

Dariusz Oleszak¹, Andrzej Michalski², Andrzej Olszyna³

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

Stanisław Gierlotka⁴

Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN Unipress, ul. Sokołowska 29, 01-142 Warszawa

Józef Paszula⁵

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Uzbrojenia i Lotnictwa, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI NANOKRYSTALICZNYCH KOMPOZYTÓW NiAl-TiC WYTWARZANYCH METODĄ MECHANICZNEJ SYNTEZY I ZAGĘSZCZANIA PROSZKÓW

W celu otrzymania nanokrystalicznych kompozytów NiAl-TiC zastosowano metodę mechanicznej syntezy i następnie zagęszczania uzyskanych proszków. Procesy mechanicznej syntezy przeprowadzono w planetarnym młynku kulowym Fritsch P5. Mieleniu poddano mieszaniny proszków czystych pierwiastków, tj. Ni, Al, Ti i grafitu, o składzie zapewniającym 40% wagowy udział fazy ceramicznej w kompozycie. Dzięki dużym ujemnym wartościom entalpii tworzenia się NiAl i TiC, wynoszącym odpowiednio -118 oraz -184 kJ/mol, w wyniku reakcji w stanie stałym uzyskano proszek kompozytowy NiAl+TiC. Zastosowano trzy metody zagęszczania proszku: wybuchowe (proszek jest zagęszczany wskutek przejścia przez próbkę fali uderzeniowej o prędkości 3500 m/s), spiekanie impulsami prądowymi (1000 impulsów, natężenie prądu 700 A, czas trwania impulsu 0,2 s) oraz prasowanie na gorąco pod wysokim ciśnieniem (7,7 GPa, 1000°C, 5 min). Stosując te metody zagęszczania, uzyskano gęstości końcowe próbek kompozytowych odpowiednio 86, 92 i 98% gęstości teoretycznej. Próbki prasowane pod wysokim ciśnieniem miały bardzo dużą mikrotwardość 1370 HV01, natomiast po spiekanii impulsowym twardość materiału wynosiła 750 HV1. Prasowanie pod wysokim ciśnieniem i zagęszczanie wybuchowe nie spowodowały rozrostu krystalitów NiAl i TiC, zachowując nanokrystaliczny charakter materiału. Jednak w materiale zagęszczanym wybuchowo obserwowano częściowy rozpad fazy TiC. Natomiast spiekanie impulsami prądowymi powodowało rozrost krystalitów obu faz do ok. 100 nm.

Słowa kluczowe: mechaniczna synteza, zagęszczanie proszków, nanokompozyty, faza międzymetaliczna NiAl, TiC

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NiAl-TiC NANOCOMPOSITES OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING AND POWDER CONSOLIDATION

In order to obtain nanocrystalline NiAl-TiC composites, mechanical alloying and powder consolidation methods were applied. Mechanical alloying processes were performed in a Fritsch P5 planetary ball mill. Mixtures of powders of pure elements, i.e. Ni, Al, Ti and graphite, giving 40 wt.% of TiC, were subjected to milling. Due to highly negative values of enthalpies of formation of NiAl and TiC (-118 and -184 kJ/mol, respectively), after several hours of milling, NiAl+TiC composite powder was obtained, as a result of solid state reaction. Three different methods of powder consolidation were employed: explosive compaction (velocity of detonation wave about 3500 m/s), pulse current sintering (1000 pulses, current 700 A, duration of pulse 0.2 s) and hot pressing under very high pressure (7.7 GPa, 1000°C, 5 min). The obtained densities of compacts after various consolidation methods were: 86, 92 and 98% of theoretical density, respectively. The sample after 7.7 GPa pressing exhibited very high microhardness 1370 HV01, while the hardness after pulse current sintering was 750 HV1. High pressure and explosive compaction methods allowed to preserve a nanocrystalline size of crystallites of both phases (NiAl and TiC). However, at least partial decomposition of TiC was observed as a result of explosive compaction. On the other hand, pulse current sintering resulted in the increase of crystallite size up to about 100 nm.

Key words: mechanical alloying, powder consolidation, nanocomposites, intermetallic NiAl, TiC

WSTĘP

Kompozyty o osnowie metalicznej czy fazy międzymetalicznej umacniane fazą ceramiczną, jak węgliki, tlenki lub borki, cieszą się zainteresowaniem ze względu na swoje dobre właściwości mechaniczne. Są one najczęściej otrzymywane na osnowie aluminidków NiAl, FeAl i TiAl, wykazujących niską gęstość, wysoką temperaturę topnienia, dobrą odporność korozyjną czy żaro-

odporność. Wprowadzenie fazy ceramicznej do osnowy

może jeszcze poprawić właściwości materiału, wymagane do zastosowań strukturalnych [1-3]. Materiały te wytwarzane są tradycyjnymi metodami, takimi jak: metalurgia proszków, odlewanie czy spiekanie reaktywne [4]. Inną metodą otrzymywania tych kompozytów jest

^{1,4,5} dr inż., ^{2,3} prof. dr hab.

mechaniczna synteza MS (ang. mechanical alloying). Metoda ta polega na mieleniu odpowiednich mieszanin proszkowych w młynku kulowym [5]. W przypadku otrzymywania kompozytów wyróżnić można dwa typy procesów: pierwszy, w którym faza umacniająca w postaci węgla lub tlenku dodawana jest do mieszaniny mielonych proszków metali, oraz drugi, w którym materiał wytwarzany jest *in situ*, w wyniku reakcji w stanie stałym.

W niniejszej pracy przedstawiono wstępne wyniki badań dotyczących otrzymywania kompozytów o osnowie fazy NiAl z 40% udziałem wagowym fazy ceramicznej. Do ich wytworzenia zastosowano metodę mechanicznej syntezy, w jej odmianie zwanej reaktywnym mieleniem. Przedstawiono wyniki badań wpływu metody scalania proszków kompozytowych na uzyskane gęstości materiału i na wielkość krystalitów fazy międzymetalicznej i fazy ceramicznej.

METODYKA BADAŃ - WYTWARZANIE PROSZKÓW KOMPOZYTOWYCH I ICH KONSOLIDACJA

W ramach realizowanych badań przeprowadzono procesy mechanicznej syntezy MS, wychodząc z mieszaniny proszków czystych pierwiastków niklu, aluminium, tytanu i węgla, w celu otrzymania proszku kompozytowego NiAl+TiC. Procesy MS prowadzono w kulowym młynku planetarnym Fritsch Pulverisette P5, stosując pojemniki i mielniki (kule Φ 10 mm) stalowe. Młynek pracował przy 250 obr/min, w czasie 15 min pracy - 5 min przerwy w celu zapobieżenia przegrzewania się proszku. Stosunek masy kul do masy proszku wynosił 10:1. Masa mielonego proszku wynosiła 10 g. Proces prowadzono w atmosferze ochronnej argonu. Załadowywanie pojemnika proszkiem, jak i pobieranie proszku do badań na poszczególnych etapach procesu odbywało się w glove-bagu.

W badaniach wykorzystano następujące materiały proszkowe firmy ABCR: nikiel o czystości 99,8% i wielkości cząstek proszku 20 μm , aluminium o czystości 99,8% i wielkości 10 μm , grafit o czystości 99% i wielkości 5 μm oraz tytan firmy Japan Chemicals o czystości 99,7% i wielkości 10 μm . Przygotowano odpowiednie naważki proszków odpowiadające 40% wag. udziałowi TiC.

Zastosowano trzy metody zagęszczania proszku: wybuchowe, spiekanie impulsami silnopiędowymi oraz prasowanie pod bardzo wysokim ciśnieniem. W pierwszej metodzie proszek zagęszczano wskutek przejścia przez próbkę fali uderzeniowej o prędkości 3500 m/s, natomiast w drugiej metodzie przepuszczane były co 2 s impulsy prądowe w liczbie 1000, o natężeniu 700 A i czasie trwania 0,2 s przez próbkę ścisną osiowo

(40 MPa). W tej ostatniej metodzie mierzony wzrost temperatury próbki nie przekraczał 500°C. Natomiast trzecią metodą zagęszczania proszków kompozytowych NiAl-TiC było prasowanie quasi-izostatyczne na prasie toroidalnej typu Belt, przy ciśnieniu 7,7 GPa, w temperaturze 1000°C przez 5 min.

Dyfrakcyjne badania rentgenowskie przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru Philips, wykorzystując promieniowanie CuK_α ($\lambda = 0,15418$ nm). Średnie rozmiary krystalitów i wielkość odkształceń sieciowych obliczono na podstawie poszerzenia linii dyfrakcyjnych, wykorzystując metodę Williamsona-Halla [6]. W tej metodzie wielkość krystalitów D i odkształcenia sieciowe e związane są z poszerzeniem linii dyfrakcyjnych β i kątem Bragga θ zależnością: $\beta \cos \theta = \lambda/D + 4e \sin \theta$. Kreśląc $\beta \cos \theta$ w funkcji $\sin \theta$, z nachylenia prostej otrzymujemy wartość odkształceń sieciowych, a z odwrotności przecięcia z osią rzędnych - średnią wielkość krystalitów. Natomiast wielkość parametru sieci liczone z użyciem wszystkich linii dyfrakcyjnych i korzystając z funkcji ekstrapolacyjnej $\cos^2 \theta / \sin \theta$.

Gęstość próbek po zagęszczaniu określano metodą ważenia hydrostatycznego (metoda Archimedes), wykorzystując urządzenie firmy Gilbertini E154. Mikrotwardość mierzono metodą Vickersa za pomocą urządzenia firmy Zwick, stosując obciążenie 100 g. W przypadku wyznaczania twardości stosowano obciążenie 1 kg.

WYNIKI BADAŃ

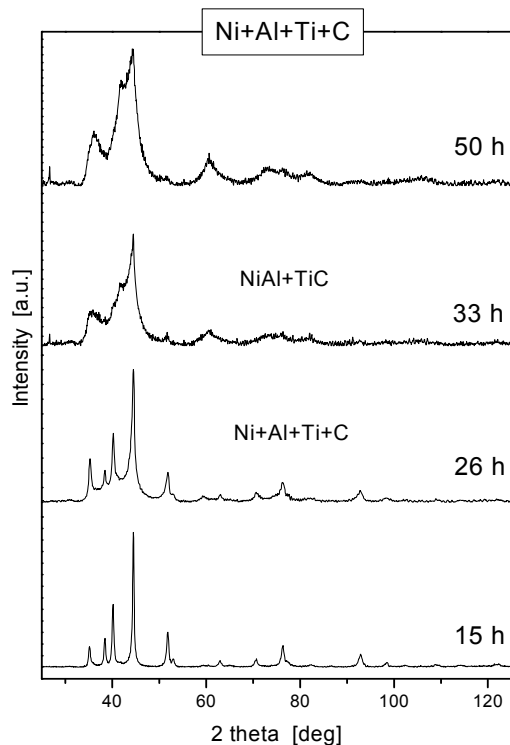
Badania rentgenowskie

Rysunek 1 przedstawia zestaw dyfraktogramów dla materiału poddanego mechanicznej syntezie w zależności od czasu mielenia proszków Ni+Al+Ti+C. Zasadniczą jakościową różnicę widać pomiędzy zapisami dla 26 i 33 h procesu mielenia, co świadczy o zajściu reakcji tworzenia nowych faz. Na rysunku 2 linie dyfrakcyjne dla mieszaniny sprzed reakcji (15 h) i po jej zajściu (33 h) zostały opisane, jednoznacznie wskazując na utworzenie się faz NiAl i TiC. Mielenie prowadzono przez 50 h, spowodowało to dalsze przemiany (rys. 1).

Uzyskany po 50 h mielenia proszek kompozytowy NiAl+TiC poddano nagrzewaniu w kalorymetrze (Perkin Elmer DSC 7) do 700°C z szybkością 20°C/min. Na krzywych kalorymetrycznych nie zaobserwowano żadnych efektów cieplnych, co wskazuje na brak przemian w badanym materiale podczas jego nagrzewania. Potwierdziły to zamieszczone na rysunku 3 dyfraktogramy proszku po nagrzewaniu, niewykazujące różnic w stosunku do proszku tylko po mieleniu. Pokazano na nim także zapisy dyfrakcyjne próbek po zagęszczaniu.

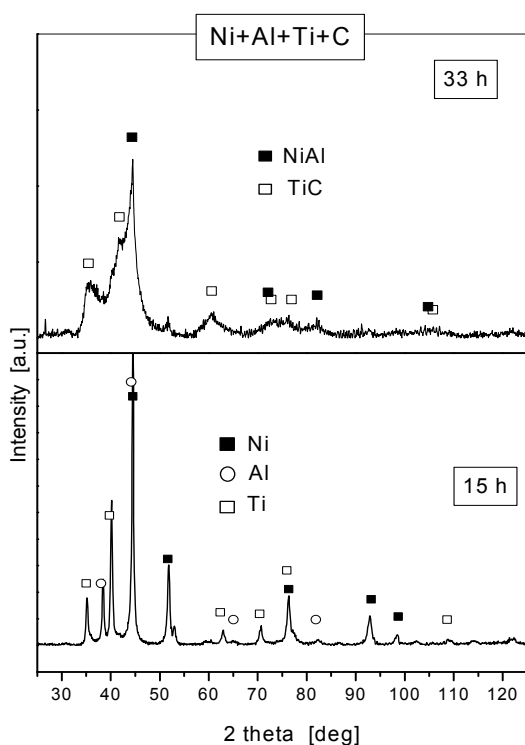
Jak widać na rysunku 3, występuje znaczna różnica w zapisach rentgenowskich próbek zagęszczanych różnymi metodami. Prasowanie pod wysokim ciśnieniem nie

doprowadziło do rozrostu krystalitów, czego odzwierciedleniem są bardzo poszerzone linie dyfrakcyjne faz NiAl i TiC. Natomiast spiekanie impulsami prądowymi spowodowało znaczne wyostrenie linii dyfrakcyjnych, a co za tym idzie - rozrost wielkości krystalitów.



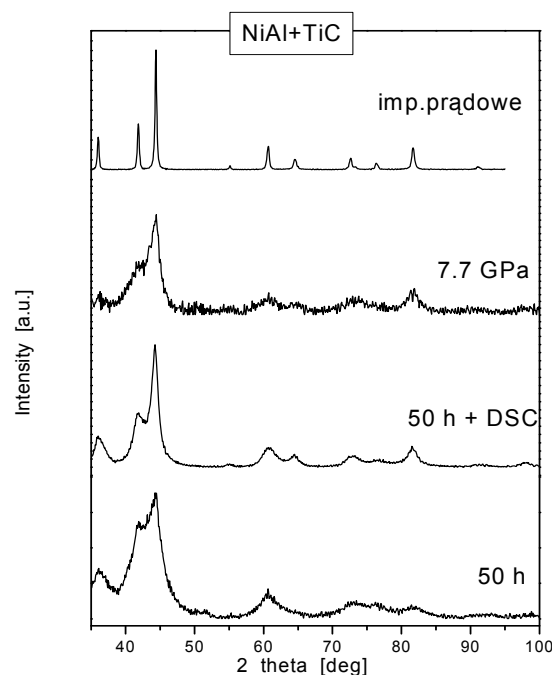
Rys. 1. Dyfraktogramy mieszaniny Ni+Al+Ti+C po różnych czasach mielenia

Fig. 1. XRD patterns of Ni+Al+Ti+C after various milling times



Rys. 2. Zidentyfikowane linie dyfrakcyjne faz sprzed i po zajęciu reakcji

Fig. 2. Identified diffraction lines of phases existing before and after reaction



Rys. 3. Zapisy dyfrakcyjne proszku tylko po mieleniu (50 h), po mieleniu i nagrzewaniu w kalorymetrze (50 h + DSC), po prasowaniu pod wysokim ciśnieniem (7,7 GPa) oraz po spiekaniu impulsami prądowymi (1000 impulsów)

Fig. 3. XRD patterns of the samples after milling only (50 h), after milling and subsequent heating in the DSC up to 700°C (50 h + DSC), after high pressure consolidation (7.7 GPa) and after pulse current sintering (1000 pulses)

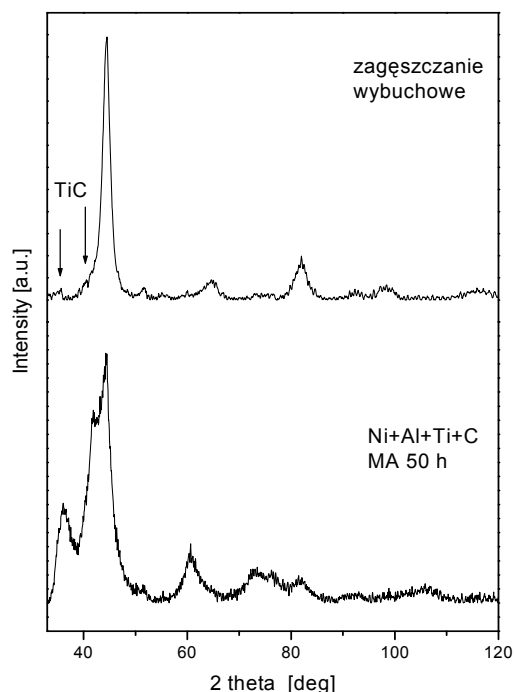
Obliczone metodą Williamson-Halla wielkości krystalitów i wielkość odkształceń sieciowych dla NiAl i TiC w próbkach po mieleniu, po mieleniu i nagrzewaniu w kalorymetrze, po prasowaniu wysokociśnieniowym i spiekaniu impulsowym zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Wielkość krystalitów D i odkształceń sieciowych e w fazach NiAl i TiC po mechanicznej syntezie (MS), po MS i nagrzewaniu w kalorymetrze (DSC) oraz po mechanicznej syntezie i zagęszczaniu

TABLE 1. Crystallite size D and lattice strain e for NiAl and TiC after mechanical alloying (MS), after MS and heating in the DSC and after consolidation

	NiAl		TiC	
	D , nm	e , %	D , nm	e , %
50 h MS	10	1,45	4	0,65
50 h MS + DSC	12	0,12	8	0,45
prasowanie. 7,7 GPa, 1000°C, 5 min	11	0,20	6	0,50
spiekanie impulsami prądowymi	105	0,2	127	0,2

Nagrzewanie proszku w kalorymetrze nie spowodowało rozrostu krystalitów, zmalały za to znacznie odkształcenia sieciowe (tab. 1). Prasowanie pod wysokim ciśnieniem pozwoliło na zachowanie nanokrystalicznej natury materiału, a spiekanie impulsami prądowymi doprowadziło do znacznego rozrostu krystalitów faz NiAl i TiC, do wielkości ponad 100 nanometrów.



Rys. 4. Zapisy dyfrakcyjne proszku po 50 h mechanicznej syntezy i po zagęszczaniu wybuchowym

Fig. 4. XRD patterns for NiAl+TiC powder after 50 h of mechanical alloying and explosive compaction

Natomiast zagęszczanie wybuchowe przyniosło dość nieoczekiwane rezultaty. Z zapisu dyfrakcyjnego próbki po zagęszczaniu zniknęły bowiem linie od fazy TiC (położenie dwóch najsilniejszych zaznaczono strzałkami na rys. 4), co może świadczyć o rozpadzie węgla tytanu. Przeprowadzone obliczenia metodą Williamsona-Halla dla fazy NiAl wskazują na niewielki rozrost wielkości krystalitów do $D = 15$ nm. Wyniki uzyskane dla próbek po zagęszczaniu wybuchowym wymagają jednak dalszej weryfikacji.

Pomiar gęstości oraz twardości

Gęstość próbek kompozytowych po zagęszczaniu kształtowała się następująco: po prasowaniu wysokociśnieniowym 7,7 GPa wynosiła 97÷98% gęstości teoretycznej, po spiekaniu impulsami prądowymi 92% wartości teoretycznej, natomiast po zagęszczaniu wybuchowym osiągnęła jedynie 86%. Nie przeprowadzono jednak żadnych dodatkowych obróbek cieplnych,

mogących wpłynąć na poprawę gęstości, szczególnie w przypadku próbek zagęszczanych wybuchowo.

Dla próbek prasowanych wysokociśnieniowo obserwowano bardzo dużą mikrotwardość 1370 HV01. Próbki po spiekaniu impulsami prądowymi wykazywały twardość na poziomie 750 HV1.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Podsumowując rezultaty przeprowadzonych badań stwierdzić należy, iż metoda mechanicznej syntezy doprowadziła do uzyskania proszku kompozytowego NiAl+TiC w procesie mielenia mieszanin proszków czystych pierwiastków. Proszek ten charakteryzuje się średnimi rozmiarami krystalitów rzędu kilku, kilkunastu nanometrów. Zastosowanie bardzo wysokiego ciśnienia 7,7 GPa, przy jednoczesnym krótkotrwałym działaniu temperatury 1000°C w ciągu 5 min pozwoliło uzyskać kompozyt o gęstości 97% teoretycznej i mikrotwardości 1370 HV01, przy zachowaniu nanokrystalicznej natury materiału. Metoda spiekania impulsami prądowymi również dała pozytywne rezultaty, aczkolwiek prowadziła do rozrostu krystalitów, a uzyskane gęstości były niższe i wynosiły 92%. Próbki zagęszczane wybuchowo miały gęstość zaledwie 85÷87% gęstości teoretycznej, w których nie stwierdzono rozrostu krystalitów. Ponadto w przypadku TiC charakteryzującego się bardzo małymi krystalitami o wielkości 5 nm zagęszczanie wybuchowe prawdopodobnie doprowadziło do jego częściowego rozpadu.

Przedstawione rezultaty wskazują, iż możliwe jest uzyskanie nanokrystalicznych kompozytów typu NiAl-TiC, wykorzystując proces syntezy mechanicznej i późniejszego zagęszczania proszków. Dalszych badań wymagają jednak procesy ich zagęszczania, tj. optymalizacja ich parametrów, która pozwoliłaby na zachowanie nanokrystalicznej struktury kompozytu przy jednoczesnej maksymalnej gęstości.

Praca realizowana w ramach projektu badawczego PBZ-KBN-041/T08/02-09.

LITERATURA

- [1] Graves J.A., Bowman R.R., Lewandowski J.J. (eds), Intermetallic Matrix Composites III, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh, PA, 1994, 350-360.
- [2] Miracle D.B., Mendiratta M.G., (w:) J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (eds), Intermetallic Composites in Intermetallic Compounds, Wiley, Chichester 1994, 2, 287-292.
- [3] Koch C.C., Mater. Sci. Eng. A 1998, 244, 39-50.
- [4] Froyen L., Proc. Int. Conf. Light Alloys and Composites, Dutkiewicz J., Pietrowski S. (eds), Lodart, Łódź 1994, 13-20.

-
- [5] Gilman P.S., Benjamin J.S., *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1983, 13, 279-284.
[6] Williamson G.K., Hall W.H., *Acta Metall.* 1953, 1, 22-30.

Recenzent
Stefan Szczepanik