

PREPARACIÓ DE MATERIALS DE BASE Fe-Sn: ESTADIS INICIALS DE L'ALIATGE MECÀNIC

J. J. Suñol

Física de Materials. Departament de Física. Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona. (Adreça on s'ha realitzat la investigació)

Departament de Física. Universitat de Girona, 17071 Girona (Adreça actual).

RESUM

Materials de base Fe-Sn rics en Fe han estat preparats mitjançant la tècnica de l'aliatge mecànic. En el present estudi s'analitza els estadis inicials del procés. S'ha emprat el mètode de Taguchi per a determinar les condicions d'obtenció de les mostres. L'anàlisi s'ha realitzat mitjançant difracció de raigs X i microscòpia electrònica de rastreig. El domini coherent de difracció minva en augmentar el temps de mòlta. La formació de la fase FeSn₂ s'evidencia a les diferents mostres.

RESUMEN

Materiales de base Fe-Sn ricos en Fe han sido preparados empleando la técnica del aleado mecánico. En el presente estudio se analizan los estadios iniciales del proceso. Se ha utilizado el método de Taguchi para determinar las condiciones de obtención de las muestras. El análisis se ha realizado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. El dominio coherente de difracción disminuye con el tiempo de molienda. La formación de la fase FeSn₂ se evidencia en las diferentes muestras.

ABSTRACT

Fe-Sn powdered materials, Fe rich, were produced using the mechanical alloying technique. In the present work, first stages of the process were analyzed. Taguchi method was used to determine samples preparation condition. Materials were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The crystallite size decreased with the milling time. FeSn₂ phase formation was clearly detected in all samples.

Keywords: Fe based materials, mechanical alloying, powder materials.

INTRODUCCIÓ

A l'actualitat hi ha un considerable interès en la formació de materials de base Fe emprant la tècnica de l'aliatge mecànic (MA) perquè permet l'obtenció, en grans quantitats, de materials amb propietats interessants i amb microestructura controlada. També permet obtenir materials en composicions que no eren obtingudes mitjançant altres tècniques. Aquests materials han estat molt estudiats durant les dues darreres dècades (Frederiksson i Savage, 1991; Güntherodt i Beck, 1981-1983; Schultz et al., 1989; Surifnach et al., 1994). Entre els sistemes estudiats hi ha el Fe-Si (Gaffet et al., 1993) i el Fe-Sn (Geramisov i Boldyrev, 1996).

En el present estudi es presenta els resultats corresponents a l'anàlisi dels estadis inicials (1 h-2 h) del procés de formació de materials de base Fe-Sn rics en Fe. En aliatge mecànic, l'homogeneïtzació a nivell atòmic es pot realitzar bàsicament amb dos mecanismes diferents. En el primer, el mecanisme comporta difusió en estat sòlid; en el segon, la barreja del material fos. Depenent del mecanisme d'homogeneïtzació, l'estructura i composició del producte pot ser diferent.

MATERIALS I MÈTODES

L'aliatge mecànic és una tècnica que tradicionalment s'havia emprat a la indústria només per a processos de trituració, d'homogeneïtzació i/o de refinament de les mostres. En el present treball, la mòlta s'ha realitzat en un micromolí planetari (Pulverisette 7, Fritsch). El micromolí planetari és un aparell de mòlta mecànica mitjançant boles, on els contenidors amb la càrrega de boles i la pols giren al voltant d'un eix central i alhora sobre ells mateixos molt ràpidament. El plat i els contenidors tenen sentits de gir oposats. Les forces centrífugues actuen alternativament en un sentit i en sentit contrari; per això s'hi produeixen fenòmens de percussió i d'abrasió. El fenomen que domina determina en gran mesura la variació de temperatura a l'interior del contenidor (Suñol, 1996a).

Les composicions analitzades han estat, en percentatge en pes, les següents:

Mostra A: 94,5 % Fe, 5 % Sn, 0,5 % P.

Mostra B: 91,5 % Fe, 8 % Sn, 0,5 % P.

El fet de treballar amb un lleuger contingut de P està relacionat amb el fet que el Fe que s'empra com a precursor, d'origen industrial, en porta. La grandària de la pols original no supera els 25 micròmetres. Els precursors Fe(P) i Sn són cristal·lins. La pols ha estat mòlta emprant contenidors i boles d'acer amb Cr-Ni. Les condicions de treball escollides es detallen a continuació:

- a) Atmosfera de treball: inerta, els contenidors es tanquen dins d'una campana en una atmosfera d'Ar.
- b) Raó en pes boles pols (BPR): 5 a 1.
- c) Dues de les condicions de treball més importants en emprar la tècnica de l'aliatge mecànic són la freqüència de rotació (íntimament relacionada amb l'energia que es transmet a la pols) i el temps de mòlta. Per a analitzar ambdós factors alhora, s'han realitzat quatre experiències seguint el procediment conegut com a mètode Taguchi. La taula 1 en mostra els paràmetres escollits.

Mostra	Experiència	Temps de mòlta (h)	Freqüència (r.p.m.)
A	A-1	1	580
A	A-2	2	400
B	B-1	1	400
B	B-2	2	580

Taula 1. Conjunt d'experiències realitzades. Variables: temps de mòlta i freqüència.

Aquest mètode permet comparar diferents condicions d'obtenció sense necessitat de fer una gran quantitat d'experiències.

Les mesures de difracció de raigs X s'han realitzat en un difractòmetre vertical Siemens D500, amb monocromador i anticàtode de coure que pertany als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. L'interval d'escombratge escollit ha estat de 20° a 100° . L'objectiu de les mesures amb raigs X és determinar la variació en l'estat cristal·lí de les partícules mòltes.

L'anàlisi morfològica s'ha realitzat amb un microscopi electrònic de rastreig, el model Hitachi S-570 que pertany al Servei de Microscòpia Electrònica de la Universitat Autònoma de Barcelona.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Els difractograms de raigs X de les mostres A i B (mòltes o no) es mostren a les figures 1 i 2 respectivament. La pols no mòlta mostra uns pics de difracció estrets.

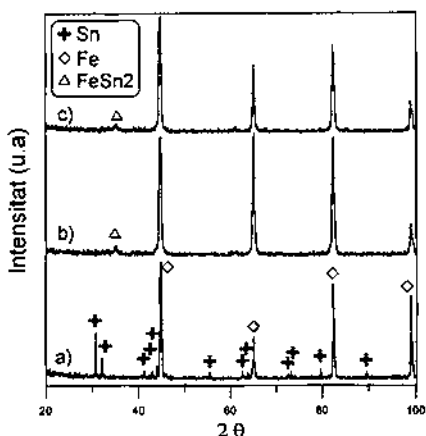


Figura 1. Difractograms de raigs X de la mostra A. a) A, b) A-1 i c) A-2.

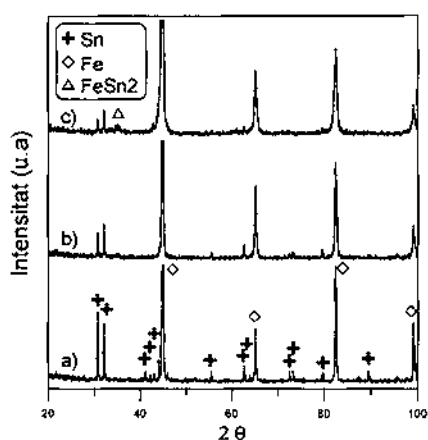


Figura 2. Difractograms de raigs X de la mostra B. a) B, b) B-1 i c) B-2.

L'amplitud/intensitat d'aquests pics augmenta/disminueix amb el procés de mòlta. Hom pot avaluar el domini coherent de difracció a partir dels difractograms suposant una estructura de caràcter nanocrystal·lí. Això es pot fer mitjançant la mesura de l'amplada a mitja alçada (b) del màxim d'intensitat i emprant la fórmula de Scherrer (Guinier, 1963), que dona valors raonables per a les grandàries dels cristalls a l'interval entre 1 i 100 nanòmetres. L'expressió de Scherrer és la següent:

$$L = 0,9 \lambda / (b \cos Q)$$

on L és el domini coherent de difracció, l és la longitud d'ona i Q l'angle de dispersió. Els valors obtinguts es representen a la taula 2. S'observa una minva en el domini coherent de difracció en augmentar tant el temps de mòlta com la freqüència de rotació del dispositiu. Aquest fenomen és habitual (Miura et al., 1990; Pradell et al., 1997).

Mostra	A	A-1	A-2	B	B-1	B-2
L (nm)	75	64	65	75	65	48

Taula 2. Domini coherent de difracció de les diferents experiències.

Un efecte no esperat (per l'escassa presència de Sn), però detectat a gairebé totes les mostres mòltes (l'única excepció és la mostra B-1) d'almenys un pic de difracció que correspon a la línia més intensa de la fase tetragonal FeSn_2 . Temps de mòlta més grans confirmen aquest fet. Aquest fenomen ja ha estat detectat en fer l'aliatge mecànic del sistema Fe-Sn (Gerasimov i Boldirev, 1996) en composicions no tan riques en Fe. En aquests aliatges la formació del compost FeSn_2 es realitza ràpidament (entorn de mitja hora). En canvi, la formació d'una fase FeSn és molt més lenta (10 hores o més). En sistemes Fe-Sn rics en Fe, com l'analitzat en el present estudi, l'obtenció d'una fase Fe-Sn necessita (en condicions òptimes) més de 20 hores de procés.

En principi, tant el mecanisme de difusió com el que comporta la fusió poden intervenir en la formació de la fase FeSn_2 durant l'aliatge. Si el mecanisme comportés la fusió, la fase FeSn_2 es formaria amb la fusió-solidificació de l'estany amb entorns de Fe sòlid, i la formació de la fase FeSn estaria relacionada amb la descomposició peritèctica de la fase FeSn_2 . Evidentment, les temperatures necessàries per a la fusió només s'assoleixen localment, i per un temps curt (entorn de 10^{-4} s), gràcies a l'energia bescanviada a les col·lisions entre bola, pols i bola, pols i paret del contenidor.

La morfologia de la pols s'ha analitzat mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM). Les micrografies han estat obtingudes emprant un potencial d'acceleració de 20 kV i una distància de treball de 12 mm. Per a qualsevol condició de preparació, la mòlta comporta un augment en la grandària de les partícules, que poden arribar als 100 micròmetres. La presència de l'estany, inclòs en petites proporcions, comporta un predomini de la soldadura de les partícules enfront de la fractura. La micrografia de les figures 3 i 4 corresponen a la mostra A-1/A-2. Si el temps de mòlta es perllongués, s'arribaria a un equilibri efectiu entre soldadura i fractura, fenomen típic en processos d'aliatge mecànic (Suñol, 1996b).

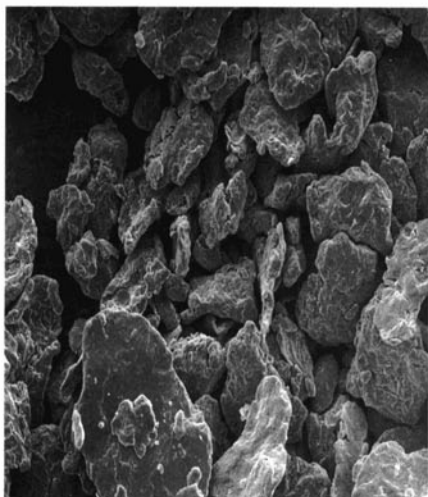


Figura 3. Micrografia corresponent a la mostra A-1.

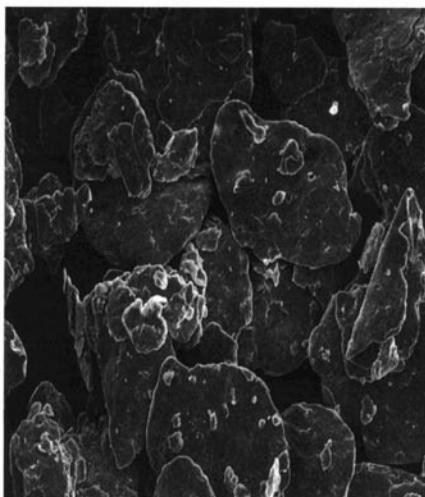


Figura 4. Micrografia corresponent a la mostra A-2.

CONCLUSIONS

L'aliatge mecànic és una tècnica que permet l'obtenció de materials de base Fe. El mètode de Taguchi permet comparar diferents condicions d'obtenció sense necessitat de fer una gran quantitat d'experiències.

En els estadis inicials del procés de mòlta que comporta la formació d'un aliatge Fe-Sn-P, ric en Fe, es detecta l'aparició de la fase tetragonal FeSn_2 . El domini coherent de difracció disminueix en augmentar el temps de mòlta. En canvi, les partícules esdevenen més grans. El mecanisme de formació de la fase FeSn_2 pot ser difusió en estat sòlid o barreja del material fos. Aquesta fase desapareix en augmentar el temps de mòlta.

AGRAÏMENTS

Agraïixo al Sr. X. Alcobé, dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, la seva col·laboració en les mesures de difracció de raigs X.

Bibliografia

- FREDERIKSSON, H., SAVAGE, S. 1991. (eds.), *Rapidly Quenched Materials*, Mater. Sci. Eng., A133/A134.
- GAFFET, E., MALHOUROUX, N., ABDELLAOUI, M. 1993. *J. Alloys and Comp.*, 194, 339.

- GUERASIMOV, K.B., BOLDIREV, V.V. 1996. *Mater. Res.Bull.*, 31(10), 1297.
- GUINIER, A. 1963. *X-Ray diffraction*, Addison-Wesley, Reading, CA, 124.
- GÜNTHERODT, H.J., BECK, H. 1981 i 1983. (eds.), *Glassy Metals I & II*, Springer, Berlin.
- MIURA, H., ISA, S., OMURO, K. 1990. *J.Non-Cryst. Solids*, 117-118, 741.
- PRADELL, T., SUÑOL, J., MORA, M.T., CLAVAGUERA, N. 1997. *Mater. Sci. Forum.* 235, 169.
- SCHULTZ, L. 1989. *New Materials by Mechanical alloying Techniques*. E.Art I L. Schultz (eds.). DGM, Oberursel, 53.
- SUÑOL, J.J. 1996a. *Sci. Gerund.* 22, 195.
- SUÑOL, J.J. 1996b. *Tesi doctoral* (UAB).
- SURIÑACH, S., SUÑOL, J.J., M.D. BARO. 1994. *Mater. Sci. Eng.*, A181, 1285.