

Analiza jakościowa i ilościowa wybranych stopów żelaza wytworzonych metodą mechanicznej syntezy

W. Pilarczyk, R. Nowosielski

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych
email: wirginia.pilarczyk@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań składu fazowego stopu Fe-6,67% mas. C po procesie mechanicznej syntezy, które wykonano z użyciem metod dyfrakcji rentgenowskiej. Zakres badań obejmował identyfikację jakościową faz w materiale proszkowym po różnych czasach mielenia oraz analizę ilościową składu fazowego wykonaną za pomocą metody Rietvela.

Abstract: In this article qualitative and quantitative phase analysis of Fe-6,67% mas. C alloy were conducted. Quantitative phase analysis has been applied to follow the changes in powders' constitution after different times of milling. A formation of cementite Fe₃C and an amorphous phase have been detected in the Fe-6.67 wt% C alloy, some fraction of α-Fe has been present up to 150 hours of milling.

Słowa kluczowe: mechaniczna synteza, metody dyfrakcji rentgenowskiej, metoda Rietvela

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach obserwuje się postęp technologiczny, który dotyczy głównie rozwoju badań i technologii wytwarzania nowych materiałów. Obecnie, rozwijaną generację materiałów stanowią nanomateriały o strukturze amorficznej oraz nanokrystalicznej. Struktura tych materiałów jest decydującym czynnikiem, który wpływa na lepsze własności materiału w porównaniu z własnościami konwencjonalnych materiałów krystalicznych. Potrzebne są materiały z jednej strony coraz bardziej wytrzymałe, odporne na zużycie, a z drugiej strony plastyczne i recykulowalne.

Duże znaczenie nanomateriałów wynika stąd, że technologie stosowane do ich wytwarzania pozwalają otrzymywać tworzywa o składzie i własnościach niemożliwych do uzyskania metodami znanymi dotychczas, ponieważ metody te wyczerpują już możliwości wytwarzania materiałów o coraz wyższych wymaganiach i coraz lepszych własnościach. Poszukuje się zarówno nowych materiałów jak i nowych sposobów ich przetwarzania. Oczekuje się, że materiałami, które są w stanie sprostać wielu nowym wymaganiom mogą

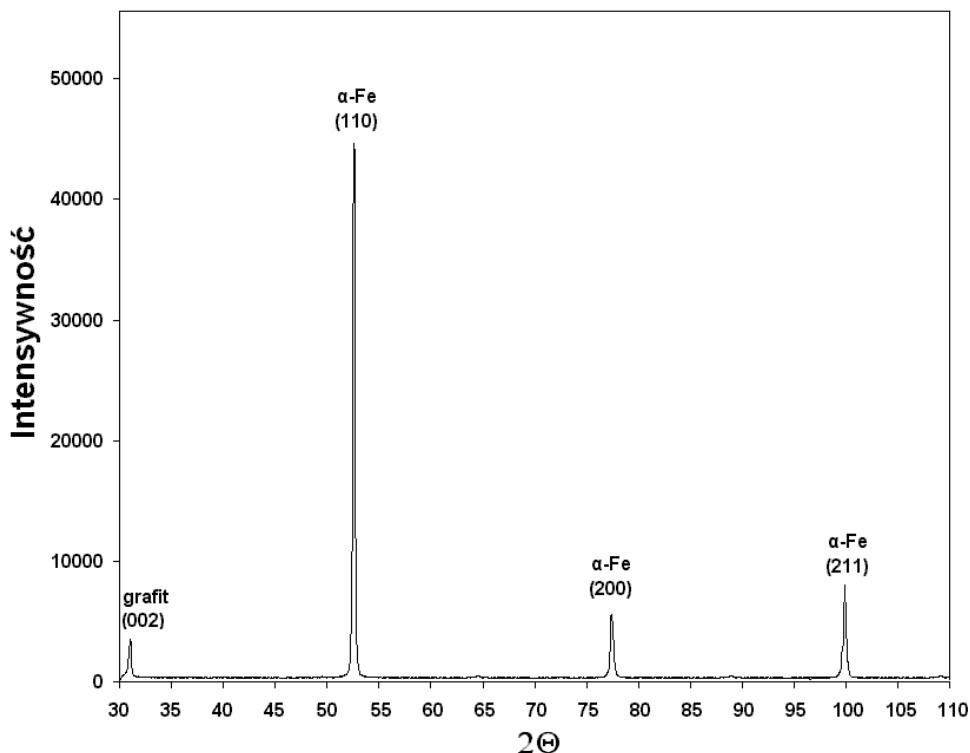
być materiały o bardzo drobnym ziarnie. Można je otrzymywać różnymi sposobami, min. metodą mechanicznej syntezy.

Jak dotąd, materiały Fe-Fe₃C otrzymuje się metodami odlewniczymi, ale możliwe jest wykorzystanie do tego celu mechanicznej syntezy. Dzięki tej metodzie można osiągnąć jednocześnie dwa cele: zadać ściśle określony skład fazowy i uzyskać materiał o pożądanej wielkości ziarna. Niniejsza praca jest częścią opracowania technologii wytwarzania nanokrystalicznych materiałów Fe-Fe₃C metodą mechanicznej syntezy. W pracy podjęto badania, które miały na celu określenie wpływu parametrów mechanicznej syntezy na skład ilościowy i jakościowy materiału otrzymanego podczas kolejnych etapów procesu.

2. Wyniki badań rentgenowskich stopu Fe-6,67% mas. C

Badania rentgenograficzne wykonane na próbkach poddanych procesowi mechanicznej syntezy wykazały duże zmiany w składzie fazowym w stosunku do stanu wyjściowego stopu – proszki stopu Fe-6,67% mas. C zmieszane w moździerzu agatowym.

W stanie wyjściowym próbki badanego stopu mają strukturę krystaliczną. Na dyfraktogramie rentgenowskim stopu Fe-6,67% mas. C w stanie wyjściowym (Rys.1) zaobserwowano wąski, wysoki refleks o dużej intensywności charakterystyczny dla płaszczyzny (110) Fe- α jak również wąskie refleksy charakterystyczne dla płaszczyzn (200) Fe- α oraz (211) Fe- α . Na dyfraktogramie tym zarejestrowano także linię dyfrakcyjną dla grafitu.



Rysunek 1. Dyfraktogram stopu Fe-6,67% mas. C w stanie wyjściowym

Figure 1. The diffraction pattern of Fe-6,67 wt % C mixture in the initial state

Analiza fazowa wskazuje, że w skład fazowy proszku stopu Fe-6,67% mas. C w początkowym etapie MS tj. po 25 godz. mielenia wchodzi faza Fe- α , a uzyskany dyfraktogram charakteryzuje się wyraźniejszym poszerzeniem linii dyfrakcyjnych, których położenie odpowiada płaszczyznom (110), (200) i (211) Fe- α . Zmiana charakteru tła w otoczeniu linii (110) wskazuje wyraźnie na początek syntezy Fe-C w kierunku powstawania cementytu (Rys.2).

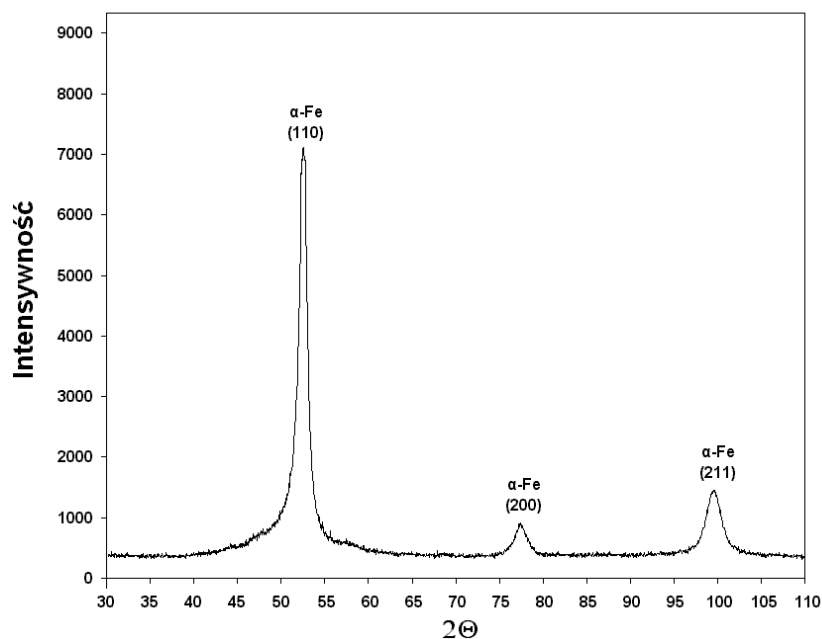
Na dyfraktogramach wyznaczonych dla próbek po 50 godz. MS (Rys.3) stwierdzono pojawienie się wyraźnych odbić dyfrakcyjnych pochodzących od płaszczyzn cementytu: (210), (002), (201), (221), (301), (401). Ujawniono również mało wyróżniające się z tła refleksy pochodzące od płaszczyzn cementytu: (122), (312), (123) oraz (303) i (430). Zmniejsza się intensywność linii dyfrakcyjnych charakterystycznych dla faz Fe- α .

Po 75 godz. MS na dyfraktogramie rentgenowskim zaobserwowano dalszy spadek intensywności linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy Fe- α . Mielenie przez 75 godz. powoduje wzrost refleksów dyfrakcyjnych, których położenie koreluje z położeniami refleksów charakterystycznych dla Fe₃C (Rys.4).

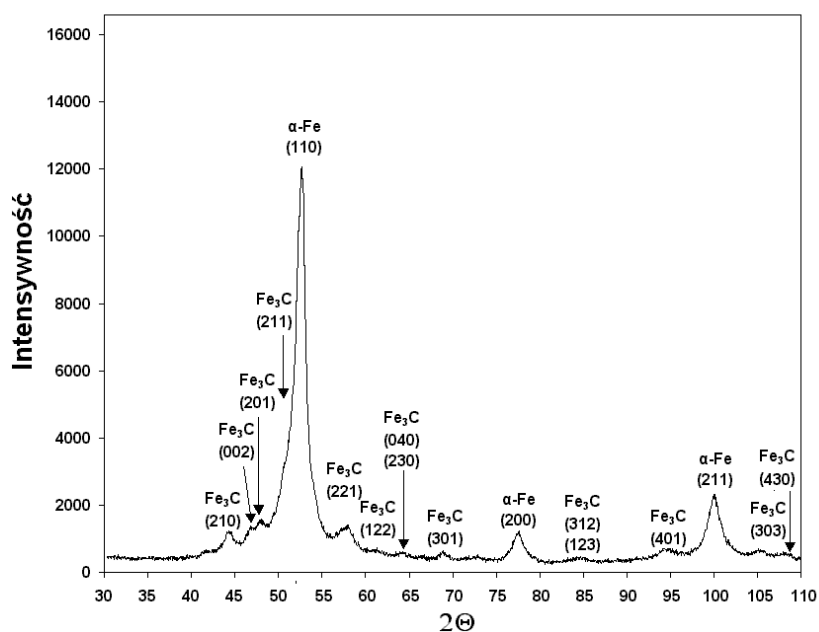
Dyfraktogramy wyznaczone dla próbek po 100 godz. MS (Rys.5) nie różnią się zasadniczo od dyfraktogramów dla próbek po 50 i 75 godz. MS. Następuje dalszy spadek intensywności refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od płaszczyzn Fe- α oraz wzrost intensywności refleksów dyfrakcyjnych od Fe₃C.

Zapisy dyfrakcyjne dla proszkowego stopu Fe-6,67% mas. C po 125 i 150 godz. MS przedstawiono na Rys.6 i Rys.7. Na dyfraktogramach zarejestrowano nadal refleksy charakterystyczne dla wcześniej zidentyfikowanych faz Fe- α i Fe₃C. Natężenie rejestrowanych refleksów charakterystycznych dla fazy Fe- α znacznie zmniejszyło się, natomiast intensywność refleksów dyfrakcyjnych charakterystycznych dla fazy Fe₃C wzrosła w porównaniu ze stanem po 75 godz. mielenia. Mało wyróżniające się spośród refleksów pochodzących od cementytu linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla fazy Fe- α przedstawia rys.4.7. Niemniej obecność linii dyfrakcyjnych charakteryzujących fazę Fe- α , po różnych czasach MS wskazuje, że synteza Fe-C nie zaszła do końca.

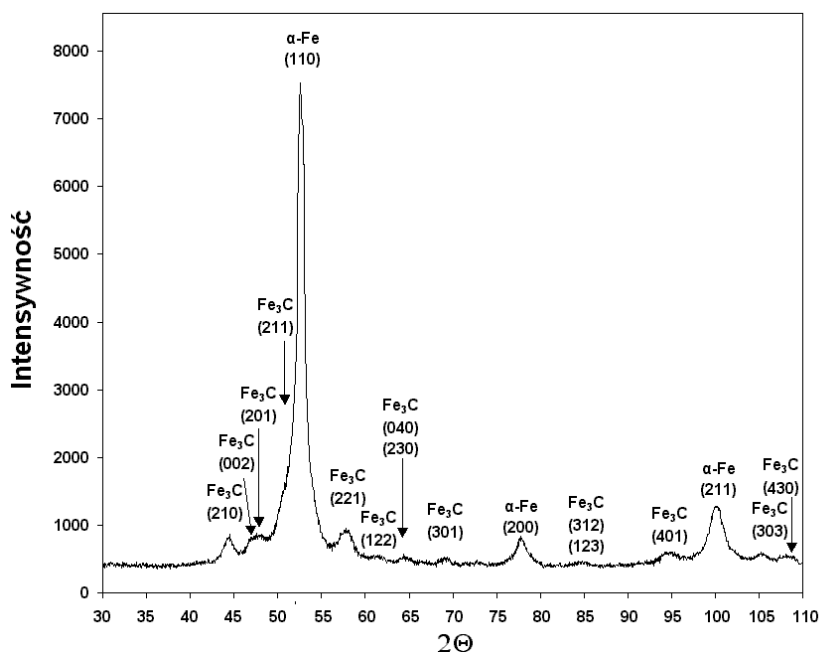
Poszerzenie i osłabienie linii dyfrakcyjnych charakterystycznych dla fazy Fe- α jest spowodowane rozdrobnieniem ziaren poniżej 0,1 μ m oraz powstawaniem zdefektowanych sieci. Obserwowane podwyższenie tła również związane jest z powstawaniem fazy amorficznej. Określenie udziałów fazy amorficznej na poszczególnych etapach procesu MS wykonano w kolejnym etapie pracy.



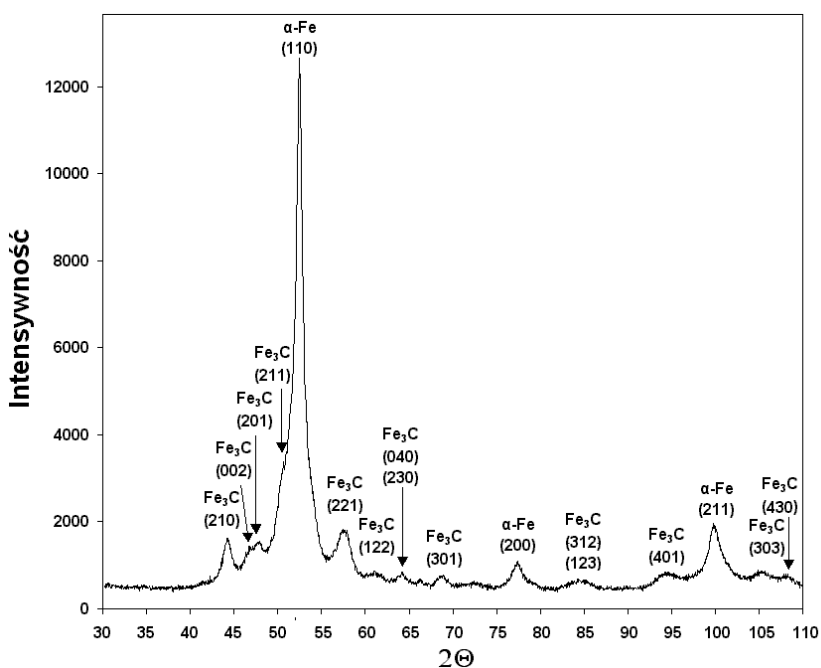
Rysunek 2. Dyfraktogram stopu Fe-6,67% mas. C po 25 godz. mechanicznej syntezy
Figure 2. The diffraction pattern of Fe-6,67 wt % C mixture after 25 h of mechanical alloying



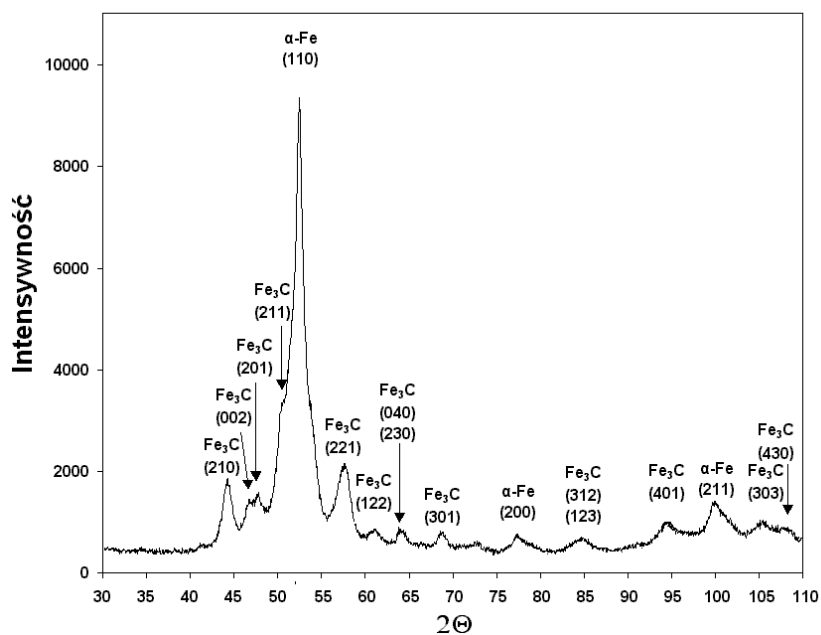
Rysunek 3. Dyfraktogram stopu Fe-6,67% mas. C po 50 godz. mechanicznej syntezy
Figure 3. The diffraction pattern of Fe-6,67 wt % C mixture after 50 h of mechanical alloying



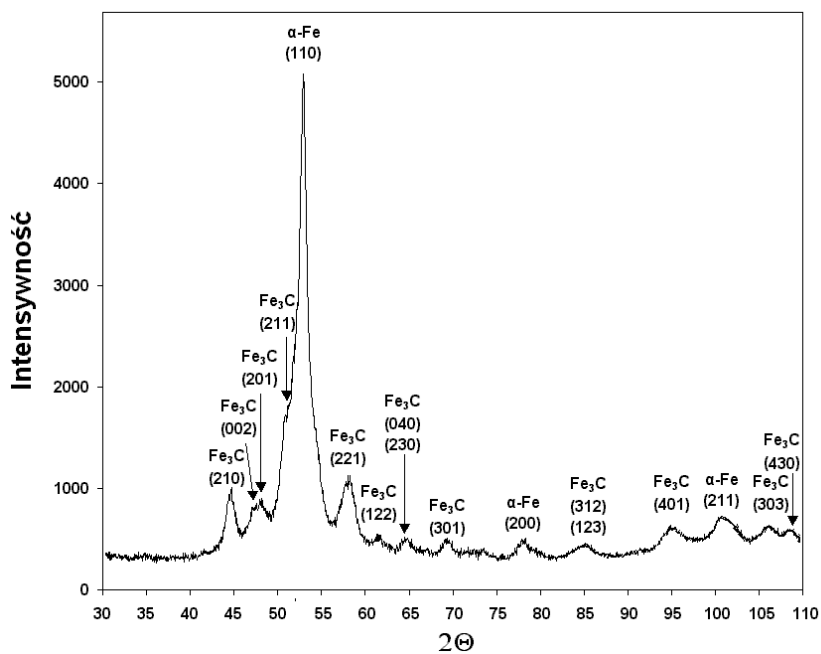
Rysunek 4. Dyfraktogram stopu Fe-6,67% mas. C po 75 godz. mechanicznej syntezy
 Figure 4. The diffraction pattern of Fe-6,67 wt % C mixture after 70 h of mechanical alloying



Rysunek 5. Dyfraktogram stopu Fe-6,67% mas. C po 100 godz. mechanicznej syntezy
 Figure 5. The diffraction pattern of Fe-6,67 wt % C mixture after 100 h of mechanical alloying



Rysunek 6. Dyfraktogram stopu Fe-6,67% mas. C po 125 godz. mechanicznej syntezy
 Figure 6. The diffraction pattern of Fe-6,67 wt % C mixture after 125 h of mechanical alloying



Rysunek 7. Dyfraktogram stopu Fe-6,67% mas. C po 150 godz. mechanicznej syntezy
 Figure 7. The diffraction pattern of Fe-6,67 wt % C mixture after 150 h of mechanical alloying

Uzyskane dyfraktogramy, pozwoliły w oparciu o metodę Sherrera, wyznaczyć wielkość ziaren (krystalitów) Fe- α w otrzymanych proszkach. Zaobserwowano, że rozmiary ziaren Fe- α zmniejszyły się, maleją w największym stopniu po 25 godz. MS – prawie czterokrotnie, przyjmując wartość 12 nm. Po kolejnych godzinach mielenia (do 150 godz.) wartość ta pozostaje na podobnym poziomie – 10 nm.

3. Wyniki badań wyznaczania składowej amorficznej metodą Rietvelda

Wyniki analizy ilościowej materiału proszkowego Fe-6,67% mas. C uzyskane za pomocą metody Rietvelda zamieszczono w Tab. 1.

Tablica 1. Wyniki analizy ilościowej otrzymane metodą Rietvelda dla próbek dwuskładnikowych Fe-6,67% mas. C

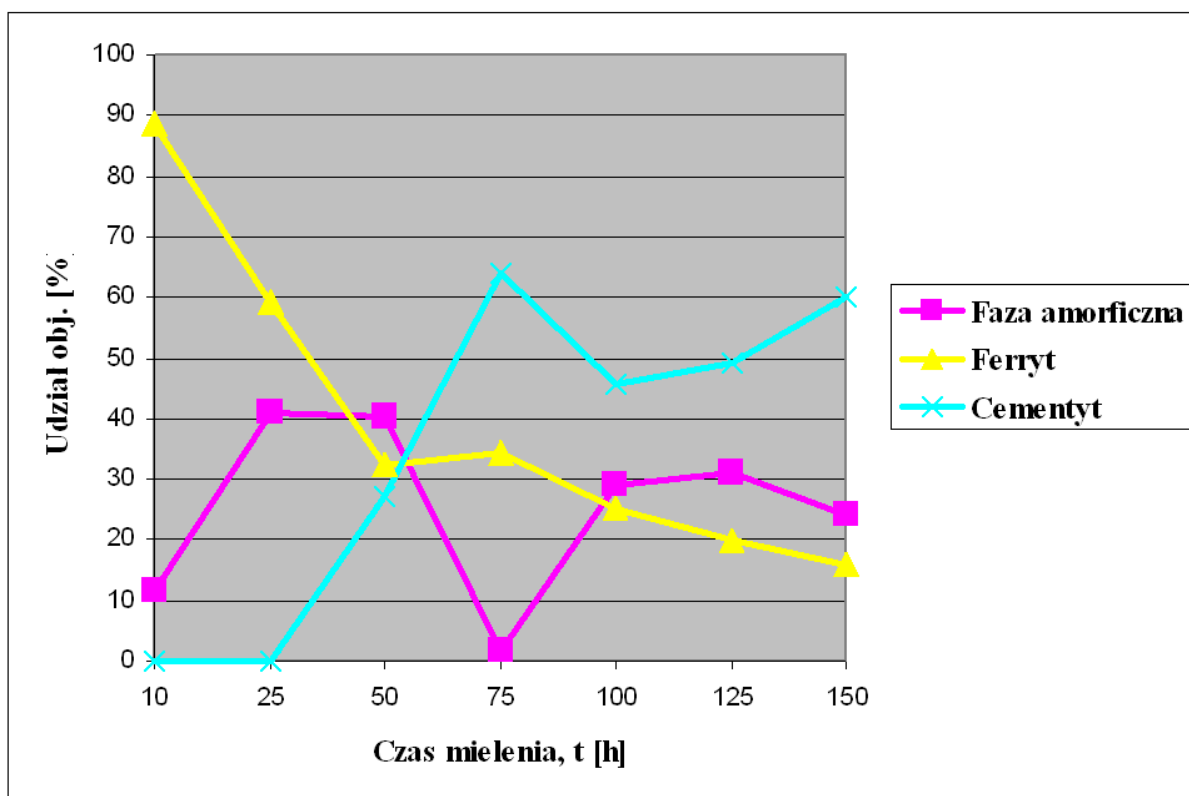
Table 1. The results of quantitative phase analysis of Fe-6,67 wt % C mixtures after different times of milling

Fe-6,67% mas. C	Składnik amorficzny, udział obj.[%]	Fe- α , udział obj.[%]	Fe ₃ C, udział obj.[%]
10 h	11,4% ±4,3%	88,6% ±7%	-
25 h	40,8% ±1,9%	59,2% ±5,0%	-
50 h	40,3% ±4,5%	32,5% ±1,1%	27,2% ±1,4%
75 h	1,8% ±5,7%	34,2% ±8,0%	63,9% ±1,0%
100 h	29,2% ±6,0%	25,2% ±9,0%	45,6% ±1,5%
125 h	30,9% ±2,7%	19,9% ±7,0%	49,2% ±9,0%
150 h	24,1% ±6,0%	15,9% ±1,2%	60,0% ±1,5%

Wpływ czasu procesu mechanicznej syntezy stopu Fe-6,67% mas. C na udziały obj. składnika amorficznego, ferrytu i cementytu przedstawiono na Rys.9.

W początkowym etapie mielenia tj. po 10 godz. MS ilość fazy Fe- α zmniejszyła się do 88,6%, zaś ilość składnika amorficznego wynosi 11,4%. Na tym etapie mielenia, energia dostarczona do układu powoduje powstanie fazy amorficznej.

Wydłużenie procesu MS do 25 godz. prowadzi do dalszego powstawania fazy amorficznej. Udział fazy amorficznej w badanym materiale proszkowym zwiększa się do 40,8%, z kolei udział fazy krystalicznej Fe- α zmniejsza się do 59,2%.



Rysunek 9. Wpływ czasu procesu mechanicznej syntezy na udziały obj. fazy amorficznej, ferrytu oraz cementytu występujące w kolejnych etapach procesu

Figure 9. The influence of mechanical alloying process on amorphous phase, ferrite and cementite fraction after consecutive stages of process

Po 50 godz. MS, w których dominowała reakcja powstawania fazy amorficznej Am ($\text{Fe}+\text{C}$), następuje reakcja syntezy cementytu. Jest prawdopodobne, że reakcja amorfizacji daje możliwość wystąpienia reakcji syntezy. Na tym etapie mielenia, wytworzona energia zostaje zużyta na powstanie ciepła potrzebnego do wykrystalizowania fazy Fe_3C . Po 50 godz. mielenia udział fazy amorficznej nieznacznie zmniejszył się, a udział fazy $\text{Fe}-\alpha$ zmniejszył się z 59,2% do 32,5%, powstało 27,2% fazy Fe_3C .

Wydłużenie procesu MS o kolejne 25 godz. nie zmienia stężenia krystalicznego żelaza w badanej mieszaninie proszków, co może świadczyć o tym, że reakcja syntezy cementytu zachodzi w obrębie fazy amorficznej. Ilość składnika amorficznego zmniejsza się do 1,8%, tworzy się znaczna ilość Fe_3C – 63,9%, udział ferrytu jest oszacowany na 34,2%.

Z wydłużeniem czasu MS do 100 godz. wystąpiło zwiększenie udziału fazy amorficznej do 29,2%, zmniejszanie udziału cementytu do 45,6% oraz ferrytu do 25,2%. Po 100 godz. mielenia wystąpiła reakcja amorfizacji cementytu, co spowodowało zwiększenie udziału fazy amorficznej pochodzenia cementytowego.

Po 125 godz. MS występuje ponowne wykrystalizowanie cementytu, którego stężenie zwiększa się o 3,6%, zwiększenie udziału fazy amorficznej pochodzącej z reakcji amorfizacji ferrytu. Udział fazy $\text{Fe}-\alpha$ zmniejsza się do 19,9%, osiągając wartość 15,9 po 150 godz.

Wydłużenie MS do 150 godz. powoduje dalsze zmniejszanie stężenia składnika amorficznego (24,1%) oraz zmniejszenie ilości krystalicznego $\text{Fe}-\alpha$ do 15,9%. Udział

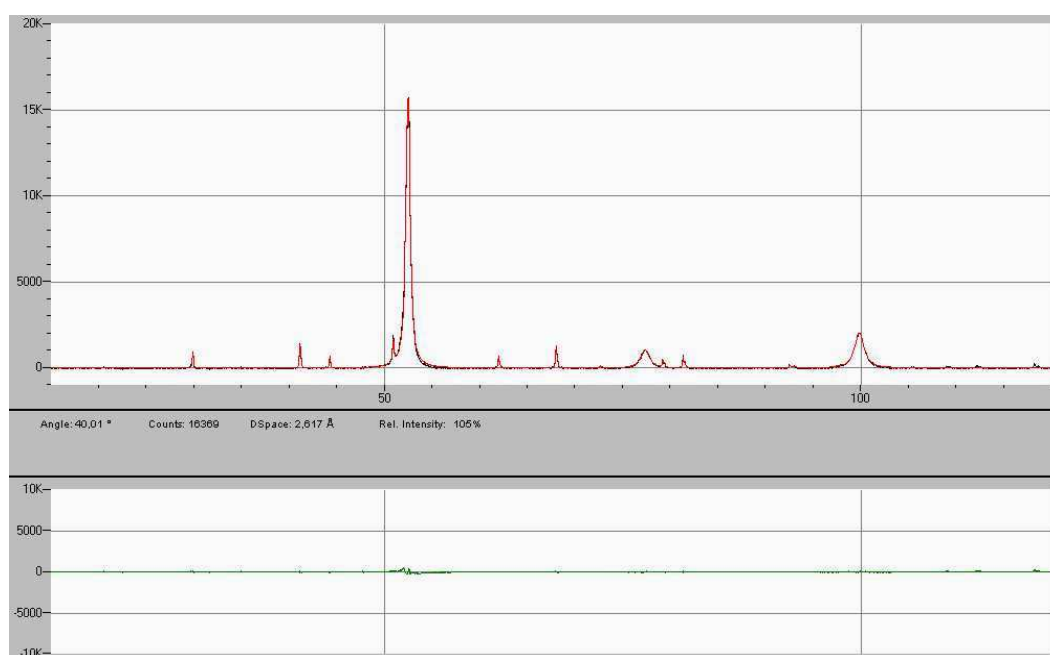
cementytu zwiększa się do 60,0%. Energia wytworzona w procesie wysokoenergetycznego mielenia zostaje użyta na rzecz amorfizacji żelaza oraz wykrystalizowania fazy cementytu.

Dzięki zastosowaniu metody Rietvelda do analizy ilościowej materiału proszkowego Fe-6,67% mas. C można określić mechanizm przemian występujących podczas MS proszków Fe-C. Przemiany, jakie zachodzą podczas procesu MS w mieszaninie proszków o stężeniu Fe-6,67% mas. C można opisać następująco:

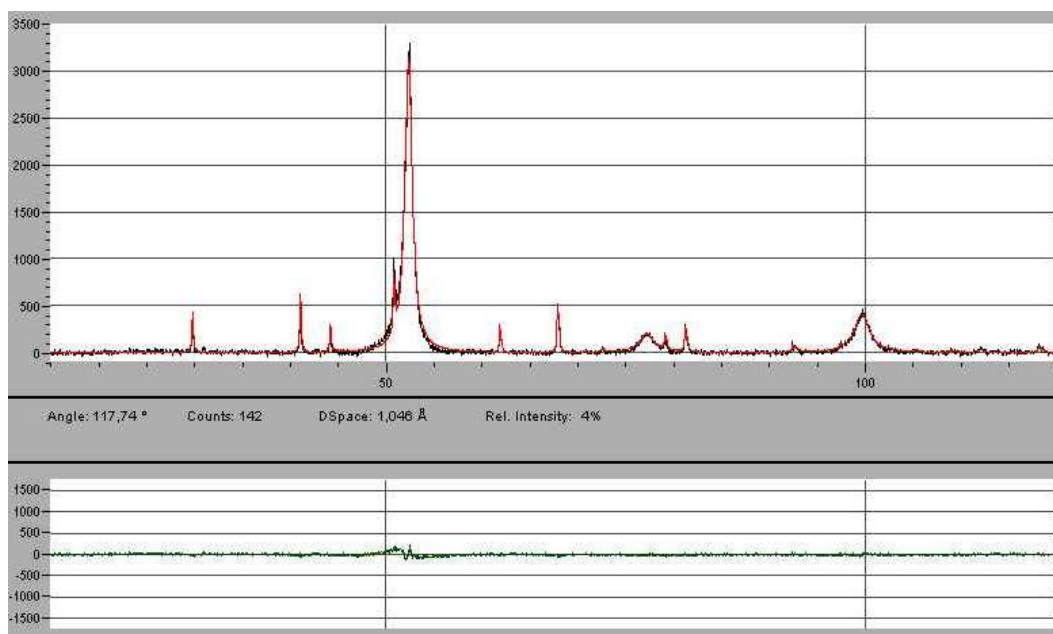
1. powstawanie i krystalizacja fazy amorficznej,
2. krystalizacja i rozpad cementytu,
3. rozpad ferrytu.

Występowanie danej przemiany jest uzależnione od czasu MS.

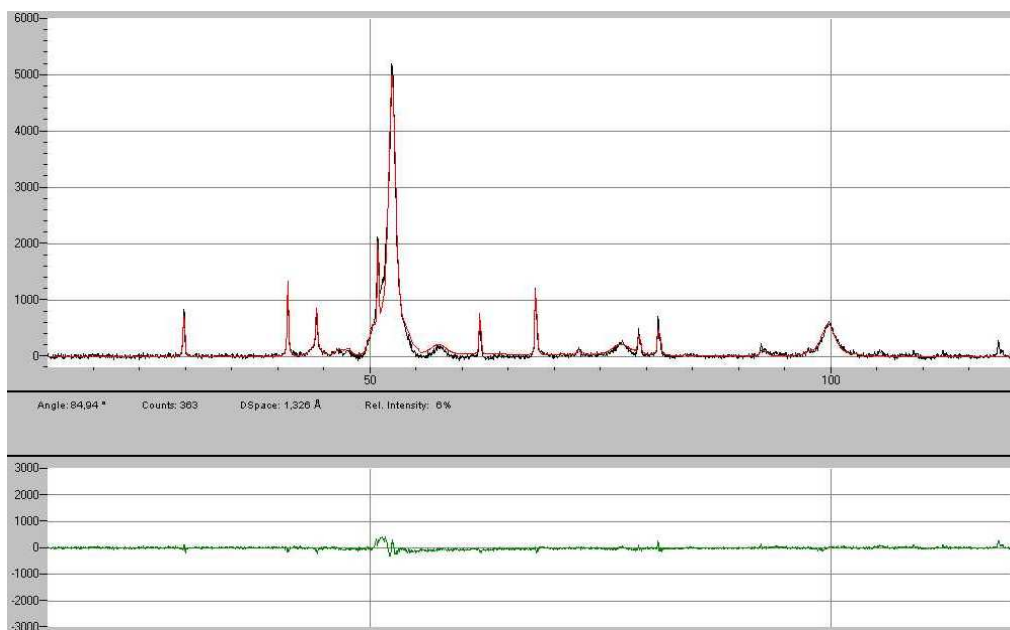
Na Rys. 10-16 przedstawione są dyfraktogramy: eksperymentalny i teoretyczny oraz krzywa różnicowa. Dyfraktogram teoretyczny obliczono na podstawie informacji o strukturze składników fazowych próbki, wybranej funkcji do opisu kształtu refleksów oraz przebiegu tła w funkcji kąta 2θ . Natomiast krzywa różnicowa powstała jako różnica pomiędzy natężeniami eksperymentalnymi, a natężeniami teoretycznymi. Jej kształt wskazuje na dobre dopasowanie modelu do rzeczywiście obserwowanego dyfraktogramu.



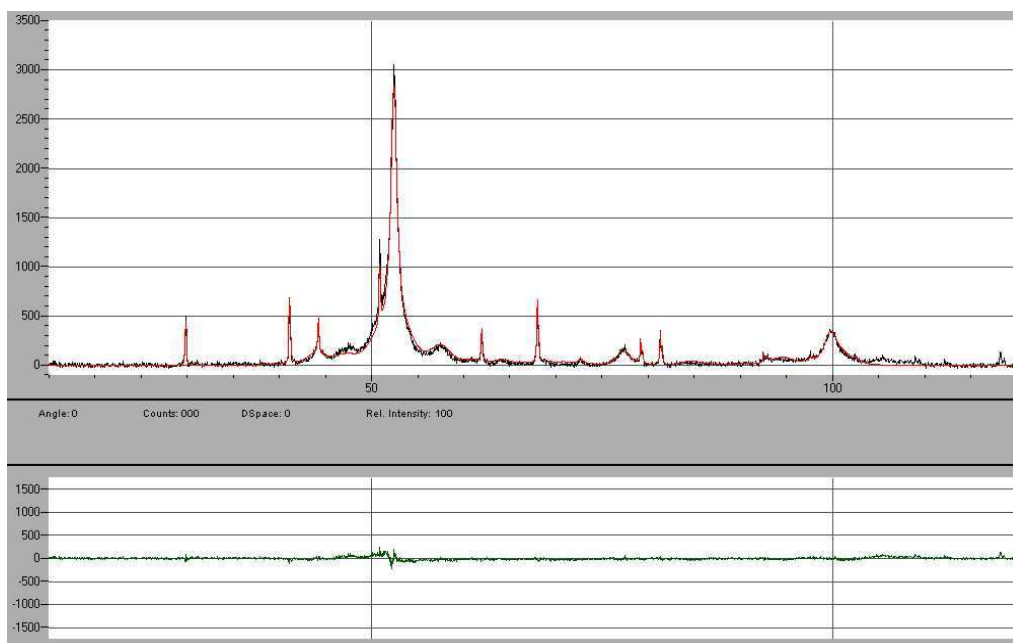
Rysunek 10. Dyfraktogramy z zaznaczonymi refleksami (część górna rysunku): eksperymentalny (kolor czarny) oraz teoretyczny (kolor czerwony) oraz krzywa różnicowa (część dolna rysunku) uzyskane metodą Rietvelda dla Fe-6,67% mas. C po 10 godz. MS
Figure 10. Experimental (black colour) and calculated (red colour) patterns of Fe-6.67wt % C mixture after 10 h of milling. The difference plot is given in the bottom window.



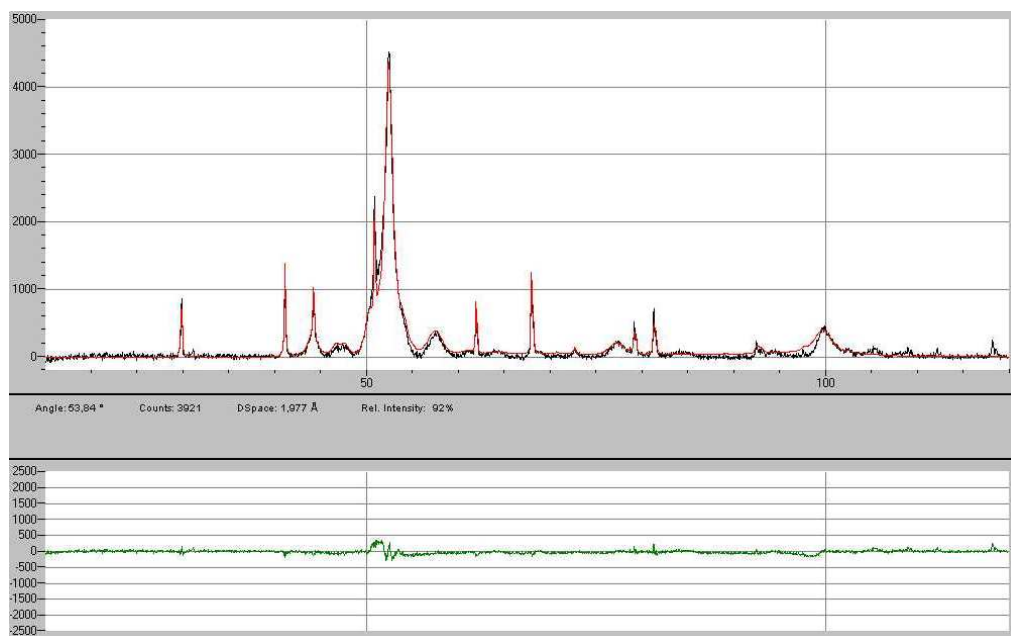
Rysunek 11. Dyfraktogramy z zaznaczonymi refleksami (część górna rysunku): eksperymentalny (kolor czarny) oraz teoretyczny (kolor czerwony) oraz krzywa różnicowa (część dolna rysunku) uzyskane metodą Rietvelda dla Fe-6,67% mas. C po 25 godz. MS
Figure 11. Experimental (black colour) and calculated (red colour) patterns of Fe-6.67wt % C mixture after 25 h of milling. The difference plot is given in the bottom window.



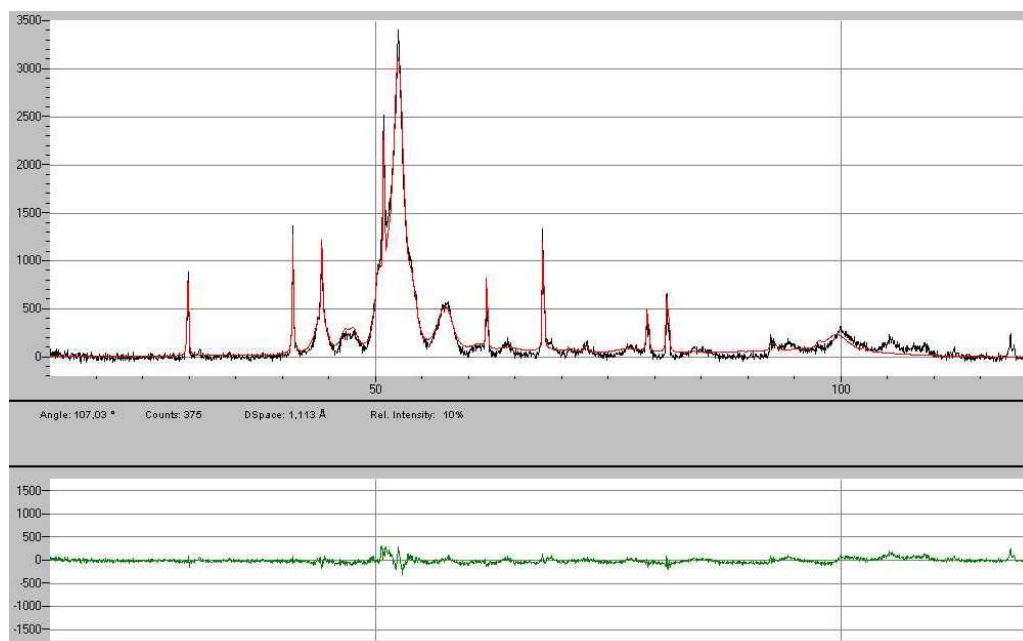
Rysunek 12. Dyfraktogramy z zaznaczonymi refleksami (część górna rysunku): eksperymentalny (kolor czarny) oraz teoretyczny (kolor czerwony) oraz krzywa różnicowa (część dolna rysunku) uzyskane metodą Rietvelda dla Fe-6,67% mas. C po 50 godz. MS
Figure 12. Experimental (black colour) and calculated (red colour) patterns of Fe-6.67wt % C mixture after 50 h of milling. The difference plot is given in the bottom window.



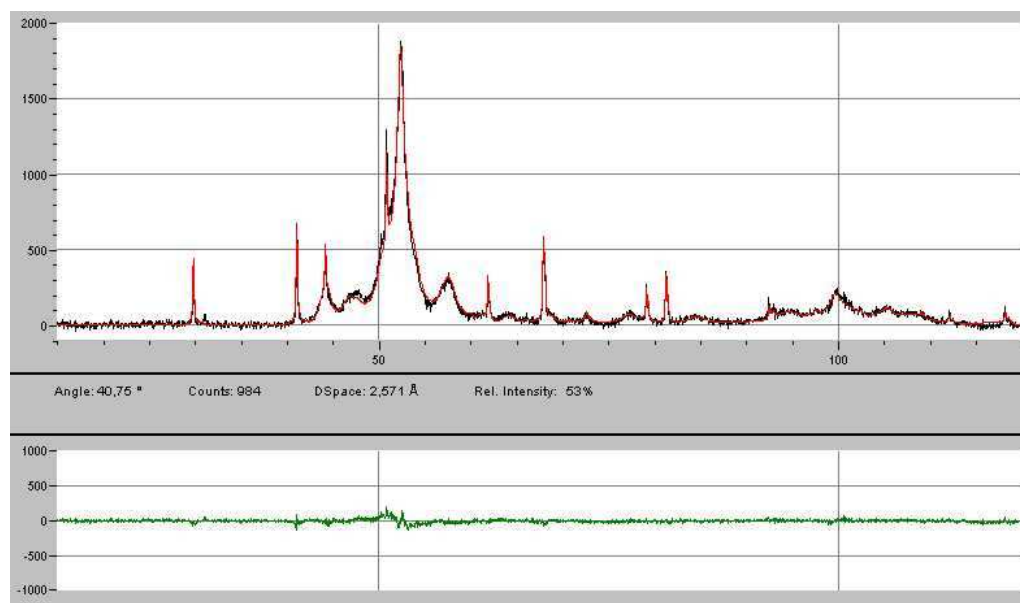
Rysunek 13. Dyfraktogramy z zaznaczonymi refleksami (część górna rysunku): eksperymentalny (kolor czarny) oraz teoretyczny (kolor czerwony) oraz krzywa różnicowa (część dolna rysunku) uzyskane metodą Rietvelda dla Fe-6,67% mas. C po 75 godz. MS
Figure 13. Experimental (black colour) and calculated (red colour) patterns of Fe-6.67wt % C mixture after 75 h of milling. The difference plot is given in the bottom window.



Rysunek 14. Dyfraktogramy z zaznaczonymi refleksami (część górna rysunku): eksperymentalny (kolor czarny) oraz teoretyczny (kolor czerwony) oraz krzywa różnicowa (część dolna rysunku) uzyskane metodą Rietvelda dla Fe-6,67% mas. C po 100 godz. MS
Figure 14. Experimental (black colour) and calculated (red colour) patterns of Fe-6.67wt % C mixture after 100 h of milling. The difference plot is given in the bottom window.



Rysunek 15. Dyfraktogramy z zaznaczonymi refleksami (część górna rysunku): eksperymentalny (kolor czarny) oraz teoretyczny (kolor czerwony) oraz krzywa różnicowa (część dolna rysunku) uzyskane metodą Rietvelda dla Fe-6,67% mas. C po 125 godz. MS
Figure 15. Experimental (black colour) and calculated (red colour) patterns of Fe-6.67wt % C mixture after 125 h of milling. The difference plot is given in the bottom window.



Rysunek 16. Dyfraktogramy z zaznaczonymi refleksami (część górna rysunku): eksperymentalny (kolor czarny) oraz teoretyczny (kolor czerwony) oraz krzywa różnicowa (część dolna rysunku) uzyskane metodą Rietvelda dla Fe-6,67% mas. C po 150 godz. MS
Figure 16. Experimental (black colour) and calculated (red colour) patterns of Fe-6.67wt % C mixture after 150 h of milling. The difference plot is given in the bottom window.