

Dariusz Kaliński<sup>1</sup>, Marcin Chmielewski<sup>2</sup>

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Mirosław Kozłowski<sup>3</sup>

Przemysłowy Instytut Elektroniki, ul. Długa 44/50, 00-241 Warszawa

Instytut Fizyki PAN, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

## KOMPOZYTY NA OSNOWIE FAZY MIĘDZYMETALICZNEJ NiAl O WŁAŚCIWOŚCIACH ZMODYFIKOWANYCH CZĄSTECZKAMI CERAMICZNYMI

Przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości kompozytów, na osnowie fazy międzymetalicznej NiAl, wzmocnionych różnymi cząsteczkami ceramicznymi: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. W badaniach zastosowano proszki kompozytowe wytworzone techniką mechanicznej syntezy stopów (mechanical alloying). Mieszanki proszków spiekano pod ciśnieniem, stosując następujące parametry procesu: temperatura  $T_S = 1623$  K, czas  $t_S = 120$  min, ciśnienie prasowania  $P \approx 40$  MPa, atmosfera - argon. Przyjęte parametry spiekania pozwoliły otrzymać kompozyty o wysokiej gęstości - średnio ok. 98% gęstości teoretycznej. Wyznaczona porowatość spieków wynosiła ok. 0,5% dla kompozytu NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ok. 1,0% dla kompozytu NiAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> oraz ok. 1,8% dla NiAl/TiC.

W przypadku kompozytu wzmocnianego cząsteczkami TiC otrzymano 12% wzrost wytrzymałości na zginanie (664 MPa) w porównaniu do czystej fazy NiAl (595 MPa). Wytrzymałość kompozytów wzmocnianych cząsteczkami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> była odpowiednio o ok. 28% (429 MPa) i ok. 24% (452 MPa) niższa od wytrzymałości czystej fazy NiAl (tab. 3). Wzrost wytrzymałości na zginanie wiąże się m.in. z wymiarami ziaren uzyskanych kompozytów - kompozyt NiAl/TiC charakteryzujący się najbardziej rozdrobnioną i jednorodną mikrostrukturą (rys. rys. 3 i 4), ma również najwyższą wytrzymałość na zginanie. Wprowadzenie do osnowy (NiAl) cząsteczek wzmocniających przyniosło zdecydowany wzrost twardości badanych kompozytów w porównaniu do czystej fazy NiAl. Dla kompozytu wzmocnianego cząsteczkami TiC twardość wzrosła o ok. 85%.

Wyniki pomiarów gęstości, porowatości i wytrzymałości otrzymanych spieków korespondują z wynikami badań strukturalnych. Przeprowadzone badania strukturalne obejmowały mikroskopię optyczną (rys. 3) i skaningową (rys. 4), analizę fazową (rys. 5) oraz badania rozkładów powierzchniowych pierwiastków (rys. rys. 6 i 7). Analiza struktury otrzymanych spieków wykazała zróżnicowanie ich budowy (rys. rys. 3 i 4), wynikające z rodzaju dodatkowego materiału wzmocniającego. Właściwości samych materiałów wzmocniających, jak i różnice w charakterze budowy spieków przekładają się na zróżnicowanie ich właściwości. Wykonana analiza fazowa nie wykazała formowania się nowych faz w procesie spiekania. Uzyskane rozkłady powierzchniowe pierwiastków pokazują wysoką jednorodność otrzymanych spieków.

**Słowa kluczowe:** kompozyty na osnowie fazy międzymetalicznej NiAl, spiekanie pod ciśnieniem, wytrzymałość na zginanie, twardość

### NiAl MATRIX COMPOSITES MODIFIED BY CERAMIC PARTICLES ADDITION

NiAl matrix composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> particles (Tab. 1) were studied. Composite powders produced by the mechanical alloying technique (Fig. 1) were hot pressed at 1623 K/40 MPa/120 min in argon atmosphere (Fig. 2). As a result almost fully dense materials (98% TD) were obtained (Tab. 2). The porosity of obtained composites was 0.5, 1.0 and 1.8% for NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and NiAl/ TiC, respectively.

Addition of TiC leads to 12% increase of the bending strength (664 MPa) in comparison to pure NiAl matrix (595 MPa - tab. 3). However, 24±28% decrease of bending strength for composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (429 MPa) and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (452 MPa) particles was found (Tab. 3). The increase of the bending strength is related with the grain size in the sintered materials - NiAl/TiC composites were characterised by small grain size and the homogeneous structure, and due to this reason they have the highest bending strength. Addition of ceramic particles resulted in increasing of the hardness of the composites in comparison with the pure NiAl phase. Significant increase of hardness for all composites with ceramic particles was observed (e.g. in the case of TiC particles almost 85% - Table 3).

Results of the density, porosity and bending strength investigations well correspond to microstructure analyses. The microstructure investigations included: optical microscopy, scanning electron microscopy, phase analyses and surface distribution of elements. Microstructure analyses (Figs 3 and 4) showed that mechanical properties of composites studied depend on both: microstructure of composites and properties of ceramic particles used. X-ray analysis did not show any new phases, formed during the sintering process (Fig. 5). High homogeneity of composites was confirmed by WDS technique (Figs 6 and 7).

**Key words:** NiAl intermetallic matrix composite, sintering under pressure, bending strength, hardness

### WPROWADZENIE

<sup>1,3</sup> dr inż., <sup>2</sup> mgr inż.

Materiały na bazie związków międzymetalicznych niklu, żelaza i tytanu z aluminium (Ni-Al, Fe-Al, Ti-Al) postrzegane są jako materiały funkcjonalne o specyficznych właściwościach fizycznych oraz potencjalne materiały konstrukcyjne, cechujące się unikalnymi właściwościami mechanicznymi, jak i stabilnością struktury w wysokiej temperaturze. Charakteryzują się one m.in.: wysoką temperaturą topnienia, dobrą wytrzymałością oraz małą gęstością.

Ze względu na właściwości materiały te znajdują zastosowanie w przemyśle samochodowym (wirniki turbosprężarek, zawory, elementy komory spalania i układu wylotowego), w przemyśle lotniczym (łopatki sprężarek i turbin), w energetyce jądrowej (elementy układów chłodzenia), w metalurgii (oprzyrządowanie urządzeń metalurgicznych).

Główną przeszkodą bezpośredniego zastosowania materiałów na bazie związków międzymetalicznych jest m.in. ich mała plastyczność w temperaturze otoczenia, co czyni je trudno obrabialnymi przy zastosowaniu dostępnych technologii.

Modyfikację właściwości faz międzymetalicznych

osiągnąć można m.in. poprzez wprowadzenie do ich struktury cząstek ceramicznych lub przez ich obróbkę plastyczną [1-4]. Wprowadzenie do osnowy międzymetalicznej (Ni-Al) ceramiki typu  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  lub TiC prowadzi do poprawienia niektórych właściwości mechanicznych, tj. podwyższenia twardości i odporności na ścieranie w wysokich temperaturach, a także do znaczącego wzrostu niektórych właściwości użytkowych - poprawienia odporności na utlenianie i nasiarczenie.

## MATERIAŁY, WŁASNOŚCI I TECHNOLOGIA

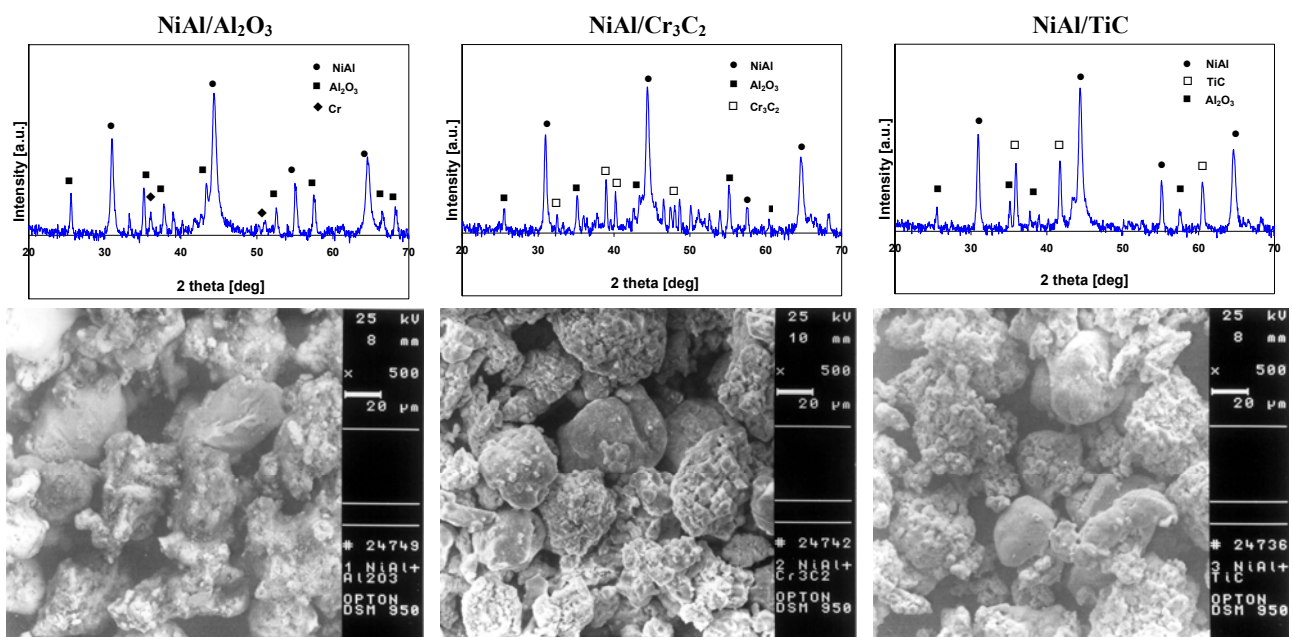
W badaniach zastosowano proszki kompozytowe:

- NiAl/ $Al_2O_3$  (ok. 20% obj.  $Al_2O_3$  + ok. 2% obj. Cr),
- NiAl/ $Cr_3C_2$  (ok. 20% obj.  $Cr_3C_2$ ),
- NiAl/TiC (ok. 20% obj. TiC),

o wymiarach cząstek 10÷45  $\mu m$ , wytworzone techniką mechanicznej syntezy stopów (mechanical alloying), uzyskane z mieszaniny proszków Ni+Al odpowiednio z  $Al_2O_3$ , TiC oraz  $Cr_3C_2$ . Wybrane właściwości fazy międzymetalicznej NiAl (osnowa) oraz materiałów cera-

TABELA 1. Właściwości fazy międzymetalicznej NiAl oraz wybranych materiałów ceramicznych [1, 5-7]  
TABLE 1. Properties of NiAl intermetallic phase and other ceramics [1, 5-7]

Właściwości	NiAl	$Al_2O_3$	$Cr_3C_2$	TiC
Gęstość $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	5,913	3,97	6,66	4,94
Moduł Younga $E$ , GPa	290	344	400	400÷460
Odporność na kruche pękanie $K_{Ic}$ , MPa · m <sup>1/2</sup>	4÷6	3,5	–	2,5÷4,5
Wytrzymałość na zginanie trójpunktowe, MPa	540	240	–	450÷714
Stała Poissona $\nu$	0,31	0,22	–	0,15
Twardość HV, kG/mm <sup>2</sup>	–	1900	2000	3200
Współczynnik rozszerzalności cieplnej $\alpha$ , 10 <sup>-6</sup> /K	11,50	7,4	10,3	7,42



Rys. 1. Skład fazowy oraz morfologia proszków kompozytowych na osnowie fazy międzymetalicznej NiAl

Fig. 1. Phase composition and morphology of the composite powders based on NiAl intermetallic phase

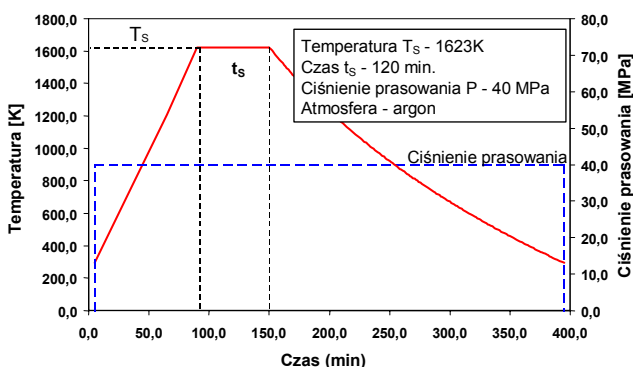
micznych stanowiących wzmocnienie badanych kompozytów zamieszczono w tabeli 1.

Skład fazowy oraz morfologię zastosowanych proszków kompozytowych przedstawiono na rysunku 1.

Na dyfraktogramach proszków NiAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> oraz NiAl/TiC są widoczne piki od fazy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, która jest prawdopodobnie wynikiem utlenienia części aluminium w trakcie procesu mechanicznej syntezy.

### Spiekanie pod ciśnieniem proszków kompozytowych na bazie NiAl

Próby spiekania prowadzono na prasie do spiekania pod ciśnieniem firmy ASTRO, model HP50-7010, w atmosferze argonu. Parametry procesu spiekania, przyjęte na podstawie danych literaturowych [8, 9] przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Parametry procesu spiekania pod ciśnieniem kompozytów na osnowie fazy międzymetalicznej NiAl

Fig. 2. Parameters of the sintering process of composites based on NiAl intermetallic phase

## WŁAŚCIWOŚCI I STRUKTURA KOMPOZYTÓW

### Badania gęstości oraz porowatości

Badania gęstości otrzymanych kompozytów przeprowadzono metodą hydrostatyczną. Wyniki pomiaru gęstości zestawiono w tabeli 2.

TABELA 2. Gęstość spiekanych pod ciśnieniem (1623 K/40 MPa/120 min) kompozytów na osnowie NiAl  
TABLE 2. Density of the NiAl intermetallic-matrix composites sintered under pressure at 40 MPa/1623 K/120 min

Kompozyt	Gęstość zmierzona $\rho_z$ g/cm <sup>3</sup>	Gęstość materiału litego $\rho_{ML}$ (osnowa + wzmocnienie) g/cm <sup>3</sup>	Stopień spiekania $\rho_z/\rho_{ML}$ %
NiAl*	5,91	5,91	100,0
NiAl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,50	5,52	99,6
NiAl/Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,92	6,06	97,7

\* Spieki proszku NiAl produkcji firmy Alfa Aesar Johnson Matthey Company o średnim uziarnieniu ok. 45  $\mu$ m.

NiAl/TiC	5,60	5,72	97,9
----------	------	------	------

Przyjęte parametry spiekania pod ciśnieniem pozwoliły otrzymać kompozyty o dużej gęstości - średnio ok. 98% gęstości teoretycznej. Wyznaczona porowatość tych kompozytów wynosiła odpowiednio ok. 0,5% dla kompozytu NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ok. 1,0% dla kompozytu NiAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> oraz ok. 1,8% dla NiAl/TiC. Przedstawione wyniki pomiarów gęstości i porowatości uzyskanych spieków korespondują z zaprezentowanymi w dalszej części wynikami badań strukturalnych.

### Badanie wybranych własności mechanicznych

Pomiary wytrzymałości na zginanie  $\sigma_c$  (zginanie trójpunktowe) kompozytów na osnowie NiAl (próbki o wymiarach 2,5x4,0x25,0 mm<sup>3</sup>) przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej ZWICK 1446 z głowicą 1 kN, przy rozstawie podpór 20 mm, z prędkością przesuwu głowicy maszyny wytrzymałościowej 1,0 mm/min.

Badania twardości kompozytów przeprowadzono na twardościomierzu Vickersa pod obciążeniem 10 kG, czas trwania obciążenia 10 s, zgodnie z PN-74/H-04360.

Dla każdej badanej próbki wykonano pięć pomiarów. Otrzymane wyniki pomiarów wytrzymałości oraz twardości badanych kompozytów przedstawiono w tabeli 3. Z analizy danych (tab. 3) wynika, że tylko w przypadku kompozytu wzmocnianego cząsteczkami TiC otrzymano wzrost wytrzymałości (o ok. 12%) w porównaniu do czystej fazy NiAl. Wytrzymałość kompozytów wzmocnianych cząsteczkami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> była odpowiednio o ok. 28 i ok. 24% niższa od wytrzymałości czystej fazy NiAl.

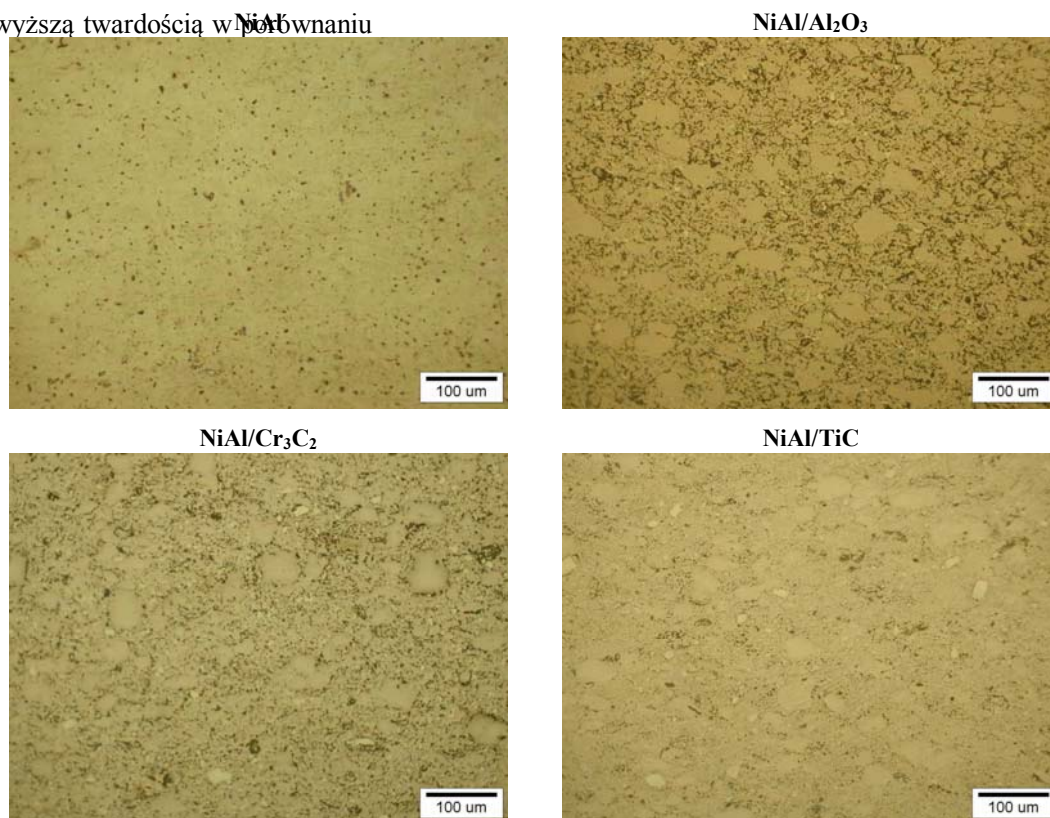
TABELA 3. Wytrzymałość na zginanie  $\sigma_c$  oraz twardość spiekanych pod ciśnieniem (1623 K/40 MPa/120 min) kompozytów na osnowie NiAl

TABLE 3. Bending strength  $\sigma_c$  and hardness of the NiAl intermetallic-matrix composites sintered under pressure at 1623 K/40 MPa/120 min

Kompozyt	Wytrzymałość na zginanie $\sigma_c$ MPa	Twardość HV <sub>10</sub> kG/mm <sup>2</sup>
NiAl*	595,6 $\pm$ 39,3	310,0
NiAl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	429,2 $\pm$ 13,0	488,0
NiAl/Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	452,3 $\pm$ 83,8	507,0
NiAl/TiC	664,7 $\pm$ 15,1	569,0

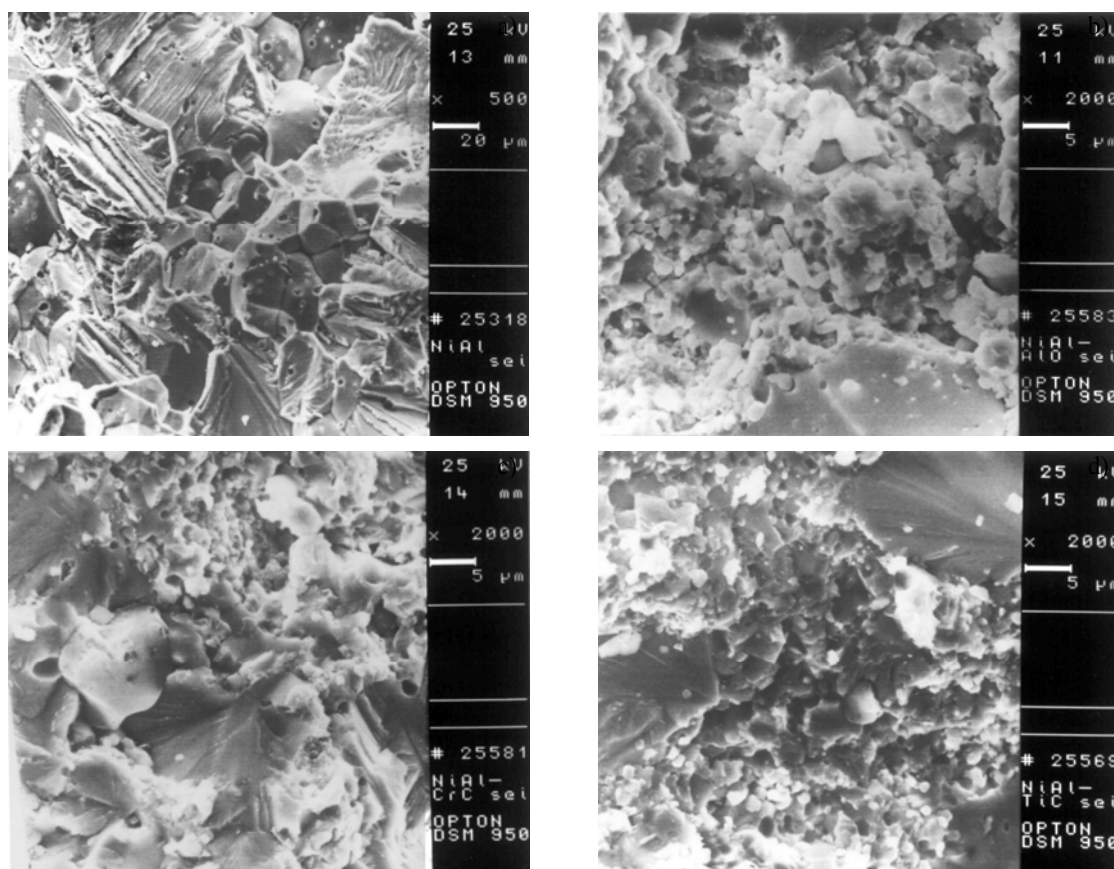
Wprowadzenie do osnowy (NiAl) cząsteczek wzmocniających (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC) przyniosło zdecydowany wzrost twardości badanych kompozytów w porównaniu do czystej fazy NiAl. W przypadku kompozytu wzmocnianego cząsteczkami TiC zaobserwowano wzrost twardości o ok. 85%, a dla wzmocnienia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> o ok. 60%. Wzrost twardości wynika m.in. z wprowadzenia do osnowy (NiAl) cząsteczek wzmocniających, charak-

teryzujących się dużo wyższą twardością w porównaniu z NiAl (tab. 1).



Rys. 3. Mikrostruktura spiekanych pod ciśnieniem (1623 K/40 MPa/120 min) kompozytów na bazie NiAl

Fig. 3. Microstructure of the NiAl intermetallic-matrix composites sintered under pressure at 1623 K/40 MPa/120 min



Rys. 4. Mikrostruktura przelomów spieków: a) NiAl, b) NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) NiAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, d) NiAl/TiC

Fig. 4. Microstructure of fracture surface of: a) NiAl, b) NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) NiAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, d) NiAl/TiC composites

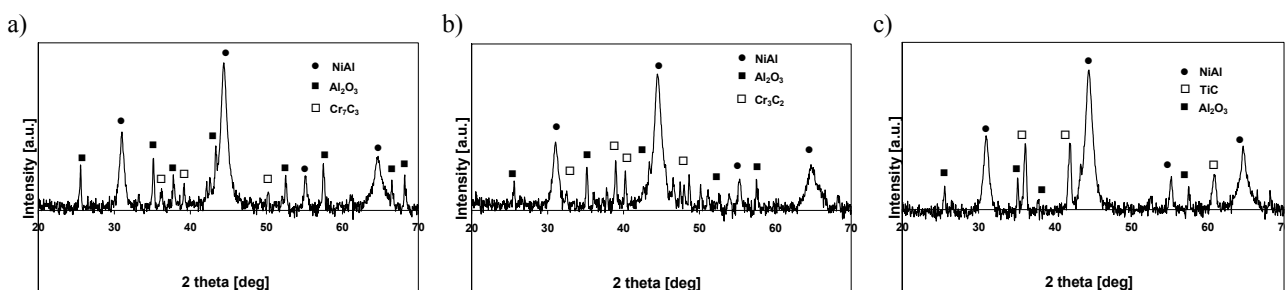
## Badania strukturalne

Otrzymane spieki po odpowiedniej preparatyce poddano dokładnym badaniom strukturalnym. Obejmowały one badania mikroskopowe, badania rozkładów powierzchniowych pierwiastków oraz badania rentgeno-strukturalne. Rysunek 3 przedstawia struktury otrzymanych spieków, a rysunek 4 struktury przełomów tych samych spieków po przeprowadzanej próbie zginania. Z analizy struktury uzyskanych spieków (rys. rys. 3 i 4) widać wyraźne zróżnicowanie ich budowy, wynikające z rodzaju dodatkowego materiału wzmacniającego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , TiC. Właściwości samych materiałów wzmacniających, jak i właśnie te różnice w charakterze budowy spieków przekładają się na zróżnicowanie ich właściwości.

Analiza przełomów pokazuje, że dla spieku NiAl znisz-

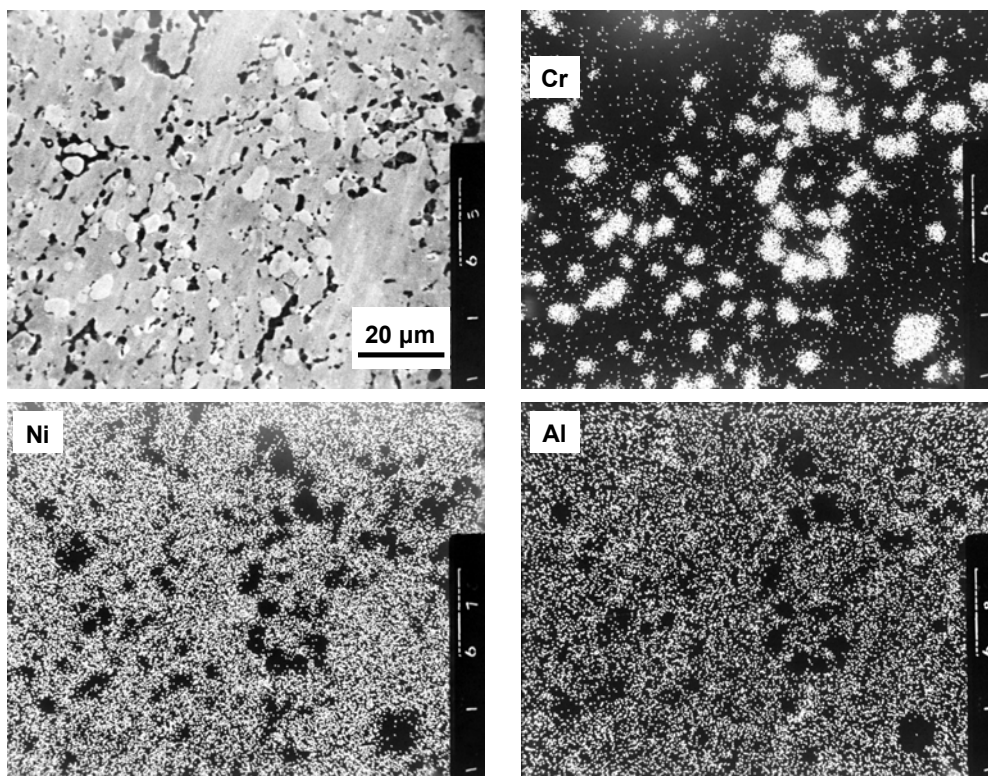
czenie próbki przebiega głównie poprzez ziarna (rys. 4a). Charakter przełomu pozostałych spieków z dodatkiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  czy TiC w znacznym stopniu różni się od przełomu czystego NiAl. Spiek NiAl/TiC charakteryzujący się najbardziej rozdrobnioną i jednorodną mikrostrukturą cechuje się również najwyższą wytrzymałością na zginanie.

Przedstawiona na rysunku 5 analiza fazowa nie wykazuje formowania się nowych faz w procesie spiekania. Obecność węglików  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  w kompozycie NiAl/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rys. 5a) wynika najprawdopodobniej z reakcji pomiędzy chromem a węglem z grafitowej matrycy, w której prowadzono proces spiekania. Zidentyfikowana w spiekach NiAl/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz NiAl/ $\text{Cr}_3\text{C}_2$  obecność fazy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wpływa na obniżenie ich gęstości. Uzyskane rozkłady powierzchniowe pierwiastków (dla wszystkich składów) pokazują dużą jednorodność otrzymanych spieków.



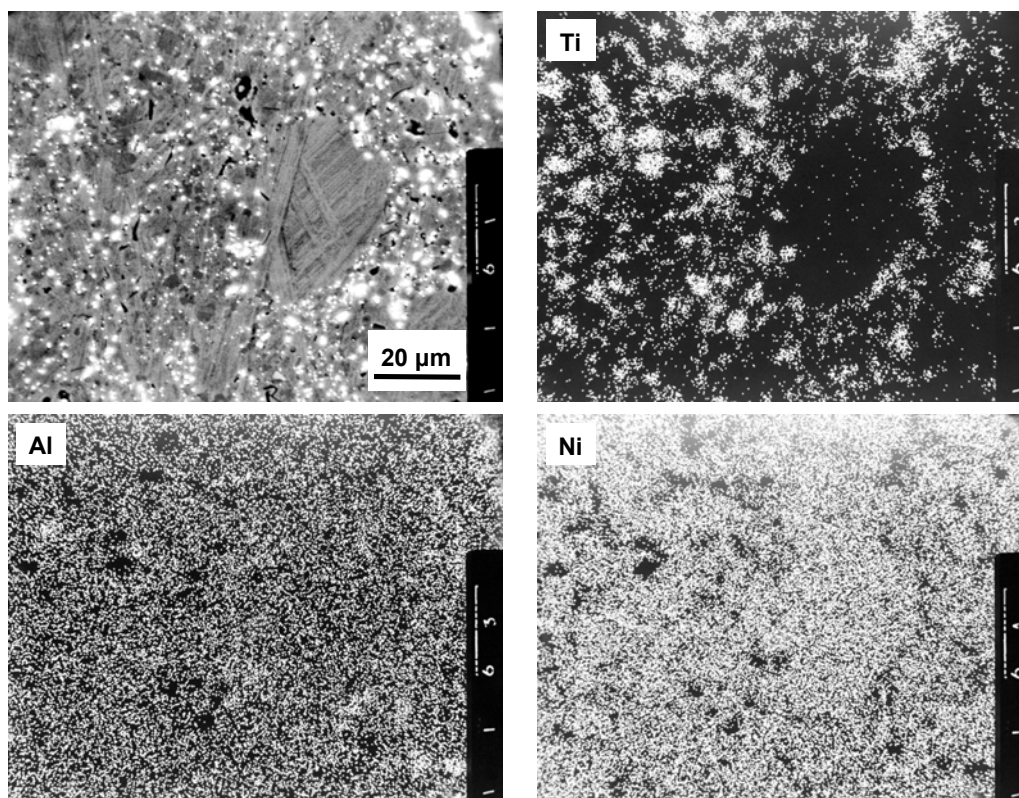
Rys. 5. Skład fazowy kompozytów: a) NiAl/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) NiAl/ $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , c) NiAl/TiC (spiekanie pod ciśnieniem 1623 K/40 MPa/120 min)

Fig. 5. Phase composition of the NiAl intermetallic-matrix composites: a) NiAl/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) NiAl/ $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , c) NiAl/TiC sintered under pressure at 1623 K/40 MPa/120 min



Rys. 6. Rozkłady powierzchniowe Ni, Al oraz Cr w kompozycie NiAl/ $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (spiekanie pod ciśnieniem 1623 K/40 MPa/120 min)

Fig. 6. X-ray maps of elements (Ni, Al, Cr) distribution for NiAl/ $\text{Cr}_3\text{C}_2$  composite sintered under pressure at 1623 K/40 MPa/120 min



Rys. 7. Rozkłady powierzchniowe Ni, Al oraz Ti w kompozycie NiAl/TiC (spiekanie pod ciśnieniem 1623 K/40 MPa/120 min)  
 Fig. 7. X-ray maps of elements (Ni, Al, Ti) distribution for NiAl/TiC composite sintered under pressure at 1623 K/40 MPa/120 min

Przykładowo pokazują to rysunek 6 dla spieku NiAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> oraz rysunek 7 dla spieku NiAl/TiC.

## WNIOSKI

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

- Możliwe jest uzyskanie spieków o wysokiej gęstości (średnio ok. 98% gęstości teoretycznej) z proszków NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> i NiAl/TiC otrzymanych w procesie mechanicznej syntezy stopów, przy zastosowaniu następujących warunków spiekania: temperatura  $T_S = 1350^\circ\text{C}$ , czas  $t_S = 120$  min, ciśnienie prasowania  $P \approx 40$  MP, atmosfera - argon.
- Właściwości materiałów wzmacniających (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC), jak i różnice w charakterze budowy spieków (wynikające z rodzaju materiału wzmacniającego) przekładają się na zróżnicowanie ich właściwości. Na przykład wytrzymałość kompozytów wzmacnianych cząsteczkami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> jest odpowiednio o ok. 28 i ok. 24% niższa od wytrzymałości czystej fazy NiAl, a dla kompozytu NiAl/TiC o 12% wyższa. Wiąże się to m.in. z wymiarami ziaren uzyskanych kompozytów; kompozyty zawierające TiC charakteryzują się najdrobniejszym ziarnem.

*Badania finansowane przez KBN w ramach projektu 3 T08D 028 26.*

## LITERATURA

- [1] Kitaoka A., Hirota K., Yoshinaka M., Miyamoto Y., Yamaguchi O., Toughening and strengthening of NiAl with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the addition of ZrO<sub>2</sub>(3Y), *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, 83(5), 1311-1313.
- [2] Hahn Choo, Bourke M.A.M., Daymond M.R., A finite element analysis of the inelastic relaxation of thermal residual stress in continuous-fiber-reinforced composites, *Comp. Sci. Technol.* 2001, 61, 1757-1772.
- [3] Ghomashchi M.R., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced Al/Ni intermetallic matrix composite by reactive sintering, *J. Mater. Sci.* 1995, 30, 2849-2854.
- [4] Olszyna A., Michalski A., Oleszak D., Garbacz H. i in., Kompozyty o zmodyfikowanych właściwościach na podstawie faz międzymetalicznych z układów Ti-Al oraz Ni-Al, *Inżynieria Materiałowa* 2003, 4-5, 195-203.
- [5] Tuan W.H., Toughening alumina with nickel aluminide inclusions, *J. Europ. Ceram. Soc.* 2000, 20, 895-899.
- [6] Shackelford J.F., Alexander W., *Materials Science and Engineering Handbook*, Third edition, CRC Press 2001.
- [7] Olszyna A., *Ceramika supertwarda*, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2001.
- [8] Morsi K., Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials, *Mater. Sci. Eng.* 2001, A299, 1-15.
- [9] German R.M., *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons, 1996.

Recenzent  
 Jacek Kaczmar