 2 Analiza granulometrică a pulberii Fe50Ni50 la: a) 1 oră, b) 32 ore, c) 64 ore

poligonale cu asperități la exterior şi uşor alungite. De asemenea există posibilități de lipire sau de sfărâmare a particulelor.

Există o anumită uniformitate a particulelor în ceea ce priveşte dimensiunea. Dimensiunea medie din aceste figuri ale particulelor este în jur de 200 μm. În figura 1, b) există o scădere în dimensiunea

particulelor de pulbere ale amestecului Fe50Ni50 la 32 ore măcinare față de figura 1, a), iar ca dimensiune există o tendință de uniformizare a marii majorități a particulelor luând o formă sferică. În figura 1, c) datorită faptului că există o cantitate deja mare de pulbere ≤ 100 μm (figura 2, b)) nu putem observa clar forma particulelor de pulbere, cea mai mare cantitate de pulbere este foarte fină şi prezintă aglomerări, astfel în intervalul 32-48 ore măcinare are loc un echilibru între fragmentări şi sudări la rece ale particulelor de pulbere. Există posibilitatea de lipire sau de sfărâmare a particulelor şi în aceste cazuri. În figura 2, a) la 1 ore măcinare se observă o uşoară deplasare a spectrului de granulații spre dreapta a pulberii pulverulente Fe50Ni50, în figura 2, b) se clarifică această deplasare spre stânga a spectrului de granulații, scăzând dimensiunea particulelor de pulbere sub 125 μm. În figura 2, c) avem o distribuție a fracției granulometrice sub 125 μm, cea mai mare cantitate de pulbere fiind peste 35 % între 80-100 μm.



a b

Fig. 3 Microstructura pulberii de Ni50Fe50: a) la 1 ore măcinare şi b) la 64 ore măcinare

Figura 3, a) prezintă o puternică tendință de sfărâmare la extremități, cu posibilități de sudare şi lipire între particule. De asemenea aceasta prezintă o serie de pori ceea ce emite ipoteza nichelului, nesfărâmându-se, deformându-se doar, scoțând în evidență ductilitatea pulberii de nichel în comparație cu fierul care se sfărâmă. Totodată se produce şi o omogenizare a structurii, datorată faptului că sudările la rece care predomină în prima parte a procesului de măcinare sunt urmate de fragmentări ale particulelor de pulbere. Fragmentările se produc datorită ecruisării particulelor amestecului pulverulent.

În figura 3, b), se observă tendințe de sfărâmare a particulelor de pulbere. La acest timp de măcinare se realizează un echilibru între fragmentări şi sudarea la rece a particulelor de pulbere. Marea majoritate a particulelor de pulbere scad în dimensiuni. Totodată se produce şi o omogenizare a structurii, datorată faptului că sudările la

rece care predomină în prima parte a procesului de măcinare sunt urmate de fragmentări ale particulelor compozite. Fragmentările se produc datorită ecruisării particulelor amestecului pulverulent. Aceste sudări urmate de fragmentări repetate conduc la o creştere a omogenității. Cu creşterea duratei de măcinare are loc scăderea grosimii lamelelor, respectiv a spațiului interlamelar, fenomen care împreună cu creşterea temperaturii locale, în timpul măcinării favorizează procesul difuziei a Fe în rețeaua Ni şi a Ni în rețeaua Fe. Astfel în figura 3, b) se observă dimensiunea mică a marii majorități a particulelor de pulbere ≤ 100 μm. Se scoate în evidență aspectul ductil şi puțin casant al nichelului, acesta ecruisându-se mai mult şi comparativ cu fierul care se sfărâmă. Astfel particulele de Fe deformate plastic puternic sunt înglobate în masa de nichel, odată cu creşterea duratei de măcinare are loc rafinarea continuă a structurii şi omogenizarea acesteia, grosimea lamelelor scade, la fel şi spațiul interlamelar.

În baza datelor experimentale s-a calculat granulația medie :

$$G_{med} = [\Sigma(G_{i+1} - G_i)\, p_i\, (G_{i+1} + G_i)/2]/\ \Sigma(G_{i+1} - G_i)\, p_i, \qquad (1)$$

unde: G_{med} reprezintă granulația medie, G_{i+1} si G_i reprezintă valorile granulațiilor specifice intervalelor de măcinare iar p_i fiind cantitatea în procente. Tabelul 1 prezintă granulația medie pentru amestecul Fe50Ni50.

Tabelul 1

tm, ore	0	1	2	4	8	16	32	48	64
G_{med}, μm	168,08	186,21	139,31	166,28	175,14	160,37	122,30	101,44	83,54

În intervalul 0-1 ore are loc o creştere a granulației până în jur de 186,2105 μm după care are loc o scădere bruscă până în jurul valorii de 139,3164 μm. În intervalul 4-8 ore are loc o creştere până în jurul valorii de 175,1496 μm cum se observă în figura 4. În intervalul 8-64 ore măcinare are loc o scădere liniară a granulației medii ca şi la alți cercetători [4] remarcate şi în alte sisteme [5, 6, 7, 8].

Durata de măcinare are influență asupra comportamentului acestor amestecuri observând prin faptul că granulația medie a amestecului pulverulent Fe50Ni50 are o tendință uşoară de creştere urmând ca odată cu creşterea duratei de măcinare până în jurul intervalului de 64 ore de măcinare valoarea acestuia să scadă foarte clar.

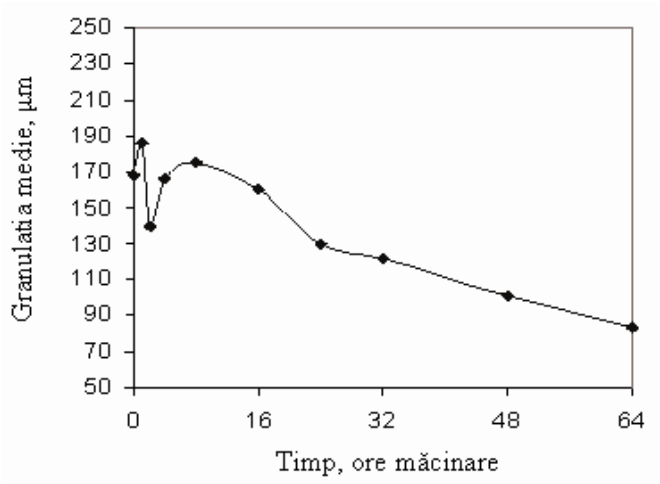


Fig. 4 Variația granulației medii a particulelor pulberii Fe50Ni50 în funcție de timpul de măcinare

Pentru analiza difractometrică a pulberii Fe50Ni50 măcinată, difractogramele pulberii Fe50Ni50 măcinate 0, 1, 2, 4 şi 8 ore au fost realizate cu sursa de raze X – (Cu) (λ = 0,154184 nm).

În figura 5 se observă o lărgire a liniilor de difracție (maximelor) atât pentru Fe, cât şi Ni cu creşterea duratei de măcinare, fapt ce arată că se produce rafinarea structurii, dar şi a introducerii de deformări şi tensiuni.

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

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 Fe: Fe(110) şi Ni: Ni(111), Ni(200), Ni(220), Ni(311), Ni(222), Ni(400).

La 4 şi 8 ore măcinare cele mai vizibile linii de difracție sunt: Ni(111), Ni(200), Ni(220). De remarcat faptul că la 8 ore măcinare dispar aproape toate liniile de difracție caracteristice Fe.

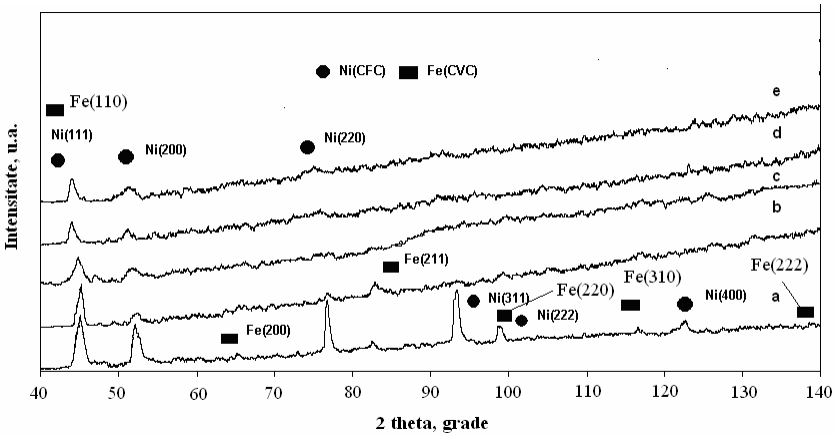


Fig. 5 Difractogramele rezultate pentru amestecul Fe50Ni50 la diferiti timpi de măcinare: a) inițial, b)1 oră, c) 2 ore, d) 4 ore, şi e) 8 ore

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 cu baza Ni(CFC) în care s-a dizolvat Fe.

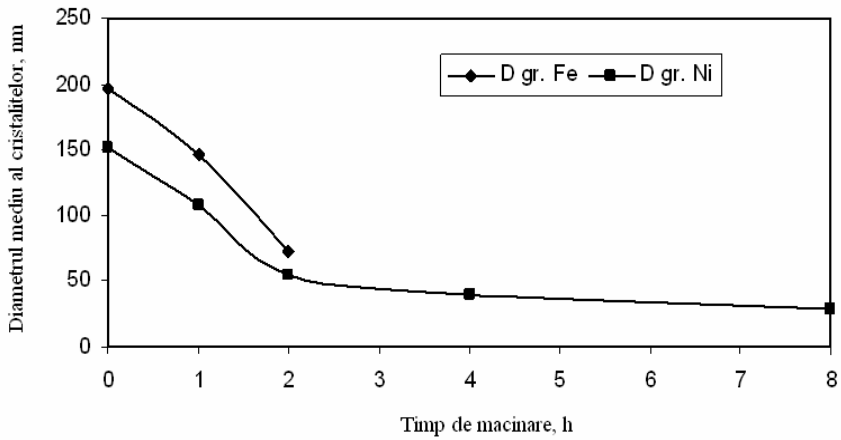


Fig. 6 Variația diametrului mediu al cristalitelor amestecului Fe50Ni50 în funcție de durata de măcinare

Pentru determinarea dimensiunii medii a grăunților cristalini s-a utilizat relația Williamson-Hall [9, 10]. Din figura 6 se observă că pentru

amestecul pulverulent Fe50Ni50 are loc o scădere a dimensiunii grăunților cristalini ale Fe în intervalul 0-2 ore, după care dimensiunea lor numai poate fi determinată, neputându-se identifica datorită amestecului atomic.

Scăderea pronunțată este şi pentru grăunții de Ni în intervalul 0-2 ore după care în intervalul 2-8 ore, dimensiunea grăunților cristalini de Ni prezintă o evoluție aproape liniară ajungându-se la un echilibru. Se atinge pragul de saturație la 4 ore la care se produce o rafinare a structurii, iar la acest timp de măcinare putem considera că a avut loc o solubilizare parțială a 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.

4. Concluzii

■ În primul stadiu al măcinării se produce deformarea plastică a particulelor de pulbere elementale de Fe şi Ni. Datorită sudărilor la rece predominante în această fază, structura rezultată are un aspect lamelar.

■ În intervalul 0-32 ore măcinare are loc o creştere a dimensiunii particulelor de pulbere. În ultimul stadiu al măcinării 32-64 ore măcinare se observă scăderea vizibilă a particulelor de pulbere Fe50Ni50, ajungând ca marea majoritate a particulelor de pulbere să fie ≤ 100 μm. La 64 ore măcinare nu putem observa clar forma particulelor de pulbere, cea mai mare cantitate de pulbere este foarte fină şi prezintă aglomerări, astfel că în intervalul 32-48 ore măcinare are loc un echilibru între fragmentări şi sudări la rece ale particulelor de pulbere. Se poate emite ipoteza că în urma măcinării, nichelul înglobează particulele de fier, iar particulele de fier în marea majoritate se sfărâmă iar cele de nichel se deformează, astfel la 64 ore măcinare, rezultă particule aliat omogene.

■ La analiza granulometrică a pulberii Fe50Ni50 la 64 ore măcinare, avem o distribuție a fracției granulometrice sub 125 μm, cea mai mare cantitate de pulbere fiind peste 35 % între 80-100 μm. La acelaşi timp de măcinare, aceasta prezintă o serie de pori ceea ce emite ipoteza că nichelul este puțin casant, acesta nesfărâmându-se, deformându-se doar, scoțând în evidență creşterea ductilității pulberii de nichel în comparație cu fierul care se sfărâmă.

■ Făcând calcule asupra granulației medii a particulelor pulberii Fe50Ni50 în funcție de timpul de măcinare, s-a observat faptul că durata de măcinare are influență asupra comportamentului acestor amestecuri, prin faptul că granulația medie a amestecului pulverulent Fe50Ni50 are o tendință uşoară de creştere urmând ca odată cu creşterea duratei de măcinare până în jurul intervalului de 64 ore de măcinare valoarea acestuia să scadă foarte clar.

■ La analiza difractometrică a pulberii Fe50Ni50 la 0, 1, 2, 4, 8 ore de măcinare se mențin liniile specifice nichelului, restul liniilor de fier dispar, fapt ce denotă că omogenizarea mecanică a avut loc, rezultând o soluție solidă cu rețea CFC pe bază de Ni în care s-a dizolvat Fe. La calculul dimensiunii grăunților cristalini ai Fe50Ni50 în funcție de durata de măcinare se observă în intervalul 1-8 ore măcinare se produce şi o omogenizare a structurii, datorată faptului că sudările la rece care predomină în prima parte a procesului de măcinare sunt urmate de fragmentări ale particulelor de pulbere urmând să se realizeze rafinarea structurii, aliajul rezultat fiind constituit dintr-o soluție solidă cu rețea CFC cu baza Ni în care s-a dezvoltat Fe.

■ Se scoate în evidență aspectul ductil şi puțin casant al nichelului, acesta ecruisându-se mai mult şi comparativ cu fierul care se sfărâmă. Astfel particulele de Fe deformate plastic puternic sunt înglobate în masa de nichel, odată cu creşterea duratei de măcinare aând loc rafinarea continuă a structurii şi omogenizarea acesteia, grosimea lamelelor scade, la fel şi spațiul interlamelar.

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., ș.a., *Microstructural changes of elemental powders during mechanical alloying*, PM.94 World Congress, Paris 1994, pag.1329-1332.
[3] Suryanarayana, C., Ivanov, E., *Mechanical alloying for advanced materials*, Mat. Sci. and Techn., pag. 169-178, 2003.
[4] Gonzales, G.,Ibarra, D., Ochoa, J., Villalba, R., Sagarzazu, A., *Mechanical alloying of the FeNi-Ag system*, J.All.Comp. pag. 434-435 și 437-441. 2007.
[5] Shen, Y., Hng, H.H., Oh, J.T., *Formation kinetics of Ni-15%Fe-%Mo during ball milling*, Mater. Letter. 58, pag. 2824-2828, 2004.
[6] Shen, Y., Hng, H.H., Oh, J.T., *Synthesis and characterization of high-energy ball milled Ni-15 % Fe – 5%Mo*, J. All. Comp.379, pag. 266-271, 2004.

[7] He, Z., Cortney, T.H., *A kinetic study of the low temperature decomposition of mechanically alloyed W-Ni-Fe noncrystalline materials*, Mater. Sci.Eng. A 346, pag. 141-148, 2003.
[8] Liu, Z.G., Guo, J.T., Zhou, L.Z., Hu, Z.Q., Umemmoto, M., *Mechanical alloying synthesis and structural characterization of ternary Ni-Al-Fe alloys*, J. Mater. Sci. 32, pag. 4857-4864, 1997.
[9] Petean, I., *Alierea mecanică a fierului cu cobaltul*, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, 2009.
[10] Meier, M., *Measuring Crystallite Size Using X-ray Diffraction*, The Williamson-Hall Technique, University of California, Davis, USA, 2005.

Dr. Ing. Ioan TĂUT
Facultatea de Ştiința şi Ingineria Materialelor
Prof. Dr. fiz. Ing. George ARGHIR
Facultatea de Ştiința şi Ingineria Materialelor
Dr. Ing. Ioan PETEAN,
Facultatea de Ştiința şi Ingineria Materialelor,
Universitatea Tehnică din Cluj Napoca
membri AGIR