



Dariusz Oleszak^{1*}, Tadeusz Kulik², Dmitro Kolesnikov³

^{1,2} Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

³ Instytut Wysokich Ciśnień PAN, ul. Sokołowska 29/37, 00-142 Warszawa, Poland

e-mail: * daol@inmat.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 29.01.2007

KOMPOZYT AMORFICZNO-CERAMICZNY NA OSNOWIE STOPU NIKLU UMOCNIONY Al_2O_3 WYTWORZONY METODĄ SYNTEZY MECHANICZNEJ I KONSOLIDACJI PROSZKU

Podjęto próbę wytworzenia kompozytu metaliczno-ceramicznego, w którym osnową jest amorficzny stop na bazie niklu $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_5$, a umacniającą fazą ceramiczną - korund. Kompozyt uzyskano poprzez zagęszczanie proszków metodą prasowania izostatycznego. Stopowe proszki amorficzne na bazie niklu wytworzono metodą mechanicznej syntezy. Do tej mieszaniny dodano w końcowej fazie procesu mielenia proszku korundu (20% obj.). Wykorzystano przy tym dwa rodzaje tego proszku: standardowy mikrometryczny (50 μm) oraz nanoproszek (80 nm). Poddana mieleniu mieszanina proszków wyjściowych uległa amorfizacji. Stwierdzono, że dodatek proszku korundu obniża stabilność termiczną stopu amorficznego. Przejawia się to obniżeniem temperatury początku krystalizacji fazy amorficznej. W przypadku proszku mikrometrycznego przesunięcie to jest stosunkowo niewielkie (kilka stopni), natomiast dla nanoproszku sięga 50°C. Związane jest to prawdopodobnie z ułatwionym zarodkowaniem fazy krystalicznej na nanocząstkach korundu. Podczas procesu prasowania izostatycznego (1,5 GPa, 0,5 h, 440 i 480°C) nastąpiła częściowa krystalizacja amorficznej osnowy kompozytu, co potwierdziły badania rentgenowskie i kalorymetryczne. Na podstawie dyfrakcyjnych badań rentgenowskich można stwierdzić, że otrzymane produkty krystalizacji wykazywały nanokrystaliczny charakter, jednakże dokładna ich charakterystyka wymaga przeprowadzenia dalszych badań (TEM), a proces konsolidacji - optymalizacji.

Słowa kluczowe: stopy amorficzne, kompozyty metalowo-ceramiczne, mechaniczne stopowanie

AMORPHOUS-CERAMIC Ni-BASED COMPOSITE REINFORCED WITH Al_2O_3 PROCESSED BY MECHANICAL ALLOYING AND POWDER CONSOLIDATION

An attempt was made to obtain bulk metallic glasses composite by mechanical alloying followed by powder compaction. Ni-based amorphous matrix was fabricated by milling of a mixture of pure crystalline elements. Two types of Al_2O_3 powders were added (20 vol. %) as the ceramic phase: micrometer in size (50 μm) and nanopowder (80 nm). Mechanical alloying resulted in a full amorphization of the alloy. The addition of ceramic powder influenced the thermal stability of the amorphous phase. Especially in the case of nanopowders, the crystallization temperature of the first crystallization stage of amorphous phase was decreased by about 50°C. The applied parameters of isostatic pressing (1.5 GPa, 0.5 h, 440 and 480°C) resulted in partial crystallization of the alloy. It was verified by XRD and DSC studies. The quality of the compaction was checked by optical microscopy observations, revealing some micropores.

Keywords: amorphous alloys, metallic-ceramic composites, mechanical alloying, powder compaction

WPROWADZENIE

Nową grupą materiałów intensywnie badanych w wielu ośrodkach naukowych są masywne szkła metaliczne (MSM). MSM cieszą się zainteresowaniem dzięki swym wyjątkowym właściwościom, takim jak wysoka wytrzymałość na rozciąganie, dobra twardość i sprężystość, duża plastyczność czy też duża odporność na korozję oraz na zużycie ściernie. Wymieniony zespół cech powoduje, że MSM niejednokrotnie przewyższają swymi właściwościami konwencjonalne materiały krystaliczne.

Do tej pory opracowano kilka grup stopów wykazujących dużą zdolność do zeszklenia i dzięki temu możliwych do wytworzenia w postaci masywnej metodą odlewania ciekłego stopu do formy miedzianej. Do jednej z grup stopów najłatwiej się szklących, wykazujących szeroki temperaturowy zakres występowania cieczy w stanie przechłodzonym i najlepiej przebadanych, należą MSM na osnowie cyrkonu [1, 2]. Zainteresowanie budzą też MSM na osnowie tytanu ze względu na małą gęstość i dużą wytrzymałość właściwą [3]. Inną

grupę stanowią magnetycznie miękkie MSM na osnowie Fe, Ni i Co [4, 5].

Najnowszy nurt w tematyce MSM stanowią wieloskładnikowe stopy na osnowie niklu, zawierające także Zr i Ti oraz czwarty pierwiastek metaliczny (Nb, Sn, Al) lub niemetaliczny (B, Si) [6]. Niska temperatura topnienia T_m tej grupy stopów (w układach podwójnych Ni-Zr i Ni-Ti tworzą się głębokie eutektyki) oraz wysokie temperatury zeszklenia T_g prowadzą do uzyskania wysokiej wartości względnej temperatury zeszklenia $T_{rg} = T_g/T_m$ i szerokiego zakresu występowania cieczy w stanie przechłodzonym $\Delta T = T_x - T_g$ [7]. MSM na osnowie niklu charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi. Ich wytrzymałość na rozciąganie sięga 2500 MPa, a moduł Younga 140 GPa. Stopy te wykazują znaczny udział odkształcenia sprężystego na krzywych rozciągania, dochodzący do 2%. Próba ściskania MSM o składzie $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$ wykazała 2,5% obszar odkształcenia sprężystego, naprężenie niszczące 3000 MPa, któremu odpowiadało 6,5% odkształcenie [8]. Właściwości MSM można dodatkowo zmodyfikować, wprowadzając do nich fazę ceramiczną, tworząc tym samym kompozyt z osnową w postaci MSM.

Literatura przedmiotu dotycząca możliwości wytworzenia niklowych MSM poprzez konsolidację amorficznych proszków jest bardzo uboga i opisuje proszki uzyskane metodą rozpylania. Również doniesienia literaturowe na temat kompozytów z osnową w postaci MSM umacnianych fazą ceramiczną są bardzo nieliczne [9].

W niniejszej pracy zastosowano alternatywny w stosunku do odlewania do formy miedzianej sposób wytworzenia masywnego stopu amorficznego na osnowie niklu - poprzez zagęszczanie proszków. Podjęto próbę uzyskania proszku amorficznego metodą mechanicznej syntezy w procesie mielenia w młynku kulowym odpowiednich mieszanin proszków pierwiastków wyjściowych i kompozytu na jego osnowie. Jako fazę umacniającą zastosowano mikrometryczny i nanometryczny proszek Al_2O_3 . Wytworzony stopowy proszek amorficzny z dodatkiem fazy ceramicznej zagęszczono do postaci masywnej.

METODYKA BADAŃ

Na podstawie analizy literaturowej do badań wybrano stop o składzie $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_5$ (% at.), a jako fazę ceramiczną - Al_2O_3 , dodany w ilości 20% obj. Mieszaniny wyjściowe sporządzono z proszków Ni, Zr, Ti i Si o czystości 99,9% i wielkości cząstek poniżej 50 μm . Zastosowano dwa rodzaje proszku Al_2O_3 - konwencjonalny mikrometryczny o wielkości cząstek 50 μm i nanoprozsek o rozmiarach 80 nm. Proszek ceramiczny dodany był do mielonych proszków w końcowym etapie procesu (ostatnie 2 h mielenia). Syntezę mecha-

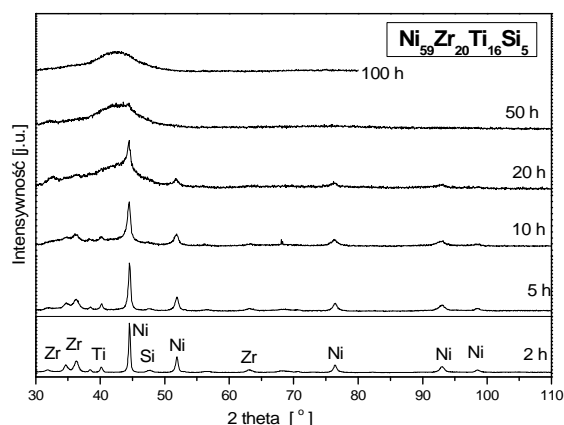
niczną przeprowadzono w młynku planetarnym Fritsch P5, stosując następujące parametry procesu: prędkość obrotowa 250 rpm, masa proszku 10 g, stosunek masy kul do masy proszku 10:1. Proces prowadzono w pojemnikach stalowych, w atmosferze ochronnej argonu.

Zagęszczanie proszków przeprowadzono metodą prasowania izostatycznego pod ciśnieniem 1,5 GPa, w temperaturze 440 i 480°C przez 0,5 h. Uzyskane wypraski miały postać walców o średnicy 8 mm i wysokości 15 mm.

Charakteryzacji zarówno proszków, jak i kompozytu uzyskanego w procesie ich zagęszczania dokonano za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (dyfraktometr Philips PW 1830, promieniowanie $CuK\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm), skaningowej mikrokalorymetrii różnicowej (kalorymetr Perkin Elmer DSC7) i skaningowej mikroskopii elektronowej (Hitachi SN3500).

WYNIKI BADAŃ

Rysunek 1 przedstawia zestaw dyfraktogramów dla mieszaniny proszków wyjściowych i po kolejnych czasach mielenia. Wraz z postępem procesu tworzenia się stopu można zaobserwować zanik linii dyfrakcyjnych kolejnych pierwiastków z najdłuższymi widocznymi liniami Ni jako głównego pierwiastka stopowego. Po 100 h procesu można zaobserwować na dyfraktogramie rozmyte halo, charakterystyczne dla struktury amorficznej. Ponieważ nie zaobserwowano przesunięcia położenia kątowych linii dyfrakcyjnych pierwiastków wyjściowych ani pojawienia się nowych linii, stwierdzić można, że amorfizacji ulega bezpośrednio mieszanina pierwiastków wyjściowych, bez tworzenia się pośrednich roztworów stałych czy faz międzymetalicznych.

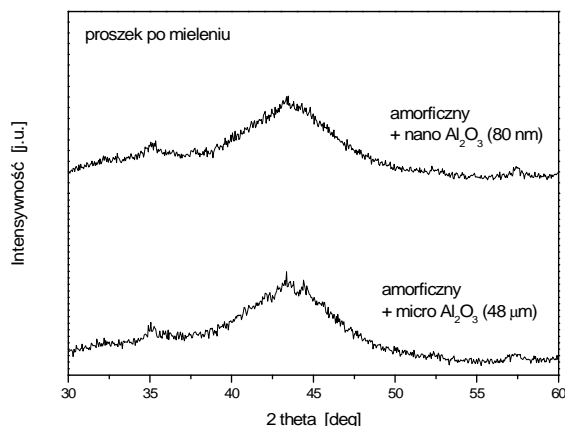


Rys. 1. Zestaw dyfraktogramów mieszaniny mielonych proszków po kolejnych czasach mielenia

Fig. 1. XRD patterns of milled powder mixture after increasing milling time

Rysunek 2 przedstawia zapisy dyfrakcyjne amorficznego proszku stopowego po 100 h mielenia z dodanym proszkiem fazy ceramicznej - mikrometrycznym i nanoprozszkiem. Widoczne, obok rozmytego halo, linie

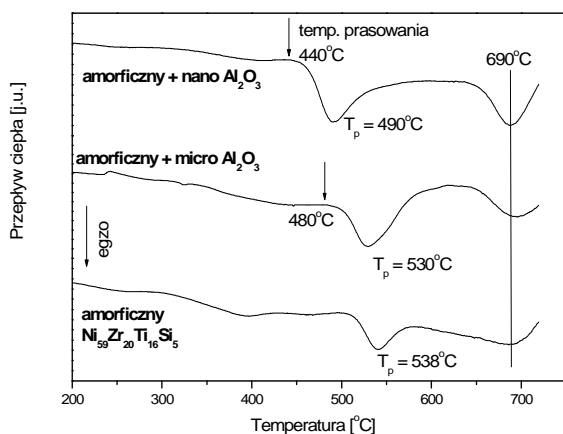
dyfrakcyjne o niewielkiej intensywności pochodzą od Al_2O_3 , przy czym nie zauważono znaczących różnic między oboma zapisami.



Rys. 2. Zapisy dyfrakcyjne amorficznego proszku stopowego z dodanym proszkiem fazy ceramicznej

Fig. 2. XRD patterns of amorphous alloyed powder mixed with ceramic powder

W celu doboru temperatury zagęszczania proszku przeprowadzono badania kalorymetryczne. Miały one na celu określenie stabilności termicznej wytworzonego stopu amorficznego, a w szczególności wyznaczenie temperatury krystalizacji. Krzywe kalorymetryczne zarejestrowane dla amorficznego proszku stopowego oraz proszku stopowego z dodanym Al_2O_3 przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Krzywe kalorymetryczne amorficznego proszku stopowego oraz z dodanym proszkiem Al_2O_3

Fig. 3. DSC curves of amorphous powder and after mixing with Al_2O_3 powder

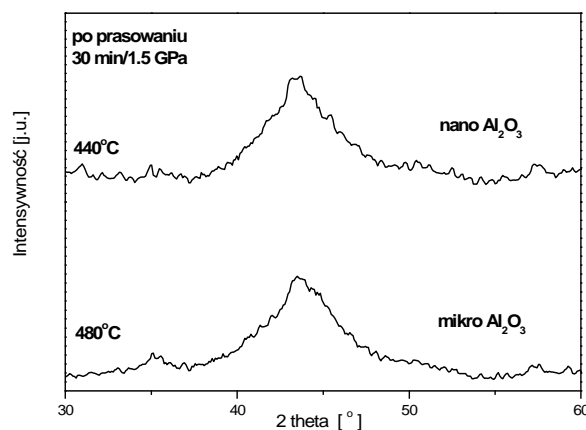
Na wszystkich trzech krzywych kalorymetrycznych widoczne są dwa egzotermiczne efekty cieplne, związane z krystalizacją stopu amorficznego. Temperatura piku T_p (temperatura maksimum szybkości reakcji) pierwszego efektu wynosi 538°C dla stopu amorficznego bez dodatku korundu i nieznacznie zmniejsza się w przypadku dodatku Al_2O_3 w postaci mikrometrycznej (530°C). Natomiast krystalizacja stopu amorficznego

z udziałem nanoproszku Al_2O_3 przebiega w znacznie niższej temperaturze ($T_p = 490^\circ\text{C}$). Z kolei obecność fazy ceramicznej nie wpływa na temperaturę drugiego efektu egzotermicznego ($T_p = 690^\circ\text{C}$).

Na podstawie badań kalorymetrycznych dobrano temperaturę procesu prasowania izostaticznego: 440°C w przypadku nanoproszku korundu i 480°C dla stopu z korundem mikrometrycznym. Obie te wartości leżą poniżej temperatury początku krystalizacji i powinny zapewnić zachowanie amorficznej osnowy w materiale po zagęszczeniu.

Nadmienić należy, że stopy amorficzne wytworzone metodą mechanicznej syntezy, w odróżnieniu od stopów uzyskanych poprzez chłodzenie ze stanu ciekłego, nie wykazują na krzywych kalorymetrycznych temperatury zeszklenia. W przypadku tych ostatnich zakres temperaturowy między temperaturą zeszklenia a temperaturą początku krystalizacji odpowiada występowaniu cieczy przechłodzonej i w tym przedziale temperatur odbywa się nadawanie końcowych kształtów wyrobom z masywnych szkieł metalicznych.

W celu sprawdzenia struktury wyprasek przeprowadzono dyfrakcyjne badania rentgenowskie, a uzyskane dyfraktogramy pokazano na rysunku 4.



Rys. 4. Dyfraktogramy próbek po prasowaniu izostaticznym

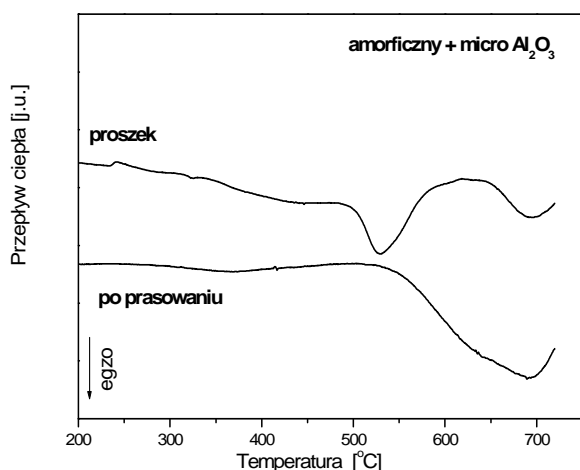
Fig. 4. XRD patterns of the samples after hot isostatic pressing

W porównaniu z zapisami dla proszku przed konsolidacją można zauważyć zmniejszenie się stopnia rozmycia amorficznego halo przejawiające się w zmniejszeniu jego szerokości połówkowej i wyostreniu linii.

W celu weryfikacji, czy mamy do czynienia już z materiałem nanokrystalicznym, przeprowadzono badania kalorymetryczne próbek po konsolidacji. Ich wyniki pokazano na rysunkach 5 i 6.

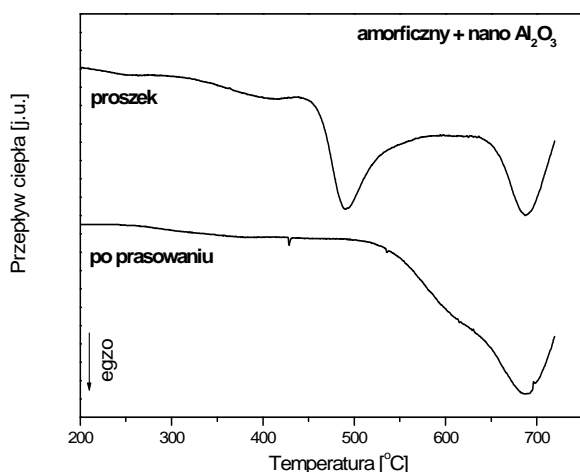
Jak można wnioskować z wyników badań DSC, zastosowane parametry procesu prasowania proszków doprowadziły do częściowej krystalizacji materiału. Zarówno w przypadku kompozytu z nanoproszkiem korundu, jak i dla proszku mikrometrycznego materiał po konsolidacji nie wykazuje na krzywych kalorymetrycznych efektu cieplnego związanego z pierwszym etapem krystalizacji. Natomiast drugi efekt egzoter-

miczny na krzywych DSC pozostaje niezmienny. Ponieważ produkt końcowy okazał się częściowo skryształizowany, nie przeprowadzono badań właściwości, np. mikrotwardości. Jak wynika z wcześniejszych badań przeprowadzonych dla taśm szkieł metalicznych o tym samym składzie [10], produktami krystalizacji są w tym przypadku fazy międzymetaliczne typu $Ni(Zr,Ti)$ i $Ni_{10}(Zr,Ti)_7$, których obecność powoduje istotny wzrost mikrotwardości w porównaniu ze stopem amorficznym. Z drugiej strony obecność tych faz nie pozwala na analizę wpływu rodzaju proszku Al_2O_3 na właściwości kompozytu.



Rys. 5. Krzywe kalorymetryczne dla amorficznego proszku z dodatkiem mikro Al_2O_3 i dla próbki po prasowaniu

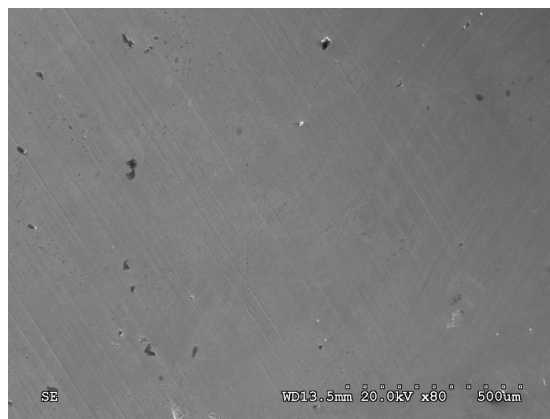
Fig. 5. DSC curves for amorphous powder containing micro Al_2O_3 and for compacted sample



Rys. 6. Krzywe kalorymetryczne dla amorficznego proszku z dodatkiem nano Al_2O_3 i dla próbki po prasowaniu

Fig. 6. DSC curves for amorphous powder containing nano Al_2O_3 and for compacted sample

W celu sprawdzenia jakości procesu konsolidacji dokonano obserwacji mikroskopowych powierzchni próbek kompozytów. Mikrografię powierzchni kompozytu z nanoproszkiem korundu przedstawia rysunek 7. Uzyskany obraz powierzchni ukazuje obecność mikroporów.



Rys. 7. Mikrografia powierzchni próbki zawierającej nanoproszek korundu po zagęszczeniu

Fig. 7. Optical micrograph of the surface of Al_2O_3 -containing sample after compaction

PODSUMOWANIE

Istotnym wnioskiem z przeprowadzonych badań jest stwierdzenie, że poddana mieleniu mieszanina proszków wyjściowych uległa amorfizacji. Podkreślić tu należy, że na ogół zakres składów ulegających amorfizacji w metodzie mechanicznej syntezy jest inny niż przy chłodzeniu ze stanu ciekłego.

Drugim niezwykle ważnym spostrzeżeniem jest to, iż dodatek proszku korundu obniża stabilność termiczną stopu amorficznego. Przejawia się to przesunięciem temperatury początku krystalizacji fazy amorficznej ku niższym wartościom. W przypadku proszku mikrometrycznego przesunięcie to jest stosunkowo niewielkie (kilka stopni), natomiast dla nanoproszku sięga $50^\circ C$. Związane jest to prawdopodobnie z ułatwionym zarodkowaniem fazy krystalicznej na nanocząstkach korundu.

Wreszcie trzecim wnioskiem jest to, że kombinacja zastosowanej w procesie prasowania temperatury i czasu okazała się nie w pełni odpowiednia z punktu widzenia zachowania amorficznej osnowy kompozytu i doprowadziła do częściowej krystalizacji fazy amorficznej. Nadmienić należy, że zastosowane ciśnienie $1,5 \text{ GPa}$ było maksymalne do osiągnięcia w stosowanym urządzeniu. Na podstawie dyfrakcyjnych badań rentgenowskich można stwierdzić, że otrzymane produkty krystalizacji wykazywały nanokrystaliczny charakter, jednakże dokładna ich charakterystyka wymaga przeprowadzenia dalszych badań (TEM).

LITERATURA

- [1] Inoue A., Bulk Amorphous Alloys, Trans Tech Publications, Zurich, 1998, 1-116.
- [2] Inoue A., Non-Equilibrium Processing of Materials, Pergamon Press, 1999, 375-414.
- [3] Kim Y.C., Kim W.T., Kim D.H., Mater. Sci. Eng. A 2004, 375-377, 127-135.

- [4] Shapaan M., Labar J., Lendvai J., Varga L.K., Mater. Sci. Eng. A 2004, 375-377, 789-793.
- [5] Shapaan M., Gubicza J., Lendvai J., Varga L.K., Mater. Sci. Eng. A 2004, 375-377, 785-788.
- [6] Yi S., Lee J.K., Kim W.T., Kim D.H., J. Non-Cryst. Sol. 2001, 291, 132-136.
- [7] Park T.G., Yi S., Kim D.H., Scripta Mater. 2000, 43, 109-114.
- [8] Lee M.H., Lee J.Y., Bae D.H., Kim W.T., Sordelet D.J., Kim D.H., Intermetallics 2004, 12, 1133-1137.
- [9] Hsieh J.T., Lin Ch.K., Chen J.S., Jeng R.R., Lin Y.L., Lee P.Y., Mater. Sci. Eng. A 2004, 375-377, 820-824.
- [10] Oleszak D, Kulik T., J. Non-Cryst. Sol. (in press).