

Dariusz Oleszak¹

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

PROSZKI KOMPOZYTOWE FeAl-Al₂O₃ I NiAl-Al₂O₃ OTRZYMYWANE METODĄ MECHANICZNEJ SYNTEZY

Przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem *in situ* proszków kompozytowych o osnowie w postaci uporządkowanej fazy międzymetalicznej FeAl lub NiAl, umacnianej Al₂O₃. Proces redukcji hematytu lub tlenku niklu za pomocą Al przeprowadzono poprzez mielenie w młynku kulowym odpowiednich mieszanin proszkowych. Scharakteryzowano powstałe fazy (wielkość krystalitów, parametr sieci). Uzyskany materiał charakteryzował się nanometrycznymi rozmiarami krystalitów.

FeAl-Al₂O₃ AND NiAl-Al₂O₃ COMPOSITE POWDERS FORMED BY MECHANICAL ALLOYING

The milling processes were performed for starting powder mixtures of compositions Fe₂O₃+4Al and 3NiO+5Al in order to study the phase transformations leading to the *in situ* formation of composites 2FeAl+Al₂O₃ and 3NiAl+Al₂O₃. A Fritsch planetary ball mill was applied for the experiments. The reduction reaction of hematite took place after 20 h of processing, however, the reaction product, beside Al₂O₃, was not ordered FeAl intermetallic compound, but disordered bcc Fe(Al) solid solution, characterized by mean crystallites size of 10 nm and lattice parameter of 0.2931 nm. Heating the sample up to 700°C resulted in the ordering process and formation of FeAl. In the case of the reduction of NiO, NiAl intermetallic compound was formed directly during the milling, after 1.5 h of processing only. This phase was characterized by average crystallite size of 15 nm and lattice parameter of 0.2884 nm. Simultaneously, the crystallites of Al₂O₃ were considerably bigger (about 65 nm). Prolonged milling up to 40 h led to further refinement of the microstructure and decreasing of crystallites size of NiAl and Al₂O₃ down to 10 and 25 nm, respectively.

WSTĘP

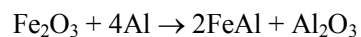
Nanokrystaliczne proszki kompozytowe typu faza międzymetaliczna-tlenek glinu wytwarzane metodą mechanicznej syntezy cieszą się zainteresowaniem z kilku powodów. Po pierwsze, materiały te łączą w sobie korzystne właściwości faz międzymetalicznych (duża wytrzymałość właściwa, niska gęstość, żaroodporność) z zaletami ceramiki (odporność na zużycie cierne) [1]. Połączenie tych dwóch faz, przy zawartości fazy ceramicznej sięgającej 50% obj., może prowadzić do uzyskania materiału o pożądanym właściwościach, szczególnie przy zachowaniu jego nanokrystalicznej natury [2, 3]. Po drugie, obie fazy powstają *in situ*, bezpośrednio w procesie mielenia w młynku kulowym odpowiednich mieszanin proszkowych, bądź też w wyniku przeprowadzonej obróbki cieplnej proszków po mechanicznej syntezie.

W niniejszej pracy opisano wyniki badań dotyczących faz międzymetalicznych FeAl i NiAl jako osnowy proszków kompozytowych, w których fazą ceramiczną jest Al₂O₃. Skoncentrowano się na zbadaniu przemian fazowych zachodzących w procesie mielenia mieszanin proszków i scharakteryzowaniu faz otrzymanych w wyniku reakcji redukcji odpowiednich tlenków.

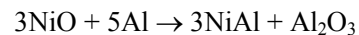
BADANIA WŁASNE

Proces wytwarzania proszków kompozytowych

Materiałem wyjściowym były mieszaniny proszków Fe₂O₃ i Al bądź NiO i Al, zmieszane w proporcjach wynikających z poniższych reakcji:



lub



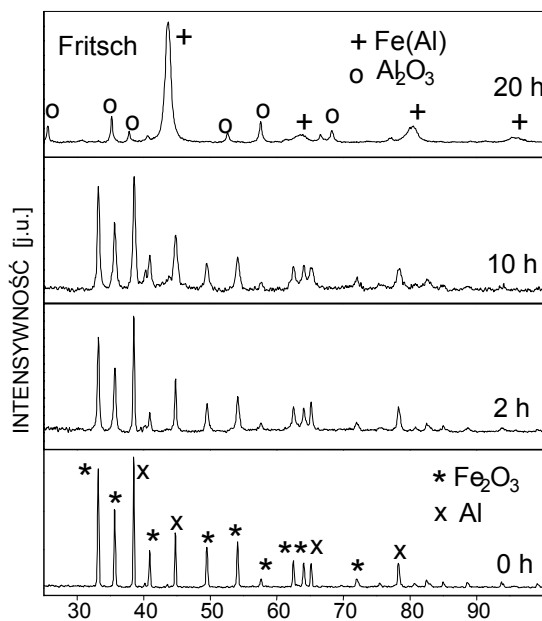
Procesy mechanicznej syntezy przeprowadzono w młynku planetarnym Fritsch Pulverisette P5. Stosowano pojemniki stalowe i kulki łożyskowe o średnicy 10 mm jako mielniki. Stosunek masy kul do masy proszku wynosił 10:1. Młynek pracował w trybie: 15 min pracy - 5 min przerwy, aby zapobiec przegrzaniu proszku. Napełnianie pojemników proszkiem, proces mielenia, jak i pobieranie proszku do badań w kolejnych etapach procesu odbywało się w atmosferze ochronnej argonu.

¹ dr inż.

BADANIA RENTGENOWSKIE

Dyfrakcyjne badania rentgenowskie przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru Philips, wykorzystując promieniowanie CuK α ($\lambda = 0,15418$ nm) lub CoK α ($\lambda = 0,17902$ nm). Średnie rozmiary krystalitów obliczano na podstawie poszerzenia linii dyfrakcyjnych, korzystając z zależności Scherrera, a wielkość parametru sieci liczono, uwzględniając wszystkie linie dyfrakcyjne i korzystając z funkcji ekstrapolacyjnej $\cos^2 \theta / \sin \theta$.

Rysunek 1 przedstawia zestaw dyfraktogramów próbek proszkowych o składzie Fe₂O₃+4Al, zarejestrowanych po różnych czasach mielenia. Ze wzrostem czasu mielenia wszystkie linie dyfrakcyjne ulegają poszerzeniu, jednakże jakościowo zapisy pozostają niezmiennione do 10 h trwania procesu. Po tym czasie mielenia średnie rozmiary krystalitów Fe₂O₃ i Al wynoszą odpowiednio 34 i 24 \pm 3 nm. Zapis dyfrakcyjny zmienia się po 20 h mielenia, kiedy to następuje redukcja hematytu i tworzą się nowe fazy. Są to: Al₂O₃ oraz Fe(Al).



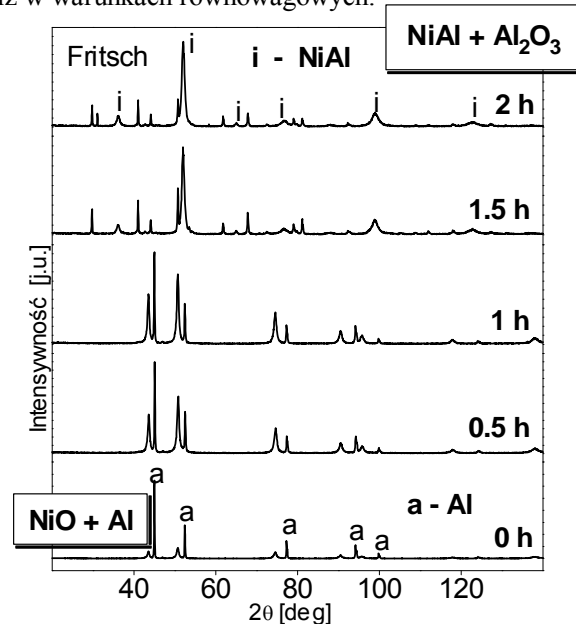
Rys. 1. Zestaw dyfraktogramów próbek Fe₂O₃+4Al po różnych czasach mielenia

Fig. 1. XRD patterns recorded for Fe₂O₃+4Al powders after increasing milling times

Należy podkreślić, iż nie uzyskano uporządkowanej fazy FeAl, lecz nieuporządkowany roztwór stały RPC Fe(Al), charakteryzujący się średnimi rozmiarami krystalitów, wynoszącymi 10 \pm 2 nm, i parametrem sieci 0,2931 nm, typowym dla mechanicznie syntezowanych przesyconych roztworów stałych Fe(Al) [4]. Uporządkowana faza FeAl powstawała w wyniku nagrzewania proszku w kalorymetrze.

Zupełnie inny charakter przemian fazowych obserwowano w mielonej mieszance proszków NiO+5Al.

Rysunek 2 przedstawia zestaw zapisów dyfrakcyjnych po różnych czasach procesu. W tym przypadku redukcja NiO następuje już po 1,5 h mielenia, a nowymi fazami są: NiAl i Al₂O₃. Warto podkreślić, że wówczas uporządkowana faza międzymetaliczna NiAl tworzy się bezpośrednio w procesie mielenia proszków i charakteryzuje się wielkością krystalitów 15 \pm 3 nm oraz parametrem sieci 0,2884 nm, a więc nieznacznie większym niż w warunkach równowagowych.



Rys. 2. Zapisy dyfrakcyjne próbek proszkowych 3NiO+5Al po różnych czasach mielenia

Fig. 2. XRD patterns registered for 3NiO+5Al powders after various milling times

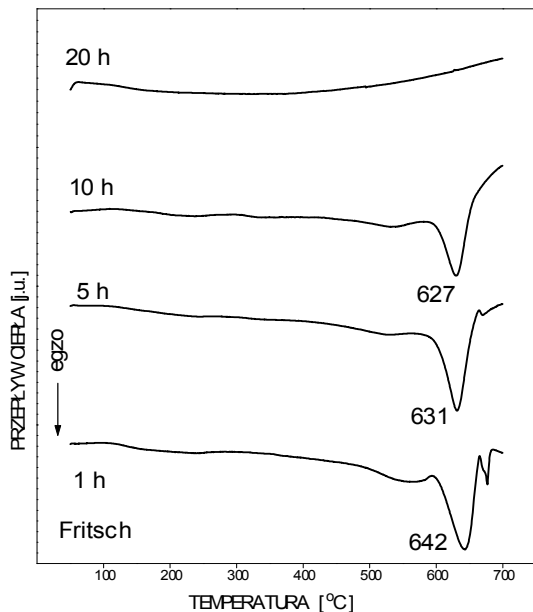
Natomiast krystality powstałego Al₂O₃ wykazują większe rozmiary, rzędu 65 \pm 5 nm. Przeprowadzono również eksperyment polegający na znacznym przedłużeniu czasu mielenia ponad wymagany do zajścia reakcji redukcji NiO, tzn. proces prowadzono przez 40 h. W jego wyniku obserwowano jedynie dalsze rozdrobienie mikrostruktury, przejawiające się w zmniejszeniu wielkości krystalitów NiAl i Al₂O₃ odpowiednio do 10 i 24 \pm 2 nm. Natomiast parametr sieci fazy NiAl osiągnął wartość równowagową 0,288 nm.

BADANIA KALORYMETRYCZNE

Badania kalorymetryczne przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikrokalorymetru różnicowego Perkin Elmer DSC7, w zakresie temperatur od 50 do 720°C, stosując szybkość nagrzewania 20 deg/min.

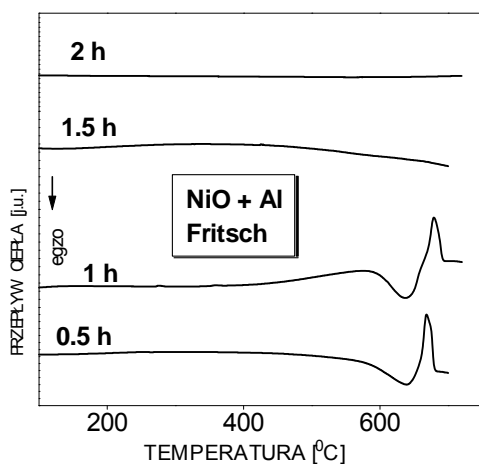
Rysunek 3 pokazuje zestaw krzywych kalorymetrycznych próbek proszkowych Fe₂O₃+4Al po różnych czasach mielenia. Dla czasów mielenia do 10 h obserwuje się efekt egzotermiczny. Ilość wydzielonego ciepła i temperatura pików maleją z czasem mielenia od 317 J/g

i 642°C po 1 h do 180 J/g oraz 627°C po 10 h. Po 20 h procesu nie obserwuje się żadnych efektów cieplnych, co związane jest z faktem, iż reakcja redukcji hematytu miała już miejsce bezpośrednio w procesie mielenia proszków i nie ma dalszych przemian fazowych podczas nagrzewania proszku po 20 h mielenia. Jak pokazały rentgenowskie badania dyfrakcyjne próbek po czasach mielenia od 1 do 10 h i następnie nagrzewanych w kalorymetrze, obserwowany efekt egzotermiczny jest związany z reakcją redukcji hematytu aktywowaną cieplnie.



Rys. 3. Krzywe kalorymetryczne dla próbek $\text{Fe}_2\text{O}_3+4\text{Al}$ po różnych czasach mielenia

Fig. 3. DSC curves recorded for $\text{Fe}_2\text{O}_3+4\text{Al}$ samples after various milling times



Rys. 4. Krzywe kalorymetryczne próbek $3\text{NiO}+5\text{Al}$ po różnych czasach mielenia

Fig. 4. DSC curves collected for $3\text{NiO}+5\text{Al}$ powders after various milling times

Z kolei rysunek 4 przedstawia krzywe kalorymetryczne próbek proszków $\text{NiO}+5\text{Al}$ po kolejnych czasach mielenia. Dla krótkich czasów, 0,5 i 1 h, obserwuje się efekt egzotermiczny przypisywany redukcji tlenku niklu oraz efekt endotermiczny związany z topieniem aluminium. Po zajściu reakcji redukcji NiO bezpośrednio w procesie mielenia proszków na krzywych DSC nie występują już żadne efekty cieplne.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone eksperymenty pokazały, że metoda mielenia w młynku kulowym odpowiednich mieszanin proszkowych pozwala na uzyskanie *in situ* proszków kompozytowych o osnowie w postaci fazy międzymetalicznej umacniającej Al_2O_3 . Procesy redukcji tlenku żelaza i tlenku niklu za pomocą Al przebiegały w odmienny sposób. W pierwszym przypadku powstawał nieuporządkowany roztwór stały $\text{Fe}(\text{Al})$, który porządkował się przy nagrzewaniu. Natomiast w drugim przypadku uporządkowana faza międzymetaliczna NiAl tworzyła się bezpośrednio podczas procesu mielenia. Podkreślić należy, iż obie fazy kompozytu (intermetalik i Al_2O_3) charakteryzowały się nanometryczną wielkością krystalitów rzędu kilkunastu - kilkudziesięciu nanometrów. Przedmiotem dalszych badań będą próby konsolidacji proszków z zachowaniem nanokrystalicznej natury materiału.

Praca realizowana w ramach projektu badawczego KBN No 7 T08D 022 17.

LITERATURA

- [1] Lavernia E., Prog. Mater. Sci. 1995, 39, 317.
- [2] Klassen T., Gunther R., Dickau B., Bartels A., Bormann R., Mecking H., Mater. Sci. Forum 1998, 269-272, 37.
- [3] Rodel J., Prielipp H., Claussen N., Sternitzke M., Alexander K.B., Becker P.F., Schneibel H.J., Scripta Met. et Mater. 1995, 33, 843.
- [4] Oleszak D., Shingu P.H., Mater. Sci. Eng. 1994, A181/182, 1217.

Recenzent
Edward Fraś