

Tomasz Durejko*, Stanisław Lipiński

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Katedra Zaawansowanych Materiałów i Technologii, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa Poland

* Corresponding author. E-mail: tdurejko@wat.edu.pl

Otrzymano (Received) 11.02.2009

WYTWARZANIE KOMPOZYTOWYCH MATERIAŁÓW GRADIENTOWYCH NA OSNOWIE FAZ Z UKŁADU Fe-Al

Przedstawiono wyniki prób wytwarzania kompozytowych materiałów gradientowych Fe-Al metodą metalurgii proszków z ciągłą i dyskretną zmianą składu granulometrycznego i chemicznego. Efekty gradientowe uzyskano, stosując dwie metody komponowania wsadu - metodę ultradźwiękową i zasypywanie warstwowe. Wypełnianie objętości matrycy (zasypywanie warstwowe) zrealizowano, wykorzystując sterowany numerycznie ploter 3D z głowicą zasypową własnej konstrukcji, umożliwiającą płynną zmianę udziału składników w mieszaninie proszkowej. Po wypełnieniu matrycy wsad proszkowy prasowano jednoosiowo na zimno, a następnie spiekano w temperaturze 620°C w atmosferze powietrza i czasie 1 h. Efekty przeprowadzonych prób analizowano poprzez obserwację zglądów metalograficznych spieków oraz analizę składu chemicznego.

W przypadku metody ultradźwiękowej zaobserwowano jedynie lokalne efekty gradientowe. Umożliwia to stosowanie tej metody dla warstwowo posegregowanego wsadu proszkowego pod względem wielkości cząstek w celu wymieszania ich na granicach warstw o różnej granulacji. Skanowanie objętości matrycy umożliwiło natomiast uzyskanie gradientu składu chemicznego w całej objętości wypraski. W zależności od sposobu podawania proszków żelaza i aluminium z zasobników głowicy zasypowej otrzymano ciągle lub dyskretny efekt gradientowy. Dodatkowo dla gradientów o dyskretnie zmieniającym się składzie chemicznym określono grubość zasypywanej warstwy w zależności od szybkości przemieszczania głowicy zasypowej w płaszczyźnie roboczej XY. Po wstępnej obróbce cieplnej uzyskanych wyprasek stwierdzono, że efekt gradientu składu został zachowany. W strukturze spieków odnotowano występowanie obszarów czystego żelaza, wysokoaluminiumowych faz międzymetalicznych oraz dyspersyjnych tlenków Al_2O_3 , stanowiących fazę umacniającą.

Słowa kluczowe: metalurgia proszków, fazy międzymetaliczne Fe-Al, kompozytowe materiały gradientowe Fe-Al

FABRICATION OF COMPOSITE GRADED MATERIALS BASED ON Fe-Al PHASES

According to data published in subject literature, we have concluded that, application of Fe-Al intermetallic phases in graded system could be an interesting and innovative solution. Actually, only Fe_3Al and $FeAl$ phases have found some application, due to their excellent corrosion resistance and high-temperature structural stability. Other phases - Fe_2Al_5 and $FeAl_2$, with high aluminium content, are extremely brittle and can't be widely used. In spite of this, it's supposed that application of that phases in graded systems improve their properties, because proper arrangement of hard high-aluminium phases could increase abrasive resistance of entire material. Results of our previous research indicate that both mechanical strength and structural stability of Fe-Al intermetallic phases are higher comparing to conventional materials and some superalloys. Proposed graded systems should fulfil requirements for high-temperature material.

Manufacturing of Fe-Al continuous and non-continuous (chemical composition and particle size of powders) composite graded materials was presented in this paper. The gradient effect was obtained by two methods - ultrasonic and layered filling of matrix. The layered filling was fabricated by using numerical controllable head charge (own construction). The used device made possible fabrication of chemical continuous Fe-Al graded material. After matrix filling process the powders mixture was cold pressed and presintered at 620°C. The structure of obtained samples was examined by microscopy observation and chemical analysis. It was stated that ultrasonic method made possible only local gradient effect. This method can be used for early segregated (particles size) powder charge in order to powder particles mixed on boundary between layers. The matrix filling method made possible gradient effect in all compact volume. Depending on delivery of powders from charge head feeder was obtained continuous or non-continuous gradient effect. Additionally for non-continuous graded material was determined thickness of powder layer vs. charge head feed in XY working plane. It was taken that after preliminary heat treatment of compacts gradient effect remained. There are iron and high aluminium intermetallic phases with dispersion Al_2O_3 oxide distributed along grain boundaries observed.

Keywords: powder metallurgy, Fe-Al intermetallic phases, Fe-Al composite graded materials

WSTĘP

Obecnie w technice kładzie się nacisk na wielofunkcyjne, nowoczesne i ergonomiczne konstrukcje. Wy-

maga to od projektantów użycia nowych, zaawansowanych materiałów, które sprostać ekstremalnym warun-

kom eksploatacji [1]. Coraz częściej sięga się więc po niekonwencjonalne rozwiązania zarówno w obszarze konstrukcyjnym, jak i materiałowym. Jednym z perspektywicznych rozwiązań materiałowych są tzw. struktury gradientowe (FGM - Functionally Graded Materials). Jest to nowa grupa tworzyw, w których, wzdłuż co najmniej jednego określonego kierunku, uzyskano w sposób celowy zmianę właściwości fizyko mechanicznych [2, 3]. Specyficzne uwarunkowania, takie jak brak regularnie uformowanych granic ziarn lub powierzchni międzyfazowych pomiędzy różnorodnymi obszarami, jak to ma miejsce w konwencjonalnych materiałach kompozytowych, powodują, że materiały gradientowe są zdolne do redukcji koncentracji naprężeń cieplnych i mechanicznych w wielu wyrobach do zastosowań specjalnych. Pomimo wielu lat badań materiałów gradientowych istnieje szereg problemów technologicznych i badawczych tych specyficznych tworzyw. Ogranicza to znacznie ich możliwości aplikacyjne [4]. Wyjściem z tej sytuacji wydaje się zastosowanie technik wytwarzania bazujących na metalurgii proszków. Metody tego typu dają praktycznie nieograniczone ilości kombinacji materiałowych, są tanie, a uzyskany element może być stosowany w układzie konstrukcyjnym bez obróbki wykańczającej [5].

Analizując przedmiotową literaturę, stwierdzono, że interesującym i nowatorskim rozwiązaniem pod względem materiałowym byłoby zastosowanie w tworzywach gradientowych faz z układu Fe-Al. Proponowane układy gradientowe powinny spełniać wymagania stawiane materiałom żaroodpornym i żarowytrzymałym. Z przedmiotowej literatury i dotychczasowych badań własnych [9] wynika, że zarówno wytrzymałość, jak i stabilność strukturalna materiałów na osnowie faz Fe-Al jest wyższa niż dla materiałów konwencjonalnych i niektórych nadstopów (występujące na granicach ziaren dyspersyjne tlenki Al_2O_3 dodatkowo poprawią odporność na działanie wysokiej temperatury) [6, 7]. Z układu równowagi Fe-Al jedynie fazy międzymetaliczne FeAl i Fe_3Al mogą stanowić osnowę tworzyw konstrukcyjnych. Przypuszcza się jednak, że jest możliwe wykorzystanie innych faz obecnie uważanych za szkodliwe, takich jak Fe_2Al_5 czy $FeAl_2$, np. jako stref o podwyższonej odporności na zużycie i korozję [8].

W pracy przedstawiono wyniki wstępnych prób, które miały na celu uzyskanie metodą metalurgii proszków kompozytowych struktur gradientowych otrzymanych z proszku żelaza i aluminium z użyciem różnorodnych technik wytwarzania.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Koncepcję wytwarzania struktur gradientowych Fe-Al opracowano w oparciu o metalurgię proszków. Jako wsad wykorzystano reaktywną mieszaninę czystych technicznych proszków żelaza (99,7%) i aluminium (99,9%) firmy ABCR GmbH Co. KG w proporcji 60 do 40% at. Proszki frakcjonowano metodą sitową (sita

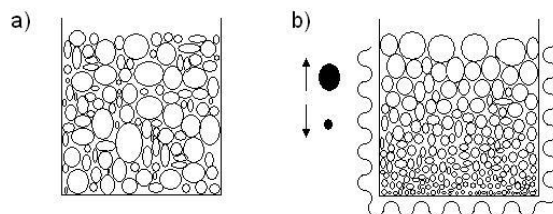
o rozmiarze $38\div 80\ \mu\text{m}$) na wstrząsarce wibracyjnej firmy FRITSCH [9].

Kontrolowaną segregację proszków (pod względem granulometrycznym i chemicznym) przeprowadzono w dwóch wariantach. W pierwszym wariantcie objętościowy efekt gradientowy miał być uzyskany poprzez segregację granulometryczną cząstek proszku poprzez fale ultradźwiękowe o częstotliwości 42 kHz, drugi natomiast opierał się na przyrostowym wypełnianiu objętości matrycy mieszaniną proszkową o zmieniającym się (w sposób ciągły lub dyskretny) składzie chemicznym.

Przygotowany wsad proszkowy poddano konsolidacji metodą prasowania jednoosiowego na zimno a następnie spiekaniu w temperaturze 620°C w atmosferze powietrza i czasie 1 h. Uzyskane wypraski i spieki cięto prostopadłe do kierunku prasowania. Przygotowane próbki inkludowano w termoutwardzalnej żywicy przewodzącej, szlifowano mechanicznie na szlifierko-polerce STRUERS PLANOPOL 3 i polerowano na dyskach polerskich z użyciem zawiesiny diamentowej. Badania metalograficzne i liniową analizę chemiczną przeprowadzono, wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy Philips XL30/LaB₆. Określono skład fazowy wyprasek po spiekaniu, wykorzystując dyfrakcję rentgenowską.

ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

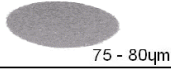
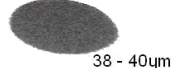


Proszek poddany działaniu fali ultradźwiękowej segreguje się co do wielkości cząstek - cząstki drobne przemieszczają się na dno naczynia, zaś cząstki o większych rozmiarach ku górze (rys. 1). Aby przeanalizować segregację wielkości cząstek na skutek działania fal ultradźwiękowych, konieczne było oznaczenie poszczególnych frakcji wymiarowych, np. poprzez barwienie. Ze względu na niewielkie rozmiary cząstek metoda barwienia musiała być na tyle subtelna, aby jak najmniej wpływała na zmianę właściwości proszku, co eliminowało z kolei klasyczne metody, np. pokrywanie barwnikiem.



Rys. 1. Mieszanina proszków o różnej granulacji: a) jednorodna, zasypiana swobodnie, b) po segregacji metodą ultradźwiękową
Fig. 1. Mixture of various size particle powders: a) homogeneous, simple filled up, b) after segregation by ultrasonic method

Jako materiału do badań użyto proszku żelaza w kilku przedziałach granulometrycznych z zakresu $38\div 80\ \mu\text{m}$. Barwienie przeprowadzono przez wygrzewanie luźno zasypanego proszku w piecu oporowym w atmosferze powietrza, różnorodne odcienie uzyskiwano w zależności od temperatury i czasu wygrzewa-

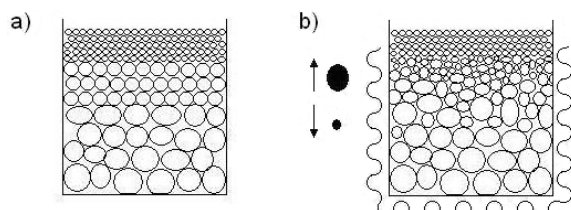
nia, oznaczając w ten sposób poszczególne frakcje wymiarowe (rys. 2).

Temp. [°C]	Czas [min]	Kolor	Zabarwiony proszek
430	1	żółty	 75 - 80µm
440	2	fioletowy	 38 - 40µm
440	4	niebiesko - szary	 53 - 75µm
450	1	brązowy	 40 - 53µm

Rys. 2. Barwa poszczególnych frakcji wymiarowych proszku

Fig. 2. Colours of powder dimensional fractions

Segregację cząstek proszku z użyciem ultradźwięków przeprowadzono w dwóch wariantach. Pierwszy wariant polegał na wyodrębnieniu z jednorodnej mieszaniny proszkowej o zróżnicowanej granulacji kilku warstw o różnej wielkości cząstek proszku (rys. 1). W drugim wariantcie drgania ultradźwiękowe miały doprowadzić do płynnego przejścia pomiędzy zasypnymi warstwami proszku o różnej granulacji (rys. 3).



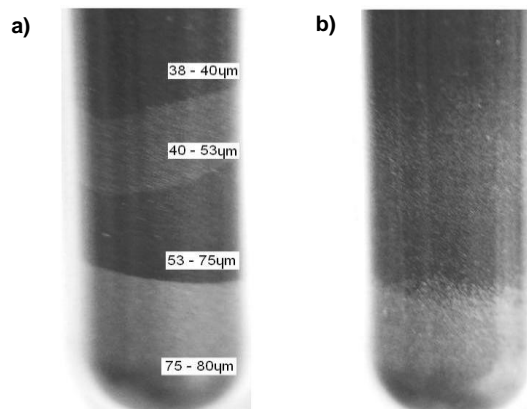
Rys. 3. Warstwowo zasypane proszki o różnej granulacji: a) przed wstrząśnięciem, b) po wstrząśnięciu

Fig. 3. Laminarily filled up various size particle powders: a) before shaking, b) after shaking

W przypadku jednorodnej mieszaniny (rys. 1) efekty segregacji miały jedynie charakter lokalny. Dla warstwowo zasypanych frakcji (rys. 3) zaobserwowano „rozmycie” na granicach rozdziału, co dało płynne przejście między poszczególnymi warstwami o różnej granulacji (rys. 4).

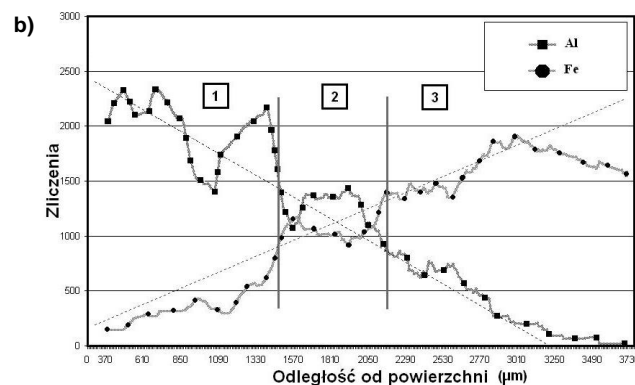
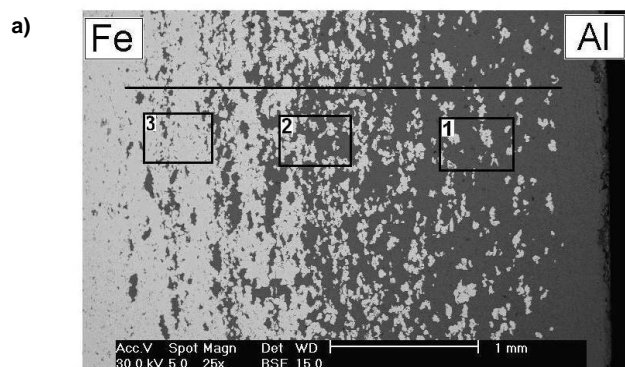
W metodzie przyrostowej ciągłą zmianę składu chemicznego (rys. 5a) uzyskano przez płynną regulację wydatku proszków podczas warstwowego układania wsadu [9]. Mieszanina o dyskretnie zmieniającym się składzie chemicznym (rys. 6a) była wytworzona przez regulację wydatku proszku w poszczególnych warstwach lub zmianę prędkości posuwu głowicy, co przełożyło się na grubość układanych warstw.

W celu optymalizacji procesu określono zależność pomiędzy grubością warstwy (dla proszków żelaza i aluminium) i posuwem, z jakim przemieszczała się głowica zasypowa (rys. 6b).



Rys. 4. Zabarwione proszki żelaza o różnej granulacji: a) przed wstrząśnięciem, b) po wstrząśnięciu

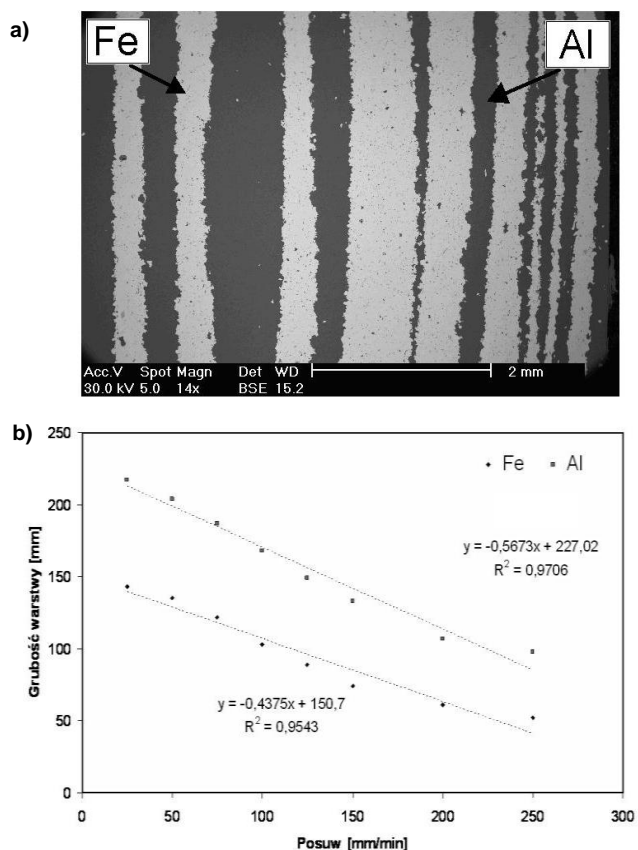
Fig. 4. Coloured various size particle iron powders: a) before shaking, b) after shaking



Rys. 5. Ciągły gradient składu chemicznego: a) mikrostruktura wypraski prasowanej na zimno, b) liniowa analiza składu chemicznego

Fig. 5. Continuous of chemical contain graded: a) microstructure of compact after cold pressing, b) linear chemical analysis

Pomimo stałej prędkości posuwu głowicy dla obu proszków grubość uzyskanych warstw aluminium jest wyższa niż warstw żelaza o około 50 µm (rys. 6b). Jest to spowodowane różnym kształtem cząstek żelaza i aluminium, ma to wpływ na dozowanie proszku i końcową grubość warstwy po zagęszczeniu. Analiza mikroskopowa użytych proszków wykazała, że powierzchnia cząstek żelaza jest znacznie bardziej rozwinęta niż cząstek aluminium, co uzasadnia uzyskane rozbieżności [9, 10].

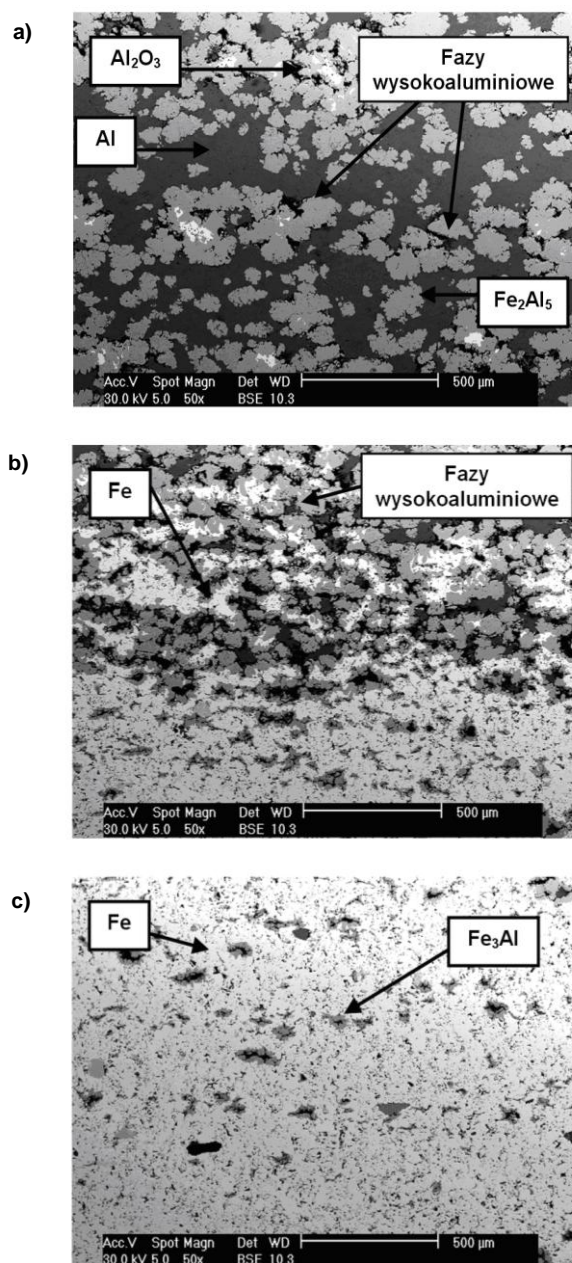


Rys. 6. Dyskretny gradient Fe-Al: a) mikrostruktura wypraski konsolidowanej na zimno, b) zależność grubość warstwy w funkcji prędkości posuwu

Fig. 6. Fe-Al non-continuous graded material: a) microstructure of compact after cold pressing, b) layer thickness versus head feed

Po spiekaniu wstępny zaobserwowano występowanie w strukturze wyprasek wysokoalumiiniowych faz międzymetalicznych Fe_2Al_5 i $FeAl_2$, obszarów czystego aluminium i żelaza oraz dyspersyjnych tlenków Al_2O_3 występujących na granicach ziaren osnowy (rys. 7). Efekt gradientowy składu chemicznego został zachowany, co potwierdziły obserwacje złądów metalograficznych oraz przeprowadzona analiza składu chemicznego EDS.

W spiekany materiał o ciągłym gradiencie składu chemicznego wyróżnić można trzy obszary bez wyraźnej granicy rozdziału. Pierwszy z większościowym udziałem aluminium (rys. 7a), drugi o równej proporcji składników (rys. 7b), trzeci o większościowym udziale żelaza (rys. 7c). We wszystkich trzech obszarach powstały równomiernie rozmieszczone, wysokoalumiiniowe fazy międzymetaliczne Fe_2Al_5 i $FeAl_2$, o zmniejszającym się udziale procentowym w poszczególnych strefach. Oczekuje się, że dalsza obróbka cieplna doprowadzi do powstania fazy $FeAl$, a twarde i odporne na ścieranie fazy wysokoalumiiniowe pozostałe w strefie pierwszej podwyższą odporność na zużycie ścierne. Temperatura dalszej obróbki cieplnej nie powinna przekroczyć $1100^\circ C$, ponieważ w wyższych temperaturach zanikają fazy wysokoalumiiniowe, które mają za zadanie podwyższyć odporność na zużycie i korozję [10].



Rys. 7. Mikrostruktura obszarów charakterystycznych materiału gradientowego Fe-Al po spiekaniu w temperaturze $620^\circ C$: a) strefa 1, zwiększony udział aluminium, b) strefa 2, równowagowy udział składników, c) strefa 3, zwiększony udział żelaza

Fig. 7. Microstructure of Fe-Al graded material zones after sintering at $620^\circ C$: a) zone 1, increase aluminium participation, b) zone 2, components equilibrium, c) zone 3, increase iron participation

WNIOSKI

- Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że:
1. Podstawową wadą metody ultradźwiękowej jest brak możliwości uzyskania równomiernego rozkładu proszku, na co istotny wpływ ma kształt i rodzaj użytej matrycy (propagacja drgań na ściankach matrycy powoduje mieszanie w całej objętości proszku, co zaburza segregację). Znaczna różnica gęstości żelaza i aluminium, odpowiednio $7,87$ i $2,69$ g/cm^3 ,

utrudnia uzyskanie struktur z gradientem składu chemicznego w materiałach Fe-Al.

2. W przypadku warstwowo zasypanych frakcji proszku o różnej granulacji metodą ultradźwiękową występuje „rozmycie” granic rozdziału i tym samym płynne przejście między poszczególnymi warstwami proszku.
3. Wypełnianie objętości matrycy za pomocą zaprojektowanej, sterowanej numerycznie głowicy zasypowej umożliwia w pełni kontrolowane „układanie” warstw o określonej grubości i składzie chemicznym oraz płynną zmianę składu chemicznego (udziału żelaza i aluminium) w przypadku gradientu ciągłego.
4. Przypuszcza się, że występujące na granicach ziaren osnowy tlenki Al_2O_3 podwyższą żaroodporność i żarowytrzymałość uzyskanych materiałów, co zostanie zweryfikowane w trakcie dalszych badań.
5. Zastosowanie dodatkowego zasobnika w głowicy zasypowej umożliwi podawanie cząstek fazy umacniającej, np. nanoceramiki tlenkowej, podwyższającej odporność na pełzanie w podwyższonej temperaturze, uzyskanych kompozytowych materiałów gradientowych otrzymywanych z proszku żelaza i aluminium.

LITERATURA

- [1] Sobczak J., Drenchev L., *Functionally Graded Materials - Processing and Modeling*, Warsaw 2008.
- [2] Kawasaki A., Watanabe R., Finite element analysis of thermal stress of the metals/ceramics multi-layer composites with controlled compositional gradients, *Journal of Japan Institute of Metals* 1987, 51, 525-529.
- [3] Niino M., Hirai T., Watanabe R., Functionally gradient materials, *Journal of Japanese Society of Composite Material* 1987, 13, 257-264.
- [4] Major B., *Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych materiałów gradientowych*, Kraków 2007.
- [5] Kawasaki A., Watanabe R., Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials, *Ceram. International* 1997, 23, 73-83.
- [6] Deevi S., Sikka V., Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and application, *Intermetallics* 1996, 4, 357-364.
- [7] Goonzález-Carrasco J., The high temperature oxidation behavior of an ODS FeAl alloy, *Intermetallics* 2000, 8, 439-445.
- [8] Bojar Z., Przetakiewicz W., *Materiały metalowe z udziałem faz międzymetalicznych*, Warszawa 2006, 89-91.
- [9] Lipiński S., Durejko T., *Analiza struktury spiekanych materiałów gradientowych Fe-Al*, Krynica 2008, 256-260.
- [10] Lipiński S., Durejko T., *Komponowanie układów gradientowych Fe-Al na etapie formowania wsadu wejściowego*, Olsztyn 2008, 351-353.