

## ALIIATGES METALL-METAL-LOIDE DE BASE Fe-Ni OBTINGUTS PER ALIIATGE MECÀNIC

J.J. Suñol

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

Secció de Física Aplicada. Departament d'Enginyeria Industrial. Universitat de Girona, av. Lluís Santaló s/n, 17071. Girona. (Adreça actual)

---

### RESUM

Emprant la tècnica de l'aliatge mecànic s'han produït aliatges en forma de pols de composició nominal  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  emprant diferents precursors. El procés de formació d'un estat desordenat amorf ha estat investigat emprant difracció de raigs X, anàlisi calorimètrica diferencial i microscòpia electrònica de rastreig. L'avaluació de l'entalpia de cristallització dels processos exotèrmics presenta un màxim després de 35 h de mòlta. El domini coherent de difracció minva en augmentar el temps de mòlta.

### RESUMEN

Se ha utilizado la técnica del aleado mecánico para alear polvos de composición nominal  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  empleando diversos precursores. El proceso de formación de un estado desordenado amorfo se ha investigado mediante difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido. La evaluación de la entalpia de cristalización de los procesos exotérmicos presenta un máximo a las 35 h de molienda. El dominio coherente de difracción disminuye con el tiempo de molienda.

### ABSTRACT

Powder alloys with the nominal composition  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  were produced from different precursors using the mechanical alloying technique. The development of the disordered amorphous-like state was investigated by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. The crystallization enthalpy of exothermic processes was evaluated and the values obtained presented a maximum after 35 h of milling. The crystallite size decreased with the milling time.

**Keywords:** amorphous materials, mechanical alloying, soft magnetic materials.

---

### INTRODUCCIÓ

La tècnica d'obtenció emprada ha estat l'aliatge mecànic (MA). El procés fonamental en aquesta tècnica, per tal de produir pols de base metàl·lica amb microestructura controlada, és la barreja de partícules de pols sotmeses a repetides soldadures, fractures i noves soldadures, en un medi amb unes boles altament energètic, fet que

s'assoleix fent vibrar o girar ràpidament el conjunt. Cal, habitualment, que les condicions de mòlta facin que ni els processos de fractura ni els de soldadura no siguin predominants. La soldadura és un procés mitjançant el qual les boles aconsegueixen adherir, aliar, diferents partícules de pols. Aquesta adhesió s'anomena soldadura en fred per diferenciar-la de l'obtinguda amb altres tècniques on les temperatures aconseguïdes són molt més elevades.

Tradicionalment, la tècnica de l'aliatge mecànic s'ha emprat a la indústria farmacèutica i a la metal·lúrgica només per a processos d'homogeneïtzació, de trituració i/o de refinament de les mostres, usualment en forma de pols. Els primers nous aliatges obtinguts per aliatge mecànic eren de base Ni altament resistents ja que presentaven una dispersió d'òxids (Benjamin, 1970). La seva aplicació com a tècnica d'obtenció de materials amorfs és recent (Yeh et al., 1983), perquè permet obtenir aliatges de pols amorfa en grans quantitats i en composicions en què no eren obtingibles mitjançant els mètodes tradicionals.

En aquest estudi es pretén obtenir i caracteritzar aliatges amorfs metall-metal·loide de base Fe-Ni obtinguts per aliatge mecànic. Aquests aliatges fins ara no han assolit l'alt grau d'aplicació a la indústria que calia esperar per les seves bones propietats magnètiques, segurament perquè només s'obtenen habitualment mitjançant tècniques de solidificació ràpida en forma de cinta, amb un gruix d'entre 10 i 80 mm. Els aliatges amorfs produïts mitjançant tècniques de solidificació ràpida presenten excel·lents propietats magnètiques dolces. Aquests aliatges han estat força estudiats a les darreres dues dècades (Güntherodt i Beck, 1981; Frederiksson i Savage, 1991).

## MATERIALS I MÈTODES

La mòlta s'ha realitzat en un micromolí planetari (Fritsch Pulverisette 7). 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 sentit de gir del plat i el dels contenidors és oposat, i la composició de forces inercials que es deriven dels moviments de rotació superposats fa que la càrrega del contenidor se separi de les parets d'aquest. Les forces centrífugues actuen alternativament en un mateix sentit i en sentit contrari, per això hi ha un lliscament de les boles a la paret interior del contenidor (efecte d'abrasió) i un despenjament i projecció lliure de les boles i del producte cap a la paret contrària d'aquest (efecte de percussió).

L'aliatge de base Fe-Ni produït ha estat  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  en percentatge atòmic. El material base emprat ha estat pols, de grandària petita (<25 mm), dels elements: Fe, Ni, P i B; i dels precursors Fe-P(27%P) i Fe-B(18%). La taula 1 mostra les característiques de la pols inicial. Els elements i compostos emprats són cristal·lins, excepte el P, que és amorf. S'han realitzat dues sèries d'experiències de mòlta, una emprant només els elements (Fe, Ni, P i B) com a precursors (sèrie 1), i l'altra emprant els compostos Fe-B i Fe-P, a més de Fe i Ni (sèrie 2). A continuació es detallen les condicions de treball, que han estat les mateixes a les dues sèries.

a) Raó en pes boles-pols: 5 a 1.

b) Intensitat 7 del selector (correspon a un valor de la freqüència de rotació d'entre 565 i 585 r. p. m. mesurada la freqüència amb un estroboscopi connectat amb un oscil·loscopi).

- c) Atmosfera de treball: inert, es fa el buit  $(2-4)10^{-4}$  torr i després els contenidors es tanquen en una atmosfera d'Ar.
- d) Control temporal del procés: extracció de pols a diferents temps de mòlta (3 h, 10 h, 20 h, 30 h, 32 h, 35 h, 92 h, 132 h i 156 h).

L'evolució morfològica del procés s'ha estudiat amb microscòpia electrònica de rastreig (SEM); el microscopi emprat ha estat el model Hitachi S-570, que pertany al Servei de Microscòpia Electrònica de la Universitat Autònoma de Barcelona. Les micrografies han estat obtingudes emprant un potencial d'acceleració de 20 kV i una distància de treball de 12mm. L'anàlisi microestructural s'ha realitzat mitjançant difracció de raigs X emprant radiació amb un difractòmetre vertical Siemens D500, amb monocromador i anticàtode de coure que pertany als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Els raigs X emprats corresponen a la línia d'emissió  $K_{\alpha}$  del coure, amb una longitud d'ona d' $1,5405 \text{ \AA}$ .

El seguiment del procés d'amorfització i de l'estabilitat tèrmica de les fases metastables formades s'ha comprovat estudiant el seu comportament en ser escalfades mitjançant anàlisi calorimètrica diferencial (DSC) en una atmosfera inerta d'argó en un calorímetre DSC7. Les energies aparents d'activació dels processos exotèrmics de cristal·lització observats en experiències dinàmiques a diferents velocitats d'escalfament es calculen amb els mètodes de desplaçament de la temperatura de cresta de Kissinger (Kissinger, 1957) i d'Ozawa (Ozawa, 1965).

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

L'anàlisi de les corbes DSC, de la sèrie 1, realitzades escalfant les mostres extretes durant el procés a diferents velocitats d'escalfament, evidencia que, després de 10 h de mòlta, s'observa una reacció exotèrmica amb una cresta situada a  $\sim 645 \text{ K}$ . A mesura que el procés s'apropa a les 35 h, s'observen dues crestes exotèrmiques encobertes a temperatures per sobre els 600 K que són força pronunciades, i varia la forma de totes dues crestes durant el procés d'aliatge. Aquests processos exotèrmics corresponen a la cristal·lització del material. L'existència de dues crestes de cristal·lització encobertes indica que en el procés de cristal·lització es formen diferents fases cristal·lines. Aquestes crestes exotèrmiques no s'observen si es fa un segon escalfament de la mateixa mostra (vegeu figura 1). En canvi, a les mostres de la sèrie 2 els processos exotèrmics observats són tan febles que són de difícil avaluació; per això aquesta se centrarà en la sèrie 1.

A partir de les corbes DSC és possible conèixer, per a cada temps de mòlta, l'entalpia total  $DH_c$  emmagatzemada introduïda durant la mòlta; i, per tant, es pot avaluar quantitativament el grau de fase amorfa existent a cada cas. L'entalpia de cristal·lització, en funció del temps de mòlta, és representada a la figura 2.

En els estadis inicials hi ha un augment de caràcter progressiu de l'entalpia de cristal·lització corresponent a una cristal·lització parcial del material. A partir de les 20 h de mòlta sembla evident una dependència de caràcter lineal de l'entalpia de cristal·lització amb  $t^{1/2}$ . Aquesta dependència es perllonga fins a l'assoliment d'una gairebé total amorfització (35 h de mòlta); aquest comportament és típic de processos de difusió unidimensionals, i la típica estructura en capes de la pols en MA pot afavorir processos d'aquest tipus. En realitat, en tot el procés inicial hi són presents

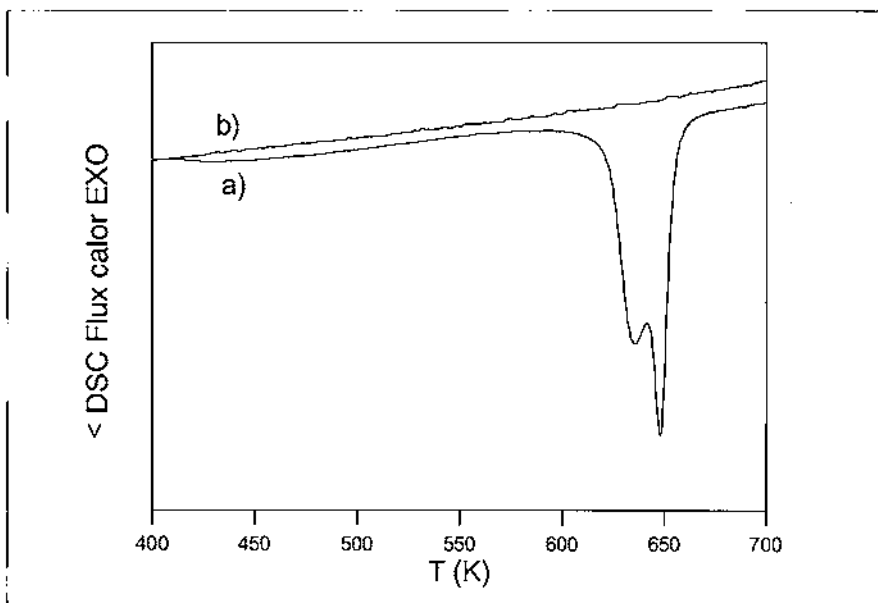


Figura 1: corbes DSC, a 40 K/min de dues experiències consecutives de la pols mólta 92 h de  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  emprant com a precursors els elements: a) primer escalfament, b) segon escalfament.

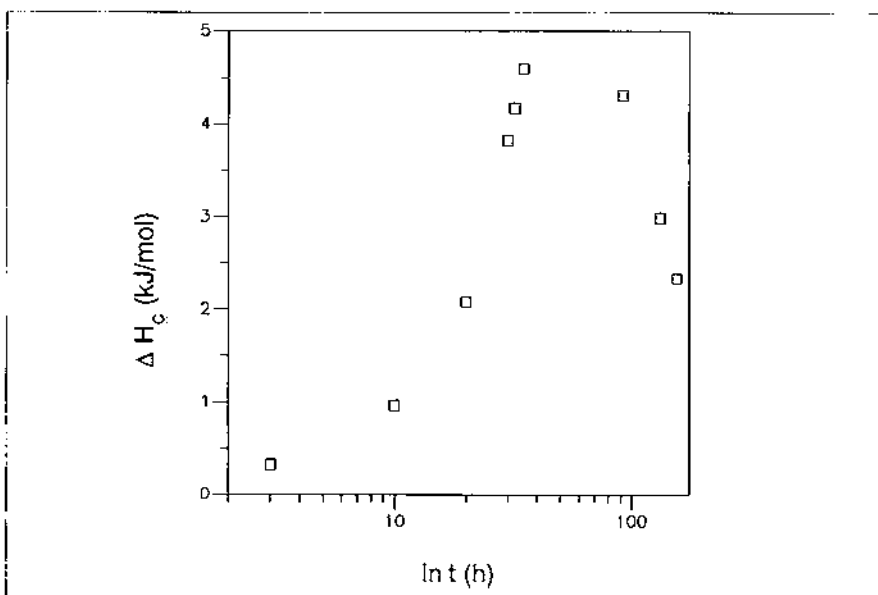


Figura 2: entalpia de cristallització en funció del temps de mólta de l'aliatge  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  obtingut a partir dels elements.

Precursor	Puresa (%pes)			Grandària partícula
Fe	99,9			~ 5 $\mu\text{m}$
Ni	99			~ 3 $\mu\text{m}$
P	99			~ 5 $\mu\text{m}$
B	95			< 25 $\mu\text{m}$
Precursor	Fe(%pes)	B(%pes)	P(%pes)	Grandària partícula
Fe-B	82	18	-	< 25 $\mu\text{m}$
Fe-P	73	-	27	< 25 $\mu\text{m}$

Taula 1. Característiques precursors inicials.

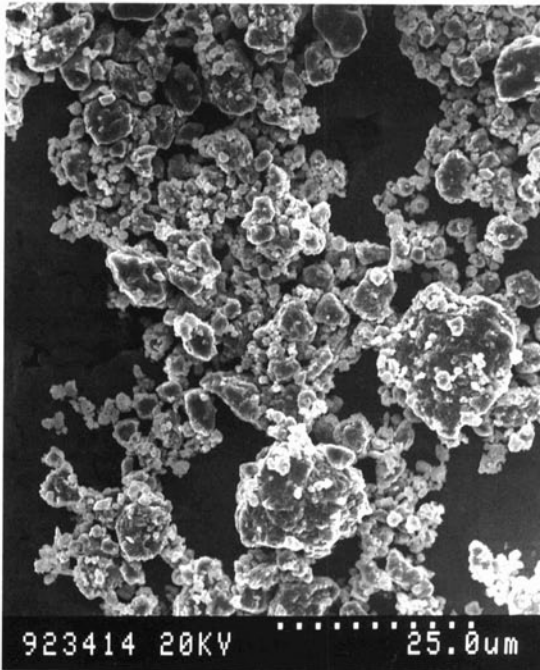
fenòmens difusius, però acompanyats d'altres fenòmens com ara creació i desplaçament de dislocacions, emmagatzematge d'energia a les juntes de gra, etc. És entre les 20 i les 35 h de melta on sembla que predomina clarament un comportament difusiu. L'entalpia de cristal·lització assoleix un màxim de 4,6 kJ/mol a les 35 h de melta; aquest resultat concorda amb d'altres obtinguts també per MA (Miura et al., 1990), o bé mitjançant tècniques de solidificació ràpida (Russek et al., 1984; Dunst et al., 1991). Per a temps superiors de melta el valor de l'entalpia de cristal·lització disminueix, efecte probablement originat per una cristal·lització parcial de la pols, com s'observa també en els corresponents difractogrames de raigs X. A la bibliografia es poden trobar resultats similars per a pols amorfa o nanocristal·lina obtinguda per MA (Calka i Radlinski, 1991; Okumura et al. 1992; Faudot et al., 1993).

Aplicant els mètodes de Kissinger i d'Ozawa, la temperatura del màxim de la cresta dels diferents processos de cristal·lització per a les diferents velocitats d'escalfament emprades: 2,5 K/min., 5 K/min., 10 K/min., 20 K/min., 40 K/min. i 80K/min, es pot determinar l'energia aparent d'activació dels processos de cristal·lització observats a la pols de la sèrie 1 melta 32 h (vegeu taula 2).

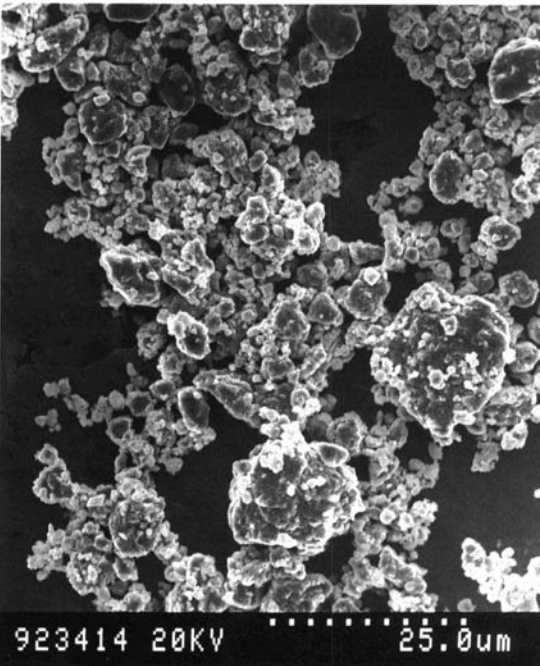
Si s'analitzen qualitativament les micrografies, a ambdues sèries s'observa una gran semblança en la morfologia i textura de les partícules per a un mateix temps de melta. S'observa que a 3 h (vegeu figura 3, corresponent a la sèrie 2) hi ha una distribució força irregular de grandària de gra: n'hi ha de molt petits (~ 1  $\mu\text{m}$ ) i d'altres

Procés	$E_{act}$ Kissinger (eV/àtom)	$E_{act}$ Ozawa (eV/àtom)
1	2,9	3,0
2	3,4	3,5

Taula 2. +Energies aparents d'activació de la sèrie 1 melta 32 h emprant els mètodes de Kissinger i d'Ozawa ( $E_{act} \pm 0,2$  eV/àtom).



*Figura 3: micrografia de l'aliatge  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  després de 3h de mòlta. Els precursors són:  $Fe + Ni + FeB + FeP$ .*



*Figura 4: micrografia de l'aliatge  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  després de 35 h de mòlta. Els precursors són:  $Fe + Ni + FeB + FeP$ .*

bastant més grossos ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ), probablement corresponents encara als precursors FeB i FeP (o B a la sèrie 1), que són els que inicialment presenten una grandària de partícula superior. A 35 h (vegeu figura 4, corresponent a la sèrie 2) s'observa que hi ha una major homogeneïtzació en la grandària, i hi ha un increment general d'aquesta respecte de la micrografia corresponent a les 3 h. En canvi, a 156 h s'observa una morfologia que sembla intermèdia entre la disparitat de grandàries de 3 h i l'aparent homogeneïtzació i engrandiment de les 35 h. Cada cop que una partícula de pols és atrapada entre les boles de mòlta que xoquen, o entre una bola i la paret del contenidor, aquesta partícula pot ser deformada suficientment per a reduir o augmentar el seu espessor en un factor 2 o 3 (Schultz, 1989).

L'ús de difractogrames de raigs X per estudiar els materials deformats plàsticament és un mètode estàndard àmpliament comentat (Warren, 1969). El domini coherent de difracció es pot calcular a partir de l'equació de Scherrer (Guinier, 1963), que ens proporciona valors raonables per a cristalls amb una grandària d'entre 1 i 500 nm.

$$L = 0.9 \lambda / (b \cos Q)$$

on L és el domini coherent de difracció,  $\lambda$  és la longitud d'ona dels raigs X, b és l'amplada a mitja alçada la cresta de difracció, i Q és l'angle de dispersió. Es pot representar gràficament el domini coherent de difracció en funció del temps de mòlta a partir de mesures de l'amplada de la cresta a la meitat del seu valor màxim d'intensitat. La figura 5 n'és la representació.

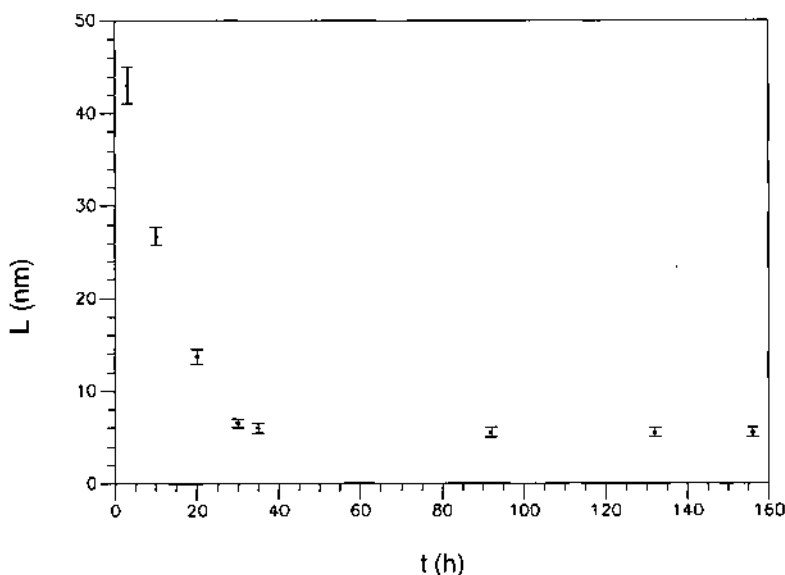


Figura 5: domini coherent de difracció en funció del temps de mòlta de l'aliatge  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{40}\text{B}_0\text{P}_{1r}$ . Precursors: Fe + Ni + FeB + FeP.

S'observa una minva en el domini coherent de difracció a mesura que s'incrementa el temps de mòlta. Aquesta disminució se satura a l'entorn de les 30 h de mòlta, i els seus valors ( $\sim 3$  nm i  $\sim 6$  nm a les sèries 1 i 2 respectivament) no varien significativament en perllongar el temps de mòlta, fet associat a un cert límit de pol·vorització a partir del qual es pot induir una homogeneïtzació de l'estructura (Harris, 1967).

Les múltiples col·lisions –inherents a l'aliatge mecànic– provoquen un intercanvi energètic entre boles i pols i això provoca un escalfament de la mostra, del medi de mòlta, i també de l'atmosfera. L'energia cinètica de les boles és absorbida parcialment per la pols. La temperatura que assoleix la pols localment allà on es produeix el xoc és deguda a la superposició de la temperatura macroscòpica del sistema i la pròpiament deguda a la col·lisió. El veritable procés d'aliatge té lloc a una temperatura lleugerament més elevada (100-200°C) que la temperatura ambient. Això es va demostrar primer amb mesures magnètiques de pols de Ni-20%Cr, i segon, observant els canvis de color en els aliatges de CuZn (Benjamin, 1976).

Freqüències de rotació altes provoquen un intercanvi energètic alt. A freqüències baixes predomina l'abradió, fins a una freqüència crítica a partir de la qual hi ha un control de la percussió en l'intercanvi. Per a freqüències més altes, l'increment se satura per les condicions globals de mòlta i les inherents al dispositiu. Per exemple, la figura 6 mostra un model (Suñol, 1996) de la influència de la freqüència de rotació en la temperatura macroscòpica del sistema (on la part de la corba amb més pendent correspon al predomini de la percussió, zona on s'han realitzat les experiències de les sèries 1 i 2).

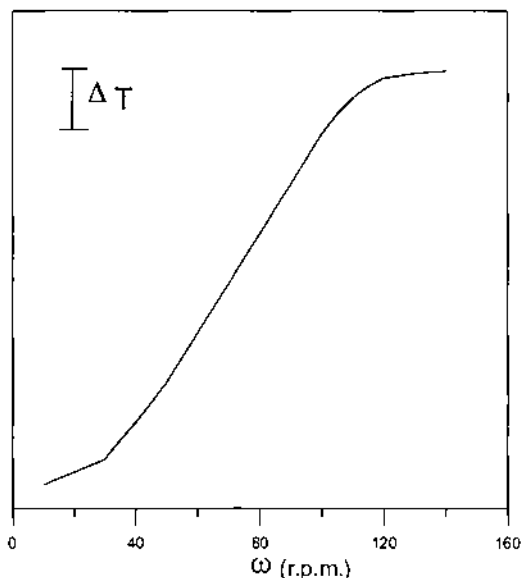


Figura 6: variació de la temperatura en funció de la freqüència de rotació.



## CONCLUSIONS

La tècnica de l'aliatge mecànic permet l'obtenció d'aliatges metall-metal·loide de base Fe-Ni emprant diferents precursors. L'anàlisi calorimètrica diferencial permet constatar l'existència de diferents processos exotèrmics corresponents a la cristallització del material. L'entalpia de cristallització presenta un màxim, 4,6 kJ/mol, a l'entorn de les 35 h de mòlta. Les energies aparents d'activació obtingudes pels mètodes de Kissinger i d'Ozawa són gairebé coincidents, tenint en compte el marge d'error, prenent valors a l'entorn dels 3 eV/àtom pels dos processos exotèrmics encoberts presents.

El domini coherent de difracció minva amb el temps de mòlta fins a les 30 h de mòlta. Per a temps de mòlta superiors el seu valor s'estabilitza a l'entorn dels 3 nm (sèrie 1) o els 6 nm (sèrie 2). La microscòpia electrònica de rastreig només permet constatar un augment de la grandària mitjana de les partícules en augmentar el temps de mòlta.

## AGRAÏMENTS

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

Aquest treball ha rebut el suport parcial dels projectes MAT92-0501 i PTR91:0066 finançats per la CICYT.

## Bibliografia

- BENJAMIN, J.S. 1970. *Metall.Trans.*, 1, 2943.  
 BENJAMIN, J.S. 1976. *Sci.Am.*, 40, 234.  
 CALKA, A., RADLINSKI, A.P. 1991. *Appl.Phys.Lett.*, 58, 119.  
 DUNST, A., HERLACH, D.M., GILLEREN, F. 1991. *Mater.Sci.Eng.*, A134, 785.  
 FAUDOT, F., GAFFET, E., HARMELIN, M. 1993. *J.Mater.Sci.*, 28, 2669.  
 FREDERIKSSON, H., SAVAGE, S. 1991. (eds.), *Rapidly Quenched Materials*, *Mater.Sci.Eng.*, A133-134.  
 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.  
 HARRIS, C.C. 1967. *Trans.Soc.Min.Eng.*, 238, 17.  
 KISSINGER, H.E. 1957. *Anal.Chem.*, 29, 1702.  
 MIURA, H., ISA, S., OMURO, K. 1990. *J.Non-Cryst.Solids*, 117-118, 741.  
 OKUMURA, H., ISHIHARA, K.N., SHINGU, P.H., PARK, H.S. and NASU, S. 1992. *J.Mater.Sci.*, 27, 153.  
 OZAWA, T. 1965. *Bull.Chem.Soc.Japan.*, 38, 1881.  
 RUSSEW, K., BUDUROV, S., ANESTIEV, L. 1984. *IV Inter. Conf.Rapidly Quenched Metals.*, 624.  
 SCHULTZ, L. 1989. *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*. E.Art i L.Schultz (eds.). DGM, Oberursel, 53.  
 SUÑOL, J.J. 1996. *Tesi doctoral (UAB)*.  
 WARREN, B.E., 1969, *X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA 264  
 YEH, X.L., SAMWER, K., JOHNSON, W.L. 1983. *Appl.Phys.Lett.*, 42, 242.