

Stanisław Lipiński*, Tomasz Durejko

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

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

Otrzymano (Received) 29.01.2010

MIKROSTRUKTURA I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE SPIEKANYCH MATERIAŁÓW GRADIENTOWYCH Fe-Al

Przedstawiono wyniki badań spiekanych materiałów gradientowych Fe-Al z ciągłą i dyskretną zmianą składu chemicznego. Podczas wytwarzania materiału badawczego stosowano warstwowe komponowanie wsadu matrycy, wykorzystując sterowaną numerycznie głowicę zasypową. Zagęszczone na zimno wypraski spiekano wstępnie pod obciążeniem cyklicznie zmiennym, a następnie wygrzewano swobodnie w temperaturze 1200°C i osłonie gazu obojętnego.

Na klasycznie przygotowanych zglądach metalograficznych przeprowadzono analizę struktury po spiekaniu wstępnym i zasadniczym, potwierdzając przemiany strukturalne dyfrakcją rentgenowską. Przemiany fazowe i intensywne procesy dyfuzyjne zachodzące podczas spiekania zasadniczego doprowadziły do ujednorodnienia struktury pod względem chemicznym i fazowym w poszczególnych strefach gradientu. Wykonane rozkłady mikrotwardości oraz liniowa analiza składu chemicznego wykazały, że zarówno w układzie gradientu ciągłego, jak i dyskretnego wzrastały wartości mikrotwardości w warstwie wierzchniej od strony Fe50Al towarzyszy wzrost zawartości tlenu, co świadczy o zwiększonym udziale tlenków Al₂O₃. Z fluktuacjami składu chemicznego związane jest obciążenie cyklicznie zmienne, które prowadzi do segregacji aluminium w warstwie wierzchniej. Analizowane właściwości, wynikające ze zmian składu chemicznego zmieniają się w sposób zbliżony do liniowego, co potwierdza, że wytwarzane materiały spełniają założenia stawiane materiałom gradientowym.

Słowa kluczowe: metalurgia proszków, materiały gradientowe Fe-Al, spiekanie pod obciążeniem cyklicznie zmiennym

THE MICROSTRUCTURE AND SELECTED MECHANICAL PROPERTIES OF SINTERED, Fe-Al GRADED MATERIALS

Nowadays, high efforts in the research are focused on modern, ergonomic and multifunctional constructions, which require an application of advanced materials, appropriate for extreme exploitation conditions. Thus, there is a need for the use of innovative, unconventional materials, and the application of advanced techniques.

In this work the results of the research of sintered, graded Fe-Al materials are presented, with continuous and discrete change of chemical composition. The materials were produced by the laminar batch preparation of the matrix, by the use of the numerically controlled batch head. Cold compressed compacts were sintered under the periodically changing load, and then were annealing at the temperature of 1200°C in the inert gas atmosphere. The structure analysis of the sintered samples were performed by using X-ray diffraction technique. It was observed that the phase transformations and diffusion process taking place during the sintering cause both the chemical and phase structure standardization in a given graded zone.

The distribution of micro hardness and the analysis of the chemical composition have shown that both in the continuous and discrete system a strong increase of the micro hardness values is accompanied by the increase of the oxygen content near the Fe50Al surface, what is an evidence for a larger Al₂O₃ participation. The fluctuation of the chemical composition is connected with the application of the periodically changing load, what leads to the segregation of the alumina in the surface region. The properties arising from the chemical composition are changing in a quasi linear mode, what confirms that these materials fulfill the presuppositions imposed on the graded materials.

Keywords: powder metallurgy, graded Fe-Al materials, sintering under periodically changing load

WSTĘP

Obecnie w technice kładzie się nacisk na wielofunkcyjne, nowoczesne i ergonomiczne konstrukcje. Wymaga to między innymi zastosowania zaawansowanych materiałów, które sprostać „ostrym” warunkom eksploatacji. W związku z tym coraz częściej sięga się nie tylko po niekonwencjonalne rozwiązania materiałowe,

ale również nowe, zaawansowane rozwiązania technologiczne.

Perspektywiczną grupą tworzyw mogących sprostać coraz to bardziej złożonym wymaganiom są między innymi materiały gradientowe. Ich projektowanie jest ściśle związane z planowaną aplikacją. Dzięki temu

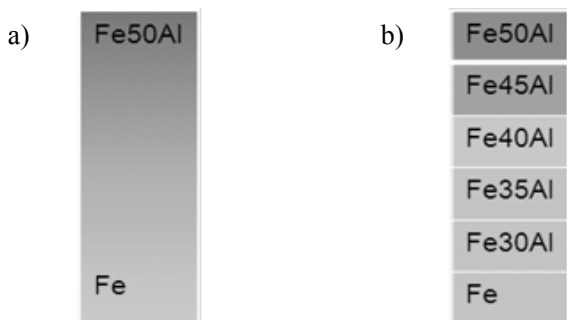
możliwe jest nie tylko zwiększenie funkcjonalności urządzeń, ale również uproszczenie ich konstrukcji. Możliwość łączenia w jednej „objętości” materiału o krańcowo różnych właściwościach fizykomechanicznych bez występowania karbu strukturalnego stanowi ważne osiągnięcie w dziedzinie inżynierii materiałowej. Stwarza to możliwość „indywidualnego dopasowywania” tworzywa do danego elementu konstrukcyjnego lub funkcjonalnego.

Niewątpliwie interesującym i nowatorskim rozwiązaniem pod względem materiałowym jest 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 [1, 2] 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 poprawiają odporność na działanie wysokiej temperatury) [3, 4]. 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 niekorzystne, takich jak Fe_2Al_5 czy FeAl_2 , np. jako stref o podwyższonej odporności na zużycie i korozję [5, 6].

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Jako materiału do badań użyto czystych technicznie proszków żelaza i aluminium firmy ABCR GmbH Co. KG. Składniki frakcjonowano metodą sitową, wykorzystując wstrząsarkę firmy FRITSCH - do wypełnienia matrycy użyto proszków o granulacji $53 \mu\text{m}$.

Do przygotowania układów gradientowych wykorzystano sterowaną numerycznie głowicę zasypową, co pozwoliło na przyrostowe wypełnianie objętości matrycy mieszaniną proszkową o zmieniającym się (w sposób ciągły lub dyskretny) składzie chemicznym (rys. 1) [2].

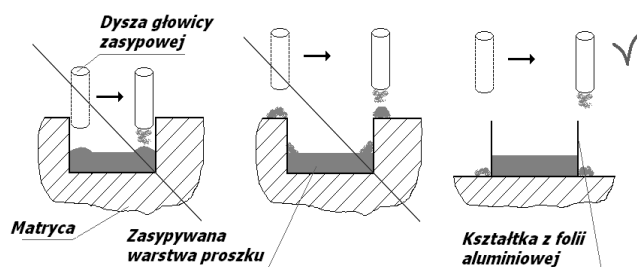


Rys. 1. Modele układów gradientowych Fe-Al: a) ciągły, b) dyskretny
Fig. 1. The models of graded Fe-Al systems: a) continuous, b) discrete

W zależności od przyjętego wariantu materiałowego skład chemiczny mieszaniny proszkowej zmieniano

w sposób ciągły (rys. 1a) lub dyskretny (z założonym krokiem co do składu chemicznego) (rys. 1b) poprzez odpowiedni dobór parametrów technologicznych procesu zasypywania (kombinacja prędkości posuwu głowicy i obrotów silników podajników proszku żelaza i aluminium).

W celu ograniczenia fluktuacji składu chemicznego i nadmiaru zasypywanego proszku przy ściankach matrycy zastosowano kształtki wykonane z folii aluminiowej o grubości $0,5 \mu\text{m}$, które przed zagęszczeniem mieszaniny proszkowej na zimno umieszczano w matrycy (rys. 2). Dzięki temu możliwe było zasypywanie wielu próbek w jednym cyklu wypełniania objętości matrycy, co znacznie usprawniło ten etap procesu wytwarzania spieków Fe-Al.



Rys. 2. Schemat zmodyfikowanego zasypywania matrycy

Fig. 2. The scheme of the modified filling up of the matrix

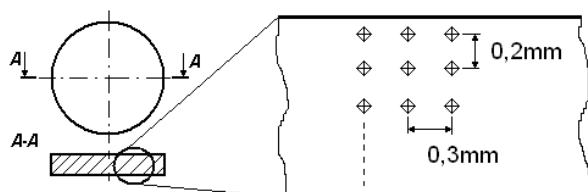
Folia aluminiowa ze względu na swoje wymiary (grubość $0,5 \mu\text{m}$) nie zaburzała składu chemicznego komponowanych wsadów, co potwierdziły badania składu chemicznego na powierzchni zewnętrznej uzyskanych próbek.

Proces spiekania zaproponowanych układów gradientowych przebiegał dwuetapowo. Na wstępie kompozycję proszkową spiekano w temperaturze 620°C pod obciążeniem cyklicznie zmiennym [6]. W tym celu wykorzystano pulsator hydrauliczny Instron, wyposażony w dodatkowe oprzyrządowanie, umożliwiające jednoczesne prasowanie i spiekanie przygotowanej mieszaniny proszkowej. Podczas dogęszczania materiału wsadowego w matrycy przyjęto sinusoidalny charakter zmian ciśnienia prasowania o wartości średniej 300MPa , amplitudzie 10MPa i częstotliwości 40Hz [6].

Etap drugi (spiekanie swobodne w temperaturze 1200°C) umożliwił przebudowę wielofazowej struktury osnowy wypraski wstępnej (czyste żelazo i fazy wysokoalumiunowe) w fazy o różnej zawartości aluminium w układzie gradientu ciągłego lub dyskretnego.

Przygotowane próbki inkludowano w termoutwardzalnej żywicy przewodzącej, szlifowano mechanicznie na szlifierko-polerce STRUERS PLANOPOL 3, a następnie polerowano na dyskach polerskich z użyciem zawiesziny diamentowej. Badania metalograficzne i liniową analizę składu chemicznego przeprowadzono, wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy Philips XL30/LaB₆. Skład fazowy wyprasek po spiekaniu zasadniczym określono, wykorzystując dyfrakcję

rentgenowską. Pomiary mikrotwardości w przekroju poprzecznym (rys. 3) wykonano metodą Vickersa za pomocą mikrotwardościomierza SHIMADZU-M, stosując obciążenie 200 G działające w czasie 10 s.

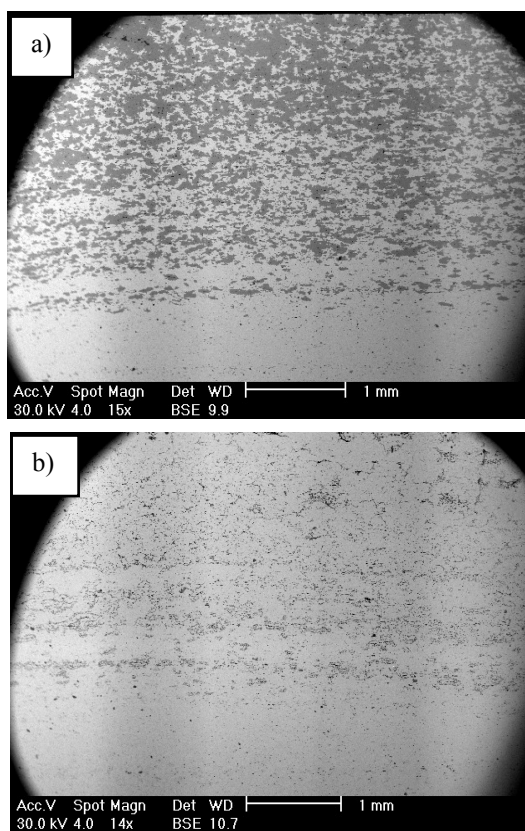


Rys. 3. Schemat pomiaru mikrotwardości

Fig. 3. The scheme of the microhardness measurement

ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

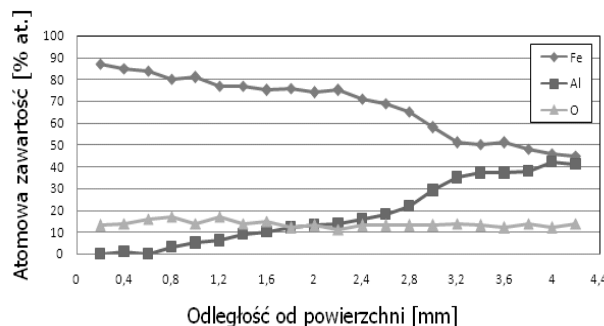
W strukturze spieku z ciągłym efektem gradientowym (rys. 4) widoczne jest płynne przejście od warstwy czystego żelaza do warstwy Fe50Al. Lokalne niejednorodności składu chemicznego, występujące w materiale po spiekaniu wstępnym (rys. 4a), są niezauważalne po pełnym cyklu obróbki cieplnej (rys. 4b). Zachodzący podczas wysokotemperaturowego wygrzewania proces dyfuzji połączony z przebudową fazową doprowadził do ujednorodnienia struktury zarówno pod względem chemicznym, jak i fazowym w poszczególnych strefach gradientu.



Rys. 4. Struktura gradientu ciągłego po spiekaniu: a) wstępnym, b) zasadniczym

Fig. 4. The microstructure of continuous graded after sintering: a) preliminary, b) essential

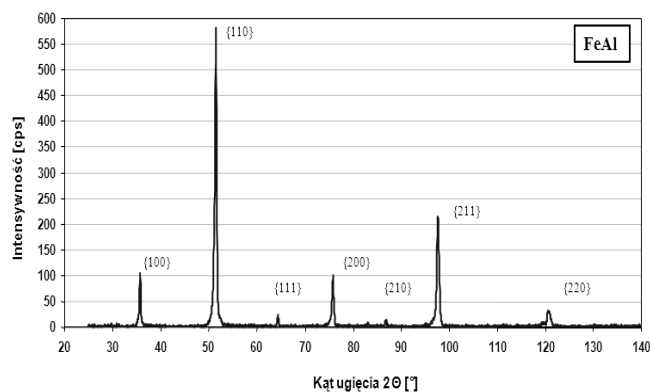
Liniowa analiza składu chemicznego (rys. 5) wykazała, że zawartość tlenu wynosi średnio 12% i jest praktycznie niezależna od lokalnej zawartości aluminium. Wynika stąd, że analizowany tlen pochodzi głównie z pierwotnych błonek tlenkowych występujących na powierzchni cząstek proszku żelaza i aluminium.



Rys. 5. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego gradientu ciągłego po spiekaniu zasadniczym

Fig. 5. The results of chemical composition analysis of the continuous Fe-Al material after the essential sintering

Założona temperatura spiekania zasadniczego materiałów gradientowych Fe-Al gwarantuje występowanie w ich strukturze tylko wysokotemperaturowej odmiany alotropowej fazy tlenkowej α -Al₂O₃. Na podstawie określonej zawartości tlenu oszacowano, że średni udział tlenków w objętości spieków wynosi około 4%. Na dyfraktogramach (w obu wariantach materiałowych) brak jest jednak refleksów od fazy tlenkowej, co świadczy o jej wysokiej dyspersji i równomiernym rozmieszczeniu w intermetalicznej osnowie (rys. 6).

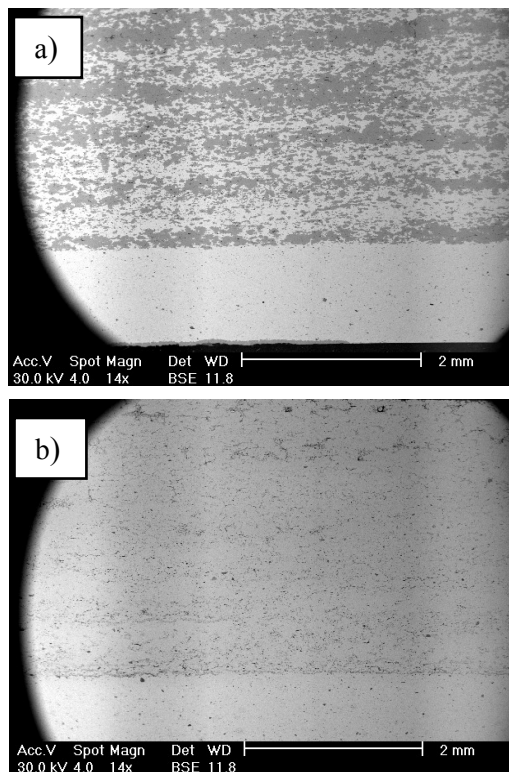


Rys. 6. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej powierzchni gradientu od strony Fe50Al

Fig. 6. X-ray diffractometry spectra of the surface from Fe50Al side

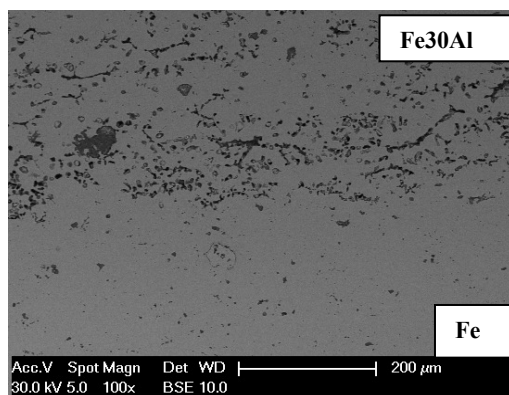
Zawartość aluminium w przekroju poprzecznym spieków zmienia się liniowo z niewielkimi odchyłkami. Warstwa powierzchniowa zbliżona składem do równowagowego FeAl sięga na głębokość około 1 mm.

W strukturze gradientu dyskretnego po pełnym cyklu obróbki cieplnej (rys. 7b) widoczna jest wyraźna granica rozdziału Fe-Fe30Al, która mimo znacznej różnicy składu chemicznego nie wykazuje wyraźnych oznak utraty ciągłości (rys. 8).



Rys. 7. Struktura gradientu dyskretnego Fe-Al po spiekaniu: a) wstępnym, b) zasadniczym

Fig. 7. The microstructure of discrete Fe-Al graded material after sintering: a) preliminary, b) essential



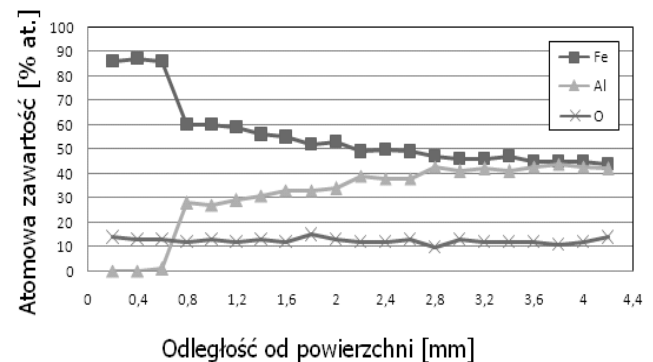
Rys. 8. Strefa przejściowa Fe-Fe₃₀Al w strukturze gradientu dyskretnego

Fig. 8. The transient zone of Fe-Fe₃₀Al in the discrete gradient structure

W odległości od powierzchni spieku równej 0,8 mm odnotowano wzrost zawartości aluminium, co wiąże się z przejściem strefy „czystego” żelaza w warstwę o składzie Fe₃₀Al (rys. 9). Dalej zawartość aluminium rośnie liniowo w kierunku do powierzchni o składzie odpowiadającym występowaniu stechiometrycznej fazy FeAl.

Zawartość tlenu tak jak w przypadku gradientu ciągłego wynosi około 12% at. Wyraźne granice pomiędzy warstwami o różnej zawartości aluminium, widoczne po spiekaniu wstępnym (rys. 7a), zostały rozmyte, ale nadal można wyróżnić pięć warstw o rosnącej zawartości aluminium (rys. 7b). Przejścia między warstwami

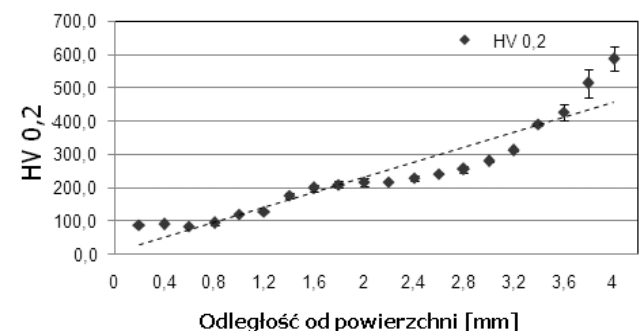
są łagodne, a ich grubość porównywalna w całym przekroju poprzecznym badanych spieków.



Rys. 9. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego gradientu dyskretnego po spiekaniu zasadniczym

Fig. 9. The results of chemical composition analysis of the discrete graded zone after the essential sintering

Aby skorelować wpływ zmiany składu chemicznego dla gradientu ciągłego i dyskretnego ze zmianą właściwości, przeprowadzono liniowe pomiary mikrotwardości. Analiza rozkładu mikrotwardości w obszarze gradientu ciągłego (rys. 10) wykazała, że płynna zmiana składu chemicznego powoduje liniowy wzrost twardości w kierunku zwiększającej się zawartości aluminium.



Rys. 10. Rozkład mikrotwardości spieku z ciągłym efektem gradientowym

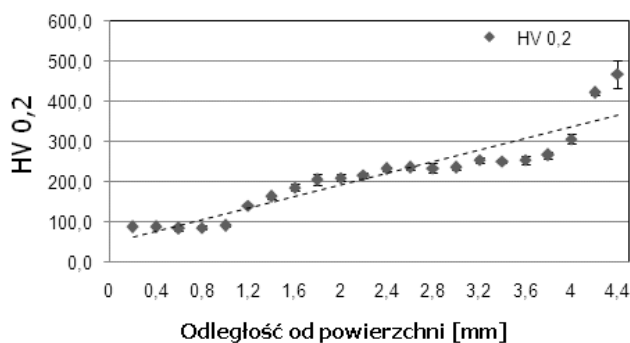
Fig. 10. The distribution of microhardness in the sinter with continuous gradient effect

Twardość zmienia się w szerokim i podobnym dla obu wariantów technologicznych zakresie, od 87 do około 600 HV_{0,2}. Począwszy od warstwy Fe twardość wzrasta liniowo z niewielkimi wahaniami, dopiero w pobliżu powierzchni Fe₅₀Al na głębokości około 0,5 mm gwałtownie rośnie, od około 400 do prawie 600 HV_{0,2} (rys. rys. 10, 11).

W obszarze o podwyższonej twardości dla obu wariantów technologicznych odnotowano wzrost zawartości tlenu (rys. rys. 5, 9). Zastosowane podczas spiekania wstępnego obciążenie cyklicznie zmienne powoduje fluktuacje składu chemicznego w warstwie wierzchniej. Podczas cyklicznych zmian ciśnienia bardziej plastyczne cząstki aluminium są „wyciskane” spomiędzy cząstek żelaza. Prowadzi to do segregacji aluminium na powierzchni spieku, co zwiększa przede wszystkim

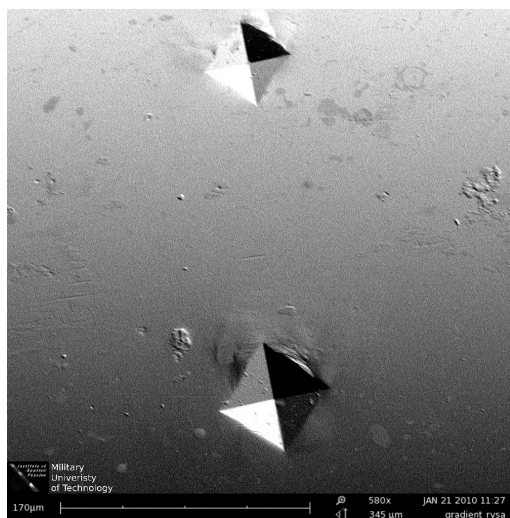
udział tlenków Al_2O_3 w warstwie wierzchniej analizowanych próbek.

W przypadku gradientu dyskretnego rozkład mikro-twardości wskazuje na stosunkowo płynne przejście na granicy Fe-Fe₃Al (rys. 9). Dzięki intensywnej dyfuzji atomów aluminium w sieć krystalograficzną żelaza w tym obszarze nie wystąpił efekt karbu strukturalnego, którego można by się spodziewać z racji występowania dwóch krańcowo różnych pod względem właściwości składników strukturalnych (Fe i Fe₃Al). W kolejnych warstwach twardość płynnie rośnie bez widocznych wahań wartości na ich granicach.



Rys. 11. Rozkład mikro-twardości spieku z dyskretnym efektem gradientowym

Fig. 11. The distribution of microhardness in the sinter with discrete gradient effect



Rys. 12. Ślady odcisków węgelnika Vickersa w strefie Fe50Al

Fig. 12. Vicker's indentation in Fe50Al zone

Podczas obserwacji mikroskopowej śladów węgelnika (rys. 11), uzyskanych podczas pomiaru metodą Vickersa, w obszarze gradientu ciągłego i dyskretnego nie zaobserwowano pęknięć na krawędziach odcisków (zwłaszcza w strefie Fe50Al). Świadczy to o dobrej podatności uzyskanego materiału na odkształcenia plastyczne. Nie zauważono również efektu „zapadania” się ziarn, co z kolei potwierdza dobrą kohezję na ich granicach oraz świadczy o braku mikropustek.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania potwierdzają, że materiały wytwarzane w oparciu o fazy z układu Fe-Al z płynną lub skokową zmianą zawartości aluminium spełniają założenia stawiane materiałom gradientowym. W objętości jednego materiału mamy do czynienia ze znaczną różnicą właściwości. Twardość zmienia się w szerokim i podobnym dla obu wariantów technologicznych zakresie, od około 90 do prawie 600 HV_{0,2}.

Analiza uzyskanych wyników doprowadziła do sformułowania dwóch istotnych wniosków o charakterze poznawczym:

1. Segregacja aluminium (gwałtowny wzrost mikro-twardości) przy powierzchni ruchomego stempla (prasowanie jednoosiowe jednostronne) podczas spiekania wstępnego może być ograniczone poprzez wypełnianie objętości matrycy mieszaniną proszku o proporcji 50/50% at. aluminium do żelaza od strony stempla nieruchomego.
2. Materiały gradientowe po pełnym cyklu obróbki cieplnej składają się ze strefy „czystego” żelaza oraz roztworów wtórnych na osnowie fazy Fe₃Al i FeAl o zmiennej, w sposób ciągły lub dyskretny, zawartości aluminium i liniowej zmianie mikro-twardości.

Wykorzystując zaproponowaną technologię, można wytwarzać dobrej jakości materiały gradientowe Fe-Al, w których skład i szerokość poszczególnych stref może być dowolnie modyfikowana w zależności od planowanej aplikacji. Kolejnym krokiem w kierunku optymalizacji procesu wytwarzania spieków Fe-Al będzie wykorzystanie w ich strukturze stref przejściowych na osnowie faz wysokoaluminiumowych, podwyższających między innymi twardość i odporność środowiskową otrzymanych układów gradientowych.

Podziękowania

Przeprowadzone badania zrealizowano w ramach projektu MNiSW Nr: 0N508 004434 (12-315/2008/WAT).

LITERATURA

- [1] Lipiński S., Durejko T., Analiza struktury spiekanych materiałów gradientowych Fe-Al, Krynica 2008, s. 256-260.
- [2] Durejko T., Lipiński S., Wytwarzanie kompozytowych materiałów gradientowych na osnowie faz z układu Fe-Al, Kompozyty (Composites) 2009, 9, 3, 297-301.
- [3] Deevi S., Sikka V., Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and application, Intermetallurgy 1996, 4, 357-364.
- [4] Goonzález-Carrasco J., The high temperature oxidation behavior of an ODS FeAl alloy, Intermetallurgy 2000, 8, 439-445.
- [5] Bojar Z., Przetakiewicz W., Materiały metalowe z udziałem faz międzymetalicznych, Warszawa 2006, s. 89-91.
- [6] Durejko T., Analiza wpływu parametrów spiekania na strukturę i właściwości spieków na osnowie fazy FeAl, Rozprawa doktorska, WAT, Warszawa 2006.