

Jan Dutkiewicz^{1*}, Wojciech Maziarz², Lidia Lityńska-Dobrzyńska³, Łukasz Rogal⁴
Adam Kanciruk⁵, Andrea Kovačova⁶

^{1,4} Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, Poland

⁵ Instytut Mechaniki Górotworu PAN, ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków, Poland

⁶ Department of Metal Forming, Technical University, Faculty of Metallurgy, Vysokoškolská 4, 042-00 Košice, Slovakia

* Corresponding author. E-mail: nmdutkiew@imim-pan.krakow.pl

Otrzymano (Received) 12.03.2008

METALICZNE KOMPOZYTY AMORFICZNO-NANOKRYSTALICZNE

Proszek amorficzny o składzie stopu Ni₆₀Ti₂₀Zr₂₀ (% at.) uzyskano poprzez mielenie w wysokoenergetycznym młynie kulowym z proszków czystych pierwiastków. Tworzenie struktury amorficznej obserwowano już po 10 godzinach mielenia, a po 40 godzinach dyfrakcja rentgenowska wykazała obecność struktury w pełni amorficznej. Jednakże badania w transmisyjnym mikroskopie wysokorozdzielczym pozwoliły na identyfikację w fazie amorficznej nanokrystalitów faz międzymetalicznych. Prasowanie jednoosiowe na gorąco w próżni proszków amorficznych z dodatkiem 20% wag. nanokrystalicznego proszku srebra (również po mieleniu w młynach kulowych) przy temperaturze poniżej temperatury krystalizacji T_x i ciśnieniu 600 MPa pozwoliło na uzyskanie litego kompozytu. Faza amorficzna (osnowa kompozytu) posiadała wysoką mikrotwierdłość (około 1000 HV), a nanokrystaliczne srebro o połowę mniejszą. Wytrzymałość na ściskanie kompozytu wynosiła 500 MPa przy 3% odkształcenia plastycznego, czyli znacznie lepiej jak dla masywnych stopów amorficznych. Obie fazy posiadały zbliżoną wartość modułu Younga, jakkolwiek pomiary w próbie ściskania dają wartości znacznie niższe. Badania mikrostruktury kompozytów dowiodły ich małej porowatości (poniżej 1%), równomiernego rozkładu fazy srebrnej oraz niewielkiej dyfuzji niklu, tytanu i cyrkonu do srebra w szerokiej na około 100 nm strefie granicy międzyfazowej. Nie obserwowano dyfuzji w kierunku fazy amorficznej.

Słowa kluczowe: mechaniczna synteza, konsolidacja, kompozyty amorficzno-nanokrystaliczne, TEM

METALLIC AMORPHOUS NANOCRYSTALLINE COMPOSITES

Amorphous powder of composition corresponding to Ni₆₀Ti₂₀Zr₂₀ (in at. %) was obtained by ball milling in a high energy mills starting from pure elements. Formation of the amorphous structure was observed already after 10 hours of milling, while complete amorphisation occurred after 40 hours. Transmission electron microscopy allowed to identify nanocrystalline inclusions of intermetallic phases of size 2+5 nm. Uniaxial hot pressing at temperature below the crystallization T_x it is 530°C and pressure of 600 MPa, of amorphous powders and nanocrystalline silver powders allowed to obtain composite, where amorphous phase microhardness is above 1000 HV and that of nanocrystalline silver 50% smaller. The nanocrystalline silver powder was prepared also by ball milling and the resulting grain size was measured using TEM at 20+50 nm. Compression strength of the composite measure using testing Instron machine of a high stiffness is equal only to 500 MPa (it is much lower than for bulk amorphous) but at 3% of plastic strain, it is much better plasticity than for bulk amorphous materials. Both phases have similar values of Young's modulus, however compression tests of composites gave much smaller values. Microstructure studies show low porosity of composites, less than 1%, uniform distribution of the silver phase and a small diffusion of nickel, titanium and zirconium toward silver, while the opposite diffusion toward the amorphous phase was insignificant. Future investigations will be directed toward lower porosity in order to improve strength and preserving good plasticity.

Keywords: ball milling, vacuum hot pressing, metallic amorphous nanocrystalline composites, TEM

WSTĘP

W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie budzi tematyka kompozytów amorficzno-krystalicznych [1-3]. Koncepcja tego typu kompozytów jest rozwijana przez Inoue [2], który uzyskał strukturę nanokrystaliczną w odlewanych szklach masywnych poprzez częściową krystalizację. Przy wielkości cząstek nanokrystalicznych do 10 nm o strukturze roztworu na osnowie

Zr₂Cu własności mechaniczne ulegają zasadniczej poprawie. Autor uzyskał wytrzymałość powyżej 3000 MPa, a także dość duże odkształcenie plastyczne takich tworzyw, przy obecności cząstek nanokrystalicznych, w porównaniu do wytrzymałości poniżej 2000 MPa przy całkowitym braku plastyczności dla szkielet bez wydzielen. Nanocząstki krystaliczne autor

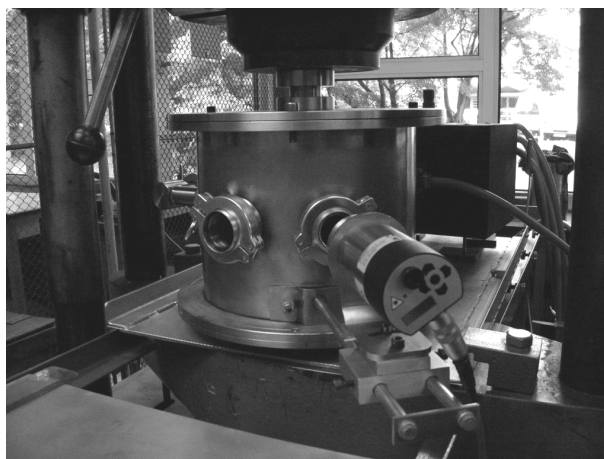
uzyskał również poprzez kontrolę szybkości chłodzenia i modyfikację składu stopu. Otrzymane w ten sposób tworzywa badane na przykładzie stopów ZrAlCuNiNb posiadają wyższą plastyczność i wytrzymałość niż szkła masywne [2]. W pracy [3] uzyskano kompozyt krystaliczno-nanokrystaliczny na osnowie stopu nanokrystalicznego TiCuNiSnTa, który miał lepsze własności mechaniczne niż stop o zbliżonym składzie chemicznym o strukturze amorficznej. Stosując odpowiednie szybkości chłodzenia, autorzy uzyskali mieszaninę faz nanokrystalicznej i krystalicznej o strukturze A2, który nazwali kompozytem z uwagi na uzyskane właściwości łączące dobrą plastyczność fazy A2 i wysoką wytrzymałość fazy nanokrystalicznej na osnowie związków międzymetalicznych. Uzyskana wytrzymałość powyżej 1700 MPa przy plastyczności około 30% wskazuje na metodę poprawy plastyczności tworzyw kruchych, do jakich należą masywne szkła metaliczne. Badanie własne kompozytów będących mieszaniną faz amorficznej i nanokrystalicznej, uzyskanych poprzez prasowanie na gorąco dwóch rodzajów proszków, podobnie jak w pracy [4] pozwala na uzyskanie lepszej plastyczności przy stosowaniu proszków niereagujących, jednakże w przypadku stosowania nanokrystalicznego proszku żelaza posiadał on silną tendencję do tworzenia szerokiej (kilkadziesiąt nm) warstwy przejściowej [1]. Uzyskane kompozyty posiadały nadal niską granicę plastyczność podobnie jak prasowane szkła.

Amorfizacja poprzez mielenie w młynach kulowych lub inaczej poprzez mechaniczną syntezę [1, 5, 6] stanowi alternatywę dla uzyskania metali amorficznych drogą szybkiego chłodzenia [7-9]. Większość szkieł uzyskiwana jest metodą szybkiego chłodzenia z cieczy [7-9], a część z nich posiada szeroki zakres temperatury przechłodzonego szkła [1-9] (supercooled liquid region), rozumiany jako $\Delta T = T_x - T_g$, gdzie T_g jest temperaturą przemiany w stan szklisty, a T_x temperaturą krystalizacji. Większa wartość ΔT oznacza większą stabilność przechłodzonego szkła i w konsekwencji stopy takie są łatwe do uzyskania w stanie amorficznym, czyli przy niskiej szybkości chłodzenia od 1,5 do 100 Ks⁻¹. Mechaniczna synteza pozwala, jak wspomniano wcześniej, uzyskać stopy na osnowie niklu poprzez kilkugodzinne mielenie w młynach kulowych. Konsolidacji poddawano początkowo stopy na osnowie cyrkonu ZrCuAl oraz ZrCuNiTi, także z dodatkami innych pierwiastków [10, 11]. W niniejszej pracy wykonano kompozyty amorficzno-nanokrystaliczne z amorficznych stopów na osnowie niklu z dodatkami nanokrystalicznego srebra w celu uzyskania lepszej plastyczności niż dla materiałów amorficznych.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Kompozyty uzyskano poprzez prasowanie na gorąco w próżni proszków amorficznych otrzymanych poprzez mielenie w wysokoenergetycznym planetarnym młynie kulowym Fritsch Pulverisette 5. Jako proszek amorficz-

ny zastosowano stop Ni60Zr20Ti20 (w % at.) mielony przez 40 godzin. Jako dodatek do proszku amorficznego stosowano proszek nanokrystalicznego srebra również po mieleniu w młynie kulowym. Strukturę proszków badano dyfrakcją rentgenowską przy użyciu dyfraktometru Philips PW1840 na lampie CoK α = 1,78896, analityczną transmisyjną mikroskopią elektronową i wysokorozdzielczą, stosując transmisyjny mikroskop elektronowy FEI Technai G2F20-Twin. Własności mechaniczne badano z użyciem maszyny wytrzymałościowej o dużej sztywności z elektronicznym pomiarem odkształcenia do małych próbek oraz mikrotwardościomierza CSM z zastosowaniem metody Oliviera i Pharra do pomiaru modułu Younga i twardości kompozytów. Proszki prasowano w urządzeniu własnej konstrukcji (rys. 1) w temperaturze 460°C, która zawierała się pomiędzy temperaturą krystalizacji a przemianą w stan szklisty, przy ciśnieniu 600 MPa i w próżni 2x10⁻² Torr.



Rys. 1. Własnej konstrukcji urządzenie do prasowania w próżni w wysokiej temperaturze

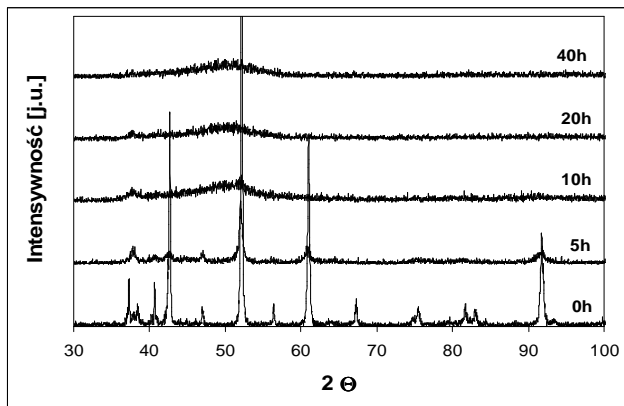
Fig. 1. Equipment for the vacuum hot pressing constructed in IMIPAN

WYNIKI BADAŃ

Rysunek 2 przedstawia zestaw dyfraktogramów rentgenowskich wykonanych po różnych czasach mielenia stopu Ni60Ti20Zr20. Widoczne jest, że już po 10 godzinach mielenia refleksy od faz wyjściowych znikają i tworzy się faza amorficzna, która po 40 godzinach mielenia daje jedynie szerokie maksimum charakterystyczne dla fazy amorficznej. Rysunek 3 przedstawia obraz wysokorozdzielczy struktury proszku stopu Ni60Ti20Zr20 mielonego przez 40 godzin.

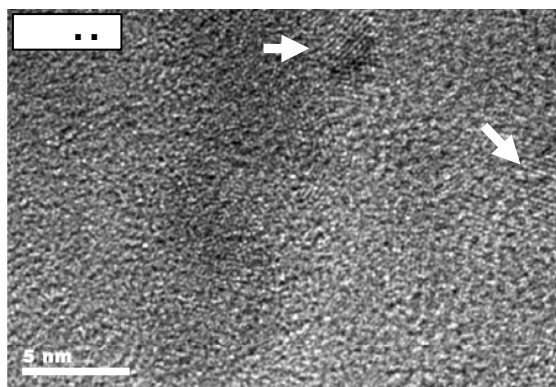
Widoczne jest, że pomimo tego, iż dyfrakcja rentgenowska (rys. 2) wykazuje całkowitą amorfizację stopu, na obrazie wysokorozdzielczym struktury widać obecność nanokrystalitów o wielkości kilku nanometrów, oznaczonych strzałkami. Z uwagi na ich małe rozmiary występuje silne poszerzenie pików na dyfrakcji rentgenowskiej, które nie są rozróżnialne na tle rozmytego

maksimum pochodzącego od fazy amorficznej. Próby identyfikacji tych nanokrystalitów na podstawie kątów i odległości pomiędzy płaszczyznami pozwoliły na identyfikację fazy NiZr_2 , jakkolwiek z uwagi na dokładność wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowych może to być faza przejściowa.



Rys. 2. Zestaw dyfraktogramów rentgenowskich wykonanych ze stopu $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ po różnych czasach mielenia

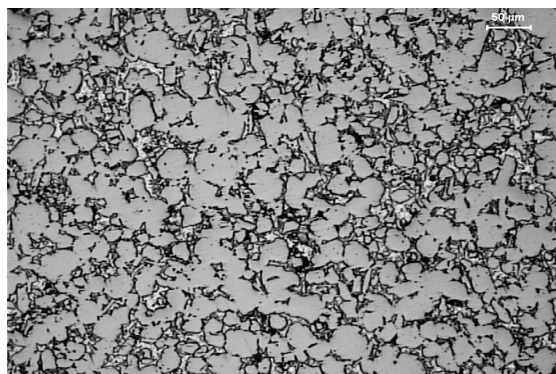
Fig. 2. Set of X-ray diffraction patterns of $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ after different milling times



Rys. 3. Obraz wysokorozdzielczy struktury proszku $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ mielonego 40 godzin

Fig. 3. High resolution electron micrograph of $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ powder milled 40 hours

Rysunek 4 przedstawia obraz z mikroskopu świetlnego mikrostruktury prasowanego kompozytu wykonanego poprzez prasowanie na gorąco proszku amorficznego ze stopu $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ z dodatkiem 20% wag. nanokrystalicznego srebra. Widoczne jest równomierne rozłożenie cząstek srebra i niska porowatość, oceniona na 1% na podstawie analizy ilościowej ciemnych miejsc identyfikowanych jako pory, szczególnie na próbkach nietrawionych. Rysunek 5 przedstawia wykres zależności siły normalnej do powierzchni próbki w funkcji głębokości penetracji węgelnika dla pomiaru mikroczystości kompozytu. Z przebiegu krzywych odczytano metodą Oliviera i Pharra moduły sprężystości obu faz.

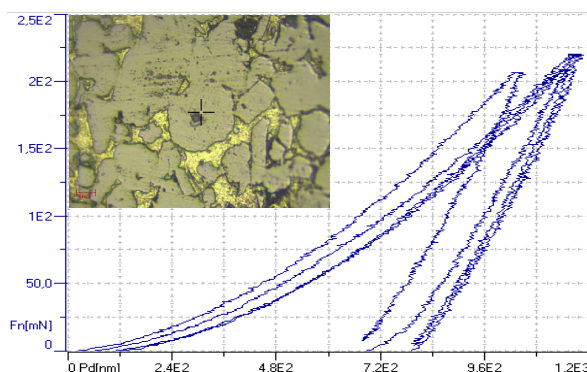


Rys. 4. Obraz z mikroskopu świetlnego mikrostruktury prasowanego na gorąco kompozytu amorficzno-nanokrystalicznego ($\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ z dodatkiem 20% wag. nanokrystalicznego srebra)

Fig. 4. Optical micrograph of hot pressed $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ + 20 wt. % Ag composite

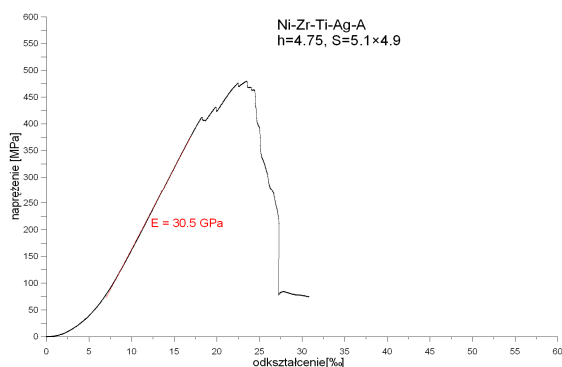
Średnia mikroczystość fazy amorficznej wyniosła około 1075 HV, a moduł Younga około 136 GPa; natomiast średnia mikroczystość nanokrystalicznego srebra wyniosła około 546 HV, a moduł Younga około 165 GPa. Mikroczystość fazy srebrnej jest dość wysoka z uwagi na jej strukturę nanokrystaliczną o wielkości krystalitów w zakresie od 100 do 200 nm.

Rysunek 6 przedstawia wyniki badania wytrzymałości kompozytu 80% amorficznego $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ w próbie ściskania. Widać, że próbka osiąga wytrzymałość około 500 MPa, moduł Younga kompozytu około 30 GPa, przy odkształceniu plastycznym 3%. O ile odkształcenie plastyczne uległo znacznej poprawie w stosunku do fazy amorficznej, o tyle wytrzymałość jest zbyt niska nie tylko w stosunku do zwykle osiąganego dla materiałów amorficznych, ale co również wynika z porównania mikroczystości obu faz. Jedynym wytłumaczeniem jest pewna porowatość uzyskanych wyrobów i należy dążyć do jej dalszej minimalizacji dla dalszego wzrostu wytrzymałości.



Rys. 5. Wyniki badań mikroczystości kompozytu $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ + 20% wag. Ag, w rogu zamieszczona mikrostruktura próbki oraz wykresy zależności siły normalnej (F_n) w mN od głębokości penetracji węgelnika

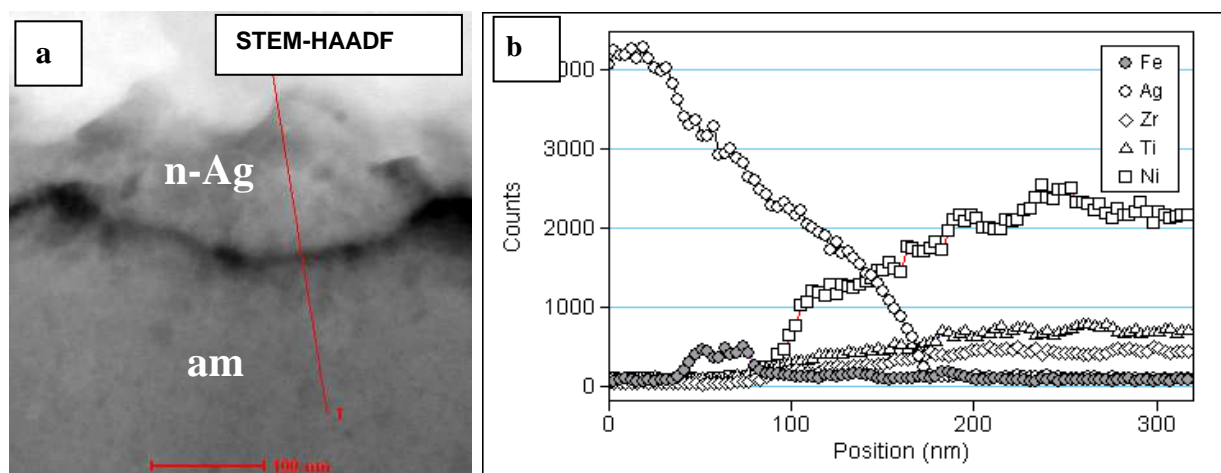
Fig. 5. Results of microhardness test of $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ + 20 wt. % Ag composite and corresponding microstructure insert



Rys. 6. Krzywa ściskania kompozytu Ni₆₀Ti₂₀Zr₂₀ + 20% wag. Ag prasowanego na gorąco w próżni

Fig. 6. Compression test curve of Ni₆₀Ti₂₀Zr₂₀ + 20 wt. % Ag composite after vacuum hot pressing

Rysunek 7 przedstawia transmisyjną mikrostrukturę skaningową wykonaną metodą HAADF (High Angle Annular Dark Field) przedstawiającą granicę rozdziła pomiędzy fazą srebrną i amorficzną oraz, zmianę składu



Rys. 7 (a) Mikrostruktura STEM granicy pomiędzy fazą amorficzną i nanokrystalicznym srebrem; (b) zmiana składu chemicznego poprzez granicę międzyfazową wzdłuż linii 1 na rys. 7a

Fig. 7 (a) STEM microstructure of phase boundary between amorphous and nanocrystalline Ag; (b) concentration profile across a phase boundary marked at Fig. 7a

WNIOSKI

1. Mielenie w młynie kulowym proszków stopu Ni₆₀Ti₂₀Zr₂₀, poczynając od czystych pierwiastków, pozwala na uzyskanie struktury amorficznej już po 10 godzinach mielenia, a po 40 godzinach dyfrakcja rentgenowska wykazuje jedynie fazę amorficzną. Transmisyjna mikroskopia wysokorozdzielcza pozwala na identyfikację w mielonych proszkach nanokrystalitów faz międzymetalicznych.
2. Prasowanie na gorąco w próżni uzyskanych przez mielenie proszków amorficznych i 20% proszku nanokrystalicznego srebra pozwala na uzyskanie kompozytu, w którym faza amorficzna posiada wysoką mikrotwardość (około 1000 HV), a srebro nanokrystaliczne o połowę mniej. Obie fazy osiągają zbliżo-

chemicznego wzdłuż linii 1 zaznaczonej na rysunku 7a. Mikrostruktura przedstawia brak różnic kontrastu w górnej części, gdzie występuje nanokrystaliczna faza srebrna; zauważyć można jedynie słaby kontrast od nanokrystalitów o wielkości około 100 nm. W niższej partii odpowiadającej fazie amorficznej widoczne są nieco ciemniejsze miejsca o wielkości do kilkunastu nm odpowiadające nanokrystalitom. Jak wynika z liniowej zmiany składu chemicznego, przy granicy międzyfazowej w odległości do 100 nm rozpuszcza się znaczna ilość niklu w fazie nanokrystalicznej, co jest nieco zaskakujące z uwagi na całkowity brak rozpuszczalności srebra w niklu. Ponadto w srebrze w obszarze przygranicznym rozpuszcza się nieco tytanu i cyrkonu. Natomiast nie obserwuje się dyfuzji srebra do fazy amorficznej. Porównując charakter granicy międzyfazowej pomiędzy nanokrystalicznym żelazem a fazą amorficzną [1], obserwowano tam znacznie szerszą strefę dyfuzyjną nawet z obecnością faz międzymetalicznych zawierających żelazo. Zatem dobór materiałów w niniejszej pracy można uznać za właściwy, lecz w celu poprawy własności mechanicznych należałoby jeszcze zmniejszyć porowatość.

3. Badania mikrostruktury kompozytów dowodzą małej porowatości - poniżej 1%, równomiernego rozkładu fazy srebrnej oraz niewielkiej dyfuzji niklu, tytanu i cyrkonu do srebra w szerokiej na około 100 nm strefie granicy międzyfazowej. Nie obserwuje się dyfuzji w stronę fazy amorficznej.

Podziękowanie

Niniejsza praca powstała dzięki finansowaniu z Projektu Europejskiego **Bulk amorphous composites** Nr **MCRTN-CT-2003-504692** i Ministerstwa Nauki Nr **62/E-88/SPB/6PRUE/DIE420/2004-2007**.

LITERATURA

- [1] Dutkiewicz J., Maziarz W., Lityńska L., Czeppe T., Kuśnierz J., Kočiško R., Molnarova M., Hot densification of ZrCuNiTiNb amorphous plus nanocrystalline iron composites from ball milled powders ISMANAM, Corfu, 2007, wydane do druku w *J. Less Common Metals*.
- [2] Inoue A., Mechanical properties of Zr-based bulk glassy alloys containing nanoscale compound particles, *Intermetallics* 2000, 8, 455-468.
- [3] He G., Loser W., Eckert J., In situ formed Ti-Cu-Ni-Sn-Ta nanostructure-dendrite composite with large plasticity, *Acta Materialia* 2003, 51, 5223-5234.
- [4] Taek-Soo Kim, Jae-Young Ryu, Jin-Kyu Lee, Jung-Chan Bae, Synthesis of Cu-base/Ni-base amorphous powder composites, *Materials Science and Engineering* 2007 A, 449-451, 804-808.
- [5] Hu Ch.J., Lee P.Y., Formation of Cu-Zr-Ni amorphous powders with significant supercooled liquid region by mechanical alloying technique, *Materials Chemistry and Physics* 2002, 74, 13-18.
- [6] Lee P.Y., Lin Ch.K., Jeng I.K., Wang, Chen G.S., Characterization of Ni₅₇Zr₂₀Ti₁₈Al₅ amorphous powder obtained by mechanical alloying, *Materials Chemistry and Physics* 2004, 84, 358-362.
- [7] Dutkiewicz J., Massalski T.B., Search for Metallic Glasses in the Ag-Cu-Ge, Ag-Cu-Sb and Ag-Cu-Sb-Ge Systems, *Metallurgical Transactions* 1981, 12A, 773-778.
- [8] Park T.G., Yi S., Kim D.H., Development of new Ni-based amorphous alloys containing no metalloid that have large undercooled liquid regions, *Scripta Mater.* 2000, 43, 109-114.
- [9] Banerjee S., Savalia R.T., Dey G.K., Glass formation and crystallisation in rapidly solidified zirconium alloys, *Materials Science and Engineering* 2001, A304-306, 26-33.
- [10] Dutkiewicz J., Jaworska L., Maziarz W., Czeppe T., Lejkowska M., Kubíček M., Pastrňák M., Consolidation of amorphous ball milled Zr-Cu-Al and Zr-Ni-Ti-Cu powders, *Journal of Alloys and Compounds* 2007, 434-435, 333-335.
- [11] Dutkiewicz J., Kubicek M., Pastrnak M., Maziarz W., Lejkowska M., Czeppe T., Morgiel J., Structure Studies of Ball Milled ZrCuAl, NiTiZrCu and Melt Spun ZrNiTiCuAl Alloys Conference on Electron Microscopy, *J. Microscopy* 2006, 223, 268-271.
- [12] Oliver W.C., Pharr G.M., *J. Mater. Res.* 1992, 7, 1564.