

Dariusz Oleszak¹, Andrzej Olszyna²

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

OKREŚLANIE WIELKOŚCI KRYSZTAŁITÓW I ODKSZTAŁCEŃ SIECIOWYCH W NANOKOMPOZYCIE NiAl-Al₂O₃ NA PODSTAWIE POSZERZENIA RENTGENOWSKICH LINII DYFRAKCYJNYCH

Nanokompozyt NiAl-Al₂O₃ wytworzono metodą reaktywnego mielenia, wychodząc z mieszaniny NiO i Al. Przedłużone mielenie do 40 h pozwoliło uzyskać znaczne poszerzenie rejestrowanych rentgenowskich linii dyfrakcyjnych obu faz, sugerujące nanokrystaliczny charakter materiału. Dokonano obliczeń wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych na podstawie poszerzenia rentgenowskich linii dyfrakcyjnych, zakładając różną postać funkcji aproksymacyjnych, opisujących profil rejestrowanych linii (Cauchy, Gauss). Obliczone różnymi metodami wielkości kryształitów i odkształceń sieciowych w Al₂O₃ zawierały się odpowiednio w granicach 27±58 nm oraz 0,3±0,48%. W przypadku NiAl uzyskano wielkości z przedziału 13±29 nm oraz 0,29±0,77%, obarczone jednak bardzo dużym błędem z powodu anizotropowego charakteru fazy NiAl.

Słowa kluczowe: dyfrakcja rentgenowska, wielkość kryształitów, odkształcenia sieciowe, nanokompozyty, NiAl, korund

CRYSTALLITE SIZE AND LATTICE STRAIN DETERMINATION OF NiAl-Al₂O₃ NANOCOMPOSITE FROM X-RAY DIFFRACTION LINE BROADENING

Nanostructured materials are intensively studied due to their good properties, in many cases better than properties of their conventional polycrystalline counterparts, exhibiting micrometer-range grains. Nanocrystalline materials are fabricated by different techniques, including mechanical alloying or reactive milling. The resulting powders usually have particle size of several micrometers, but they consist of nanometric crystallites. X-ray diffraction seems to be a simple technique for determination of crystallite size and lattice strain from the broadening of the diffraction lines.

The aim of this work was to determine crystallite size and lattice strain of nickel aluminide and alumina. Both phases were formed during reactive milling of NiO+Al powder mixture.

The average crystallite size and lattice strain were calculated from X-ray line broadening, applying different profiles of diffraction lines. The first method assumes that diffraction line broadening from microstructure refinement and that arising from strain are both described by Cauchy function. This approach is known as Williamson-Hall method. In the second method both contributions are of Gauss type. Finally, the last one assumes that size-broadening is Cauchy type, while strain induced broadening is Gaussian.

The obtained values of crystallite size and lattice strain for alumina were in the range 27±58 nm and 0.3±0.48%, respectively, depending on the method of calculation. For all methods the correlation coefficient of fitting was reasonable.

In the case of NiAl the calculated values of crystallite size and lattice strain were in the range 13±29 nm and 0.29±0.77%, respectively, depending on the calculation method. However, significant scattering of experimental data was observed due to the anisotropy of this compound. As a consequence, the fitting parameters were rather poor.

Key words: X-ray diffraction, crystallite size, lattice strain, nanocomposites, NiAl, alumina

WSTĘP

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się materiały o strukturze nanokrystalicznej. W wielu przypadkach wykazują one bowiem lepsze właściwości niż ich tradycyjne odpowiedniki o wielkości ziarna w zakresie mikrometrycznym. Materiały nanokrystaliczne można wytwarzać za pomocą różnych technik. Jedną z nich jest synteza mechaniczna, polegająca na mieleniu odpowiednich mieszanin proszkowych w młynkach kulowych. Wielkość cząstek proszku poddawanego mieleniu wynosi zazwyczaj kilka mikrometrów, natomiast wykazują one nanokrystaliczne rozmiary kryształitów, rozumianych jako obszary koherentnie rozpraszające

promieniowanie rentgenowskie. Dyfrakcja rentgenowska jest znacznie prostszą i szybszą metodą weryfikacji nanokrystalicznej struktury materiału niż np. prześwietle- niowa mikroskopia elektronowa wymagająca najczęściej złożonej preparatyki próbek. W niniejszej pracy dokonano obliczeń wielkości kryształitów i odkształceń sieciowych dwóch faz nanokompozytu (NiAl i korundu), powstających *in situ* w procesie reaktywnego mielenia mieszaniny NiO+Al. Celem pracy było określenie wpływu różnych przyjętych funkcji aproksymacyjnych, opi-

¹ dr inż., ² prof. dr hab.

sujących profil linii dyfrakcyjnej na uzyskane wartości wielkości kryształitów i odkształceń sieciowych.

EKSPERYMENT

Proszek kompozytowy NiAl+Al₂O₃ uzyskany został w procesie reaktywnego mielenia. Mieleniu poddano mieszninę proszków NiO i Al w proporcjach zapewniających pełne zajście reakcji redukcji



Wykorzystano młynek planetarny Fritsch Pulverisette P5 z pojemnikami i kulami stalowymi. Mieleniu poddano 10 g proszku, a stosunek masy kul do proszku wynosił 10:1. Przy tak dobranych parametrach procesu reakcja redukcji tlenku niklu następowała po 1,5 h procesu mielenia. W celu uzyskania nanokrystalicznych rozmiarów kryształitów obu powstałych faz proces mechanicznego mielenia kontynuowano przez 40 h.

Dyfrakcyjne badania rentgenowskie wykonano z użyciem dyfraktometru Philips PW1830, wykorzystując promieniowanie lampy miedzianej ($\lambda = 0,15418$ nm). Wielkości kryształitów i odkształceń sieciowych NiAl i Al₂O₃ wyznaczono według procedur opisanych w następnym punkcie. Jako wzorca użyto proszku krzemu o czystości 5N.

METODYKA WYZNACZANIA WIELKOŚCI KRYSTAŁITÓW I ODKSZTAŁCEŃ SIECIOWYCH

Do wyznaczania wielkości kryształitów mniejszych niż 100 nm oraz zniekształceń (używa się również terminu „odkształceń” sieciowych) stosuje się metody oparte na analizie profilu linii dyfrakcyjnej. Najczęściej wykorzystuje się metody aproksymacji (założona jest funkcja opisująca profil), bazujące na pomiarze szerokości linii dyfrakcyjnych. Szerokości refleksów mogą być wyznaczone jako szerokości całkowite (integral breadth) lub połówkowe (*FWHM* - full width at half maximum). Na szerokość refleksu dyfrakcyjnego wpływają zarówno czynniki fizyczne (wielkość kryształitów, zniekształcenia sieciowe), jak i aparaturowe. Dlatego też istnieje konieczność określenia „czystego” profilu linii dyfrakcyjnej poprzez usunięcie poszerzenia aparaturowego. Udział czynników aparaturowych eliminuje się, stosując próbkę wzorcową, której refleksy nie wykazują poszerzenia fizycznego. Jako wzorzec najczęściej stosuje się standard krzemowy albo próbkę o takim samym składzie fazowym jak badana, lecz w stanie równowagowym, tj. wykazującą się dużym ziarnem i pozbawioną odkształceń sieciowych.

Do opisu eksperymentalnego rozkładu natężenia linii dyfrakcyjnej, pochodzącego od czynników aparaturowych, jak i fizycznych, stosuje się w metodzie aproksy-

macji funkcje teoretyczne. Najczęściej stosuje się funkcję typu Cauchy’ego ($y = (1+ax^2)^{-1}$) lub Gaussa ($y = \exp(-ax^2)$).

Przyjmuje się, że poszerzenie linii dyfrakcyjnej spowodowane małą wielkością kryształitów β_k wyrażone jest zależnością znaną jako wzór Scherrera

$$\beta_k = K \lambda / D_{hkl} \cos \theta \quad (2)$$

gdzie: β_k - szerokość refleksu zależna od wielkości kryształitów, rad, K - stała w dalszych rozważaniach przyjęta jako równa jedności, λ - długość fali promieniowania, Å, D - wielkość kryształitów w kierunku prostopadłym do (hkl), Å, θ - kąt Bragga.

Natomiast poszerzenie wynikające ze zniekształceń sieciowych dane jest zależnością Taylora

$$\beta_z = 4e \operatorname{tg} \theta \quad (3)$$

gdzie: e - odkształcenia sieciowe, θ - kąt Bragga.

Całkowite poszerzenie linii dyfrakcyjnej jest sumą poszerzeń β_k i β_z .

Jako założenie przyjmuje się typ funkcji opisującej profile dyfrakcyjne, co prowadzi do różnych metod wyznaczania wartości D i e . Pierwsza z nich przyjmuje, że oba profile linii dyfrakcyjnej (związane z wielkością kryształitów i odkształceniami sieciowymi) opisane są funkcją typu Cauchy’ego (Cauchy/Cauchy). Wtedy równanie na całkowite poszerzenie linii przyjmuje postać

$$\beta \cos \theta = \lambda / D + 4e \sin \theta \quad (4)$$

Przy tym założeniu β wyznacza się z zależności

$$\beta = B - b \quad (5)$$

gdzie: B - szerokość refleksu próbki badanej, b - szerokość refleksu wzorca.

Określając zależność $\beta \cos \theta$ od $\sin \theta$ dla kilku refleksów badanej próbki i kreśląc prostą metodą regresji liniowej, można znaleźć z wartości odciętej odwrotność wielkości kryształitów, a z wartości kąta nachylenia prostej - średnią wartość zniekształceń sieciowych. Opisana wyżej metoda znana jest jako metoda Williamsona-Halla.

Druga metoda zakłada, że zarówno profile linii dyfrakcyjnej związane z wielkością kryształitów, jak i z odkształceniami opisane są funkcją Gaussa (Gauss/Gauss). Wtedy $\beta^2 = B^2 - b^2$, a równanie przyjmuje postać

$$\beta^2 \cos^2 \theta = (\lambda / D)^2 + 16e^2 \sin^2 \theta \quad (6)$$

Analogicznie, kreśląc zależność liniową, wyznaczyć możemy wartości D i e .

Trzecia metoda przyjmuje natomiast, iż profil refleksu związany z małymi rozmiarami kryształitów opisany jest funkcją Cauchy’ego, natomiast pochodzący od od-

kształceń sieciowych - funkcją Gaussa (Cauchy/Gauss).
Wtedy

$$\beta = B (1 - b^2/B^2) \quad (7)$$

a odpowiednia zależność przyjmuje postać

$$\beta^2/\text{tg}^2\theta = \lambda/D (\beta/\text{tg}\theta \sin\theta) + 16e^2 \quad (8)$$

W tym przypadku wykreślenie zależności liniowej pozwala nam uzyskać wielkość krystalitów z wartości kąta nachylenia prostej, a średnie odkształcenia sieciowe - z wartości odciętej.

W niniejszej pracy obliczono wielkość krystalitów i odkształceń sieciowych w nanokompozycie NiAl+Al₂O₃, korzystając z opisanych wyżej trzech metod (równania (4), (6) i (8)) [1-3]. Szerokości refleksów wyznaczono jako szerokości połówkowe.

WYNIKI BADAŃ

Rysunek 1 przedstawia dyfraktogram proszku kompozytowego NiAl+Al₂O₃ po 40 h trwania procesu mechanicznego mielenia. Linie NiAl zaznaczono strzałkami (*F* - linie fundamentalne, *S* - od nadstruktury), pozostałe pochodzą od Al₂O₃. Zauważyć można znaczne poszerzenie linii dyfrakcyjnych obu faz.

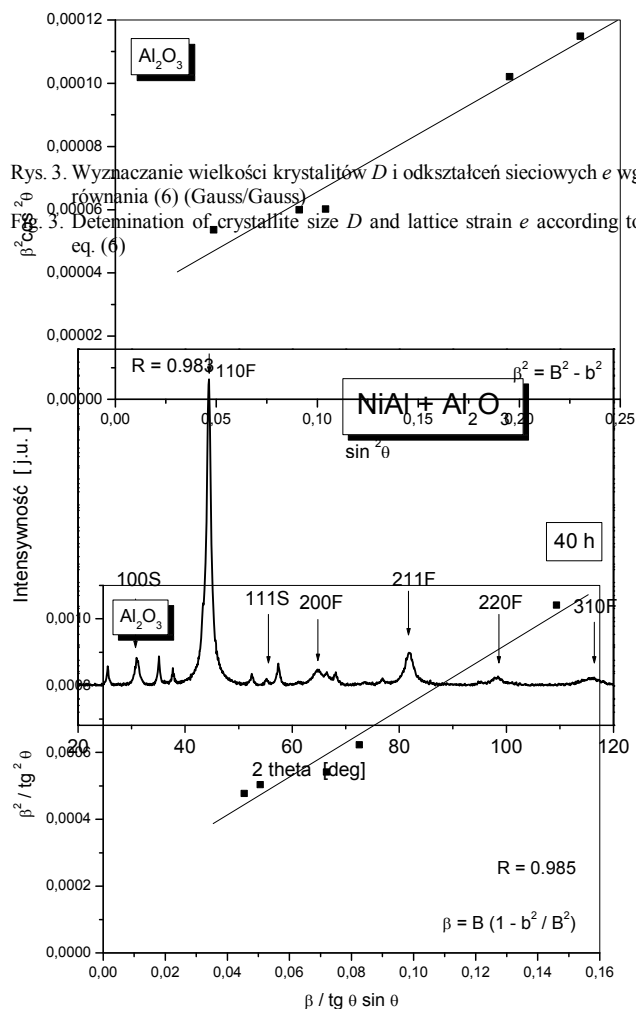
Rys. 1. Zapis dyfrakcyjny proszku kompozytowego NiAl+Al₂O₃ po 40 h procesu mielenia

Fig. 1. XRD pattern of NiAl+Al₂O₃ composite powder after 40 h of milling

Rys. 2. Wyznaczanie wielkości krystalitów *D* i odkształceń sieciowych *e* metodą Williamson-Halla (Cauchy/Cauchy, równanie (4))

Fig. 2. Determination of crystallite size *D* and lattice strain *e*, applying Williamson-Hall method

Po wyznaczeniu szerokości połówkowych i wartości kątów θ dla wszystkich analizowanych linii dyfrakcyjnych wykonano obliczenia wielkości krystalitów i odkształceń sieciowych dla obu faz w nanokompozycie. Rysunki 2-4 przedstawiają wykresy ilustrujące wyznaczanie wielkości krystalitów *D* i odkształceń sieciowych *e* dla Al₂O₃ trzema opisanymi w pkt. Eksperyment metodami, z zaznaczonymi współczynnikami korelacji *R*. Uzyskane wartości liczbowe *D* i *e* zebrane są w tabeli 1.



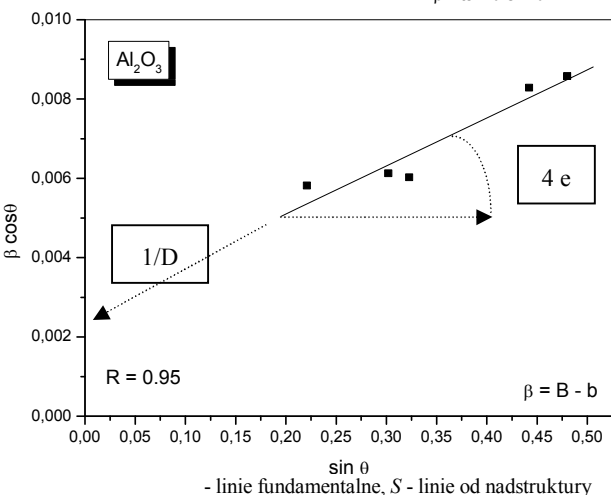
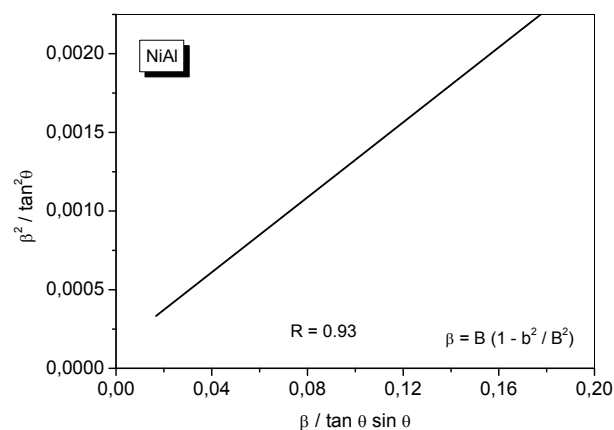
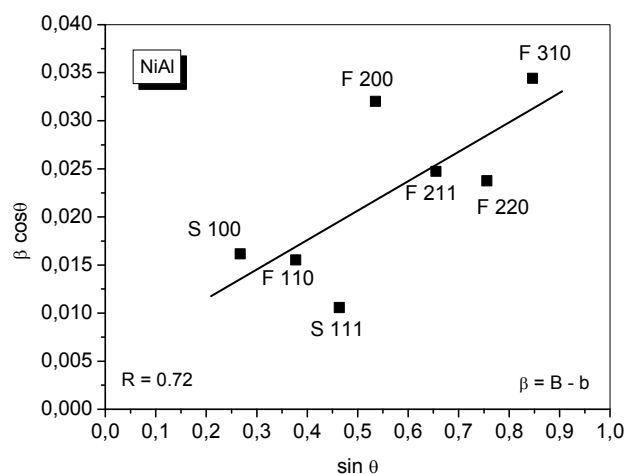
Rys. 3. Wyznaczanie wielkości krystalitów *D* i odkształceń sieciowych *e* wg równania (6) (Gauss/Gauss)
Fig. 3. Determination of crystallite size *D* and lattice strain *e* according to eq. (6)

Rys. 4. Wyznaczanie wielkości krystalitów *D* i odkształceń sieciowych *e* wg zależności (8) (Cauchy/Gauss)

Fig. 4. Determination of crystallite size D and lattice strain e according to eq. (8)TABELA 1. Wielkości kryształitów D i odkształceń sieciowych e korundu wyznaczone przy założeniu różnego typu funkcji opisujących poszerzenie linii dyfrakcyjnych; R - współczynnik korelacjiTABLE 1. Crystallite size D and lattice strain e for alumina determined by application of different functions for approximation of diffraction lines; R - correlation coefficient

Cauchy/Cauchy (metoda Williamsona-Halla)	Gauss/Gauss	Cauchy/Gauss
$D = 58 \text{ nm}$ $\pm 16 \text{ nm}$	$D = 29 \text{ nm}$ $\pm 6 \text{ nm}$	$D = 27 \text{ nm}$ $\pm 4 \text{ nm}$
$e = 0,30\%$ $\pm 0,06 \%$	$e = 0,48\%$ $\pm 0,05\%$	$e = 0,34\%$ $\pm 0,04\%$
$R = 0,950$	$R = 0,980$	$R = 0,985$

Analogiczną procedurę zastosowano w odniesieniu do fazy NiAl. Rysunki 5 i 6 pokazują wyniki przeprowadzonej ekstrapolacji metodami Cauchy/Cauchy i Cauchy/ Gauss, a tabela 2 zawiera uzyskane wielkości D i e .

Rys. 5. Wyznaczenie wielkości kryształitów D i odkształceń sieciowych e dla NiAl metodą Williamsona-Halla (Cauchy/Cauchy, równanie (4)); F Fig. 5. Determination of crystallite size D and lattice strain e for NiAl by Williamson-Hall method, eq. (4); F - fundamental lines, S - superstructure linesRys. 6. Wyznaczenie wielkości kryształitów D i odkształceń sieciowych e dla NiAl metodą Cauchy/Gauss (równanie (8))Fig. 6. Determination of crystallite size D and lattice strain e for NiAl using Cauchy/Gauss method (eq. (8))TABELA 2. Wielkości kryształitów D i odkształceń sieciowych e fazy NiAl wyznaczone przy założeniu różnego typu funkcji opisujących profil linii dyfrakcyjnych; R - współczynnik korelacjiTABLE 2. Crystallite size D and lattice strain e for NiAl determined by application of different functions for approximation of diffraction lines; R - correlation coefficient

Cauchy/Cauchy (metoda Williamsona-Halla)	Cauchy/Gauss
$D = 29 \pm 20 \text{ nm}$	$D = 13 \pm 3 \text{ nm}$
$e = 0,7 \pm 0,33\%$	$e = 0,29 \pm 0,18 \%$
$R = 0,72$	$R = 0,93$

PODSUMOWANIE WYNIKÓW

Przeprowadzone obliczenia wielkości kryształitów i odkształceń sieciowych w NiAl i Al_2O_3 wykazały znaczne różnice w uzyskanych wartościach w zależności od przyjętych założeń i zastosowanej metody obliczeń, mimo że wszystkie mieszczą się w zakresach typowych dla proszków poddanych mechanicznemu mieleniu.

W przypadku korundu powszechnie stosowana metoda Williamsona-Halla dała największą wielkość kryształitów, a najmniejszą - odkształceń sieciowych. Najistotniejszy jednak jest fakt, iż uzyskane wartości obarczone były dużym błędem. Najmniejszy błąd wyznaczania wartości D i e , przy najlepszym współczynniku korelacji, uzyskano w metodzie Cauchy/Gaussa, zakładającej, że wkład w poszerzenie linii dyfrakcyjnych pochodzący od rozdrobnienia kryształitów jest opisany funkcją typu Cauchy'ego, a od odkształceń sieciowych - funkcją Gaussa.

Dla fazy międzymetalicznej NiAl metoda Williamsona-Halla okazała się zawodna, dając bardzo duży rozrzut punktów eksperymentalnych (rys. 5), praktycznie uniemożliwiając przeprowadzenie racjonalnych obliczeń

wielkości krystalitów i odkształceń sieciowych. Analogicznie jak dla korundu, najlepszy współczynnik korelacji uzyskano w metodzie Cauchy'ego/Gaussa, aczkolwiek wyliczona wielkość odkształceń sieciowych również obarczona była ponad 50% błędem. Przyczyn takiego stanu rzeczy upatrywać należy w anizotropii właściwości mechanicznych fazy NiAl. Na przykład wartość modułu Younga silnie zależy od (hkl): $E_{\langle 100 \rangle} = 96$ MPa, $E_{\langle 110 \rangle} = 187$ MPa, $E_{\langle 111 \rangle} = 275$ MPa. W konsekwencji nadstrukturalna linia dyfrakcyjna (100), a szczególnie linia fundamentalna (200), należące do „miękkiego” kierunku krystalograficznego, są poszerzone znacznie bardziej niż pozostałe. Wpływa to oczywiście na wyniki końcowe.

Praca realizowana w ramach projektu zamawianego KBN Nr PBZ-KBN-041/T08/02-09.

LITERATURA

- [1] Williamson G.K., Hall W.H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, Acta Metallurgica 1953, 1, 22--31.
- [2] Klug H.P., Alexander L., X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley & Sons, New York 1974, 618-708.
- [3] Bojarski Z., Łągiewka E., Rentgenowska analiza strukturalna, PWN, Warszawa 1988, 311-327.

Recenzent
Zygmunt Nitkiewicz