

Edward Fraś¹, Andrzej Janas², Andrzej Kolbus⁴

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

Stanisław Wierzbński³

Akademia Pedagogiczna, Instytut Techniki, ul. Podchorążych 2, 30-048 Kraków

SYNTEZA I OCENA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH KOMPOZYTU *IN SITU* Ni₃Al-TiC

Kompozyty na osnowie metalowej postrzegane jako nowoczesne materiały konstrukcyjne, atrakcyjne ze względu na swoje właściwości użytkowe, od wielu lat znajdują się w centrum zainteresowania licznych ośrodków naukowo-badawczych. Wśród materiałów kompozytowych szczególnie interesującą grupę stanowią kompozyty *in situ*, w których fazy wzmacniające generowane są w następstwie zachodzących reakcji chemicznych w ciekłej osnowie metalowej, bezpośrednio w procesie metalurgicznym. Zazwyczaj osnowę kompozytów metalowych stanowią czyste metale, takie jak: aluminium, magnez, tytan, kobalt, miedź bądź też ich dwu- lub wieloskładnikowe stopy. W charakterze cząstek wzmacniających stosuje się wysoko-topliwe, o dużej twardości, związki ceramiczne typu węglików, borków i azotków tytanu, hafnu, wanadu, wolframu, molibdenu lub niobu. W ostatnich latach pojawiła się kolejna generacja kompozytów, których osnowę stanowią fazy międzymetaliczne z układów równowagi Ni-Al (aluminidy niklu, czyli związki aluminium i niklu, typu NiAl, Ni₃Al, Ni₂Al₃) oraz Fe-Al, generacja kompozytów o wysokich właściwościach użytkowych, przewidywanych do pracy w podwyższonych temperaturach, odpornych na korozję.

SYNTHESIS AND MECHANICAL PROPERTIES EVALUATION OF *IN SITU* Ni₃Al-TiC COMPOSITE

Metal matrix composites (MMCs) are a new range of advanced materials used mainly at elevated temperatures where existing materials are not suitable for use. The materials have a combination of different superior properties to an unreinforced matrix, which can result in a number of service benefits, among which are: increased strength, higher elastic modulus, higher service temperature, improved wear resistance, decreased weight, better fatigue resistance, high toughness and impact properties, low thermal shock, high electrical and thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion and high vacuum environmental resistance. By varying the matrix material and particle content, the desired strength and ductility properties can be designed.

The discovery by Aoki and Izumi of a method of plasticization of the polycrystalline Ni₃Al intermetallic phase by the addition of boron, which while segregating to the boundaries increases the strength of cohesion between the grains. The boron reduces the intermetallic brittleness, as well as contributes to the increase of consolidation of a solid solution by blocking the dislocations.

Figures 2a, b show the mechanical characteristics of the NiAlB alloys in the system of σ - ϵ -B wt.% (Fig. 2a) and $R_{0.2}$ -B wt.% (Fig. 2b) systems for the specimens deformed at room temperature in compression tests, respectively. In Figure 3 shows the influence of boron contents on the uniform elongation determined in the compression test. On the both, Figure 2b and Figure 3, is visible that optimum boron contents is 0.05 wt.%. Metallographic and scanning pictures on Figures 6-9 presents phase Ni₃Al before and after synthesis TiC.

The paper bring an information about SHSB method of manufacturing new generation of composites based on Ni₃Al intermetallic phase reinforced TiC particles.

WSTĘP

W pracy przedstawiono metodykę wytwarzania kompozytu nowej generacji, którego osnowę stanowi związek międzymetaliczny Ni₃Al, a fazę wzmacniającą - wysokotopliwe węgliki tytanu. Węgliki tytanu wytworzono oryginalną metodą SHSB (selfpropagating high temperature synthesis in bath - samorozprzestrzeniająca się egzotermiczna reakcja w kąpeli metalowej), opracowaną przez autorów projektu [1]. Za wyborem fazy międzymetalicznej - aluminidu niklu - jako osnowy kompozytu przemawiają jej interesujące właściwości

fizykochemiczne i mechaniczne. Technologii wytwarza-

nia tych faz oraz określaniu ich właściwości mechanicznych, trybologicznych i antykorozyjnych poświęcono wiele opracowań naukowych [8-10].

Aluminid niklu charakteryzuje bowiem wysoka odporność na utlenianie oraz stabilność właściwości mechanicznych w szerokim zakresie temperatury, co czyni go atrakcyjnym materiałem dla wielu zastosowań konstrukcyjnych. Wytrzymałość na rozciąganie związków faz międzymetalicznych, zawierających aluminium i nikiel,

¹ prof. zw. dr hab. inż., ² dr, ³ dr hab. inż., ⁴ mgr inż.

rośnie wraz z temperaturą i osiąga wartości maksymalne - w zależności od średniej średnicy ziaren - w zakresie temperatur 923÷1123 K. W przeciwieństwie do wielu nadstopów na osnowie niklu materiały te wykazują zadowalającą wytrzymałość na ściskanie w zakresie temperatur 923÷1373 K, a także podwyższoną wytrzymałość na zmęczenie, co wiąże się z jednorodnością i brakiem segregacji chemicznej w materiale osnowy. Aluminidy niklu wykazują także wysoką odporność na pełzanie oraz wzrastającą, z podwyższeniem temperatury, odporność na zużycie mechaniczne. Charakteryzują się one również wysoką odpornością na erozję kawitacyjną [2].

Na tle wielu pożądaných właściwości materiałów na osnowie związków aluminium i niklu cechą ograniczającą szersze zastosowanie w technice aluminidów niklu jest niedostateczna plastyczność, a w wielu przypadkach wręcz kruchość. Zwiększenie plastyczności i ograniczenie kruchości dla aluminidu niklu typu Ni_3Al możliwe jest poprzez zastosowanie mikrododatków stopowych, a szczególnie boru [3] oraz niobu, cyrkonu, chromu lub hafnu w związkach aluminium z żelazem [4].

W niniejszej pracy proponuje się polepszenie właściwości mechanicznych materiałów na osnowie związków międzymetalicznych poprzez:

- zwiększenie plastyczności materiału będącego czystym związkiem międzymetalicznym na osnowie niklu i aluminium poprzez wprowadzenie mikrododatku boru, a następnie
- przekształcenie materiału po jego uplastycznieniu w kompozyt wzmocniony zbrojony cząstkami TiC.

Wytworzony opisanym sposobem materiał kompozytowy można wykorzystać na elementy konstrukcji, które wymagają, w szerokim zakresie temperatury, podwyższonych właściwości mechanicznych.

Przetworzenie wysoko wytrzymałych faz międzymetalicznych zawierających aluminium w kompozyt wzmocniony żarowytrzymałymi, twardymi węglnikami, pozwoli na pełne wykorzystanie jego własności wytrzymałościowych i trybologicznych.

Przeprowadzono syntezę cząstek węgla tytanu, metodą SHSB [1], bezpośrednio w kąpeli ciekłego związku międzymetalicznego Ni_3Al . Metoda ta pozwala sterować udziałem objętościowym fazy wzmacniającej, rozmiarem cząstek. Metoda syntezy faz wzmacniających w osnowie kompozytu zapewnia ponadto:

- stabilność termodynamiczną wyrobu oraz brak reakcji chemicznych na granicach międzyfazowych,
- zarodkowanie fazy wzmacniającej w kąpeli metalowej, zapewniające czystą powierzchnię międzyfazową z polepszoną zwilżalnością,
- niewielkie wymiary cząstek wzmacniających, zależne od kontrolowanych parametrów kinetyki reakcji,
- możliwość wykorzystania tradycyjnych urządzeń odlewniczych do wytwarzania kompozytów oraz gotowych elementów konstrukcji.

Wybór węgla tytanu jako fazy wzmacniającej został podyktowany jego interesującymi właściwościami fizykochemicznymi, a w szczególności:

- gęstością niewiele odbiegającą od gęstości osnowy,
- dużą twardością,
- wysokim modułem sprężystości w szerokim zakresie temperatur,
- wysoką temperaturą topnienia.

Brak reakcji chemicznych pomiędzy osnową i fazą wzmacniającą [5] wpływa na przydatność kompozytu do wytwarzania elementów konstrukcji przeznaczonych do długotrwałej pracy w podwyższonych temperaturach. W opisywanych badaniach aluminid niklu Ni_3Al wytworzono metodą „oszczędnościowego procesu wytapiania” (OPW), którą opisano m.in. w pracy [2]. Poprzez odpowiedni dobór udziału objętościowego, wymiaru i rozłożenia węglików tytanu w osnowie możliwe jest projektowanie kompozytu o pożądaných właściwościach.

Wspomnianymi parametrami stereologicznymi można sterować w kierunku optymalizacji struktury i właściwości użytkowych kompozytu poprzez zmianę ilości wprowadzanych do osnowy składników reakcji egzotermicznej w formie sprasowanych brykietów Ti-C-Al oraz czasu syntezy kompozytów.

WYTWARZANIE I UPLASTYCZNIANIE OSNOWY KOMPOZYTU

Specyfika wytapiania aluminidu niklu związana jest z:

- dużą różnicą temperatur topnienia aluminium i niklu,
- występowaniem reakcji egzotermicznych, towarzyszących syntezie stopów międzymetalicznych, co wpływa na sposób prowadzenia procesu metalurgicznego.

Ze względu na gwałtowny wzrost temperatury do 1600 K bezpośrednio po zajściu reakcji egzotermicznej pomiędzy aluminium i niklem, w atmosferze powietrza, następuje utlenianie aluminium i utworzenie żużla, utrudniającego precyzyjną kontrolę składu stopu. W związku z tym zdecydowano się na wytworzenie stopu Ni-Al (Ni_3Al) metodą próżniową w piecu próżniowym Balzera, stosując następujące parametry wytopu:

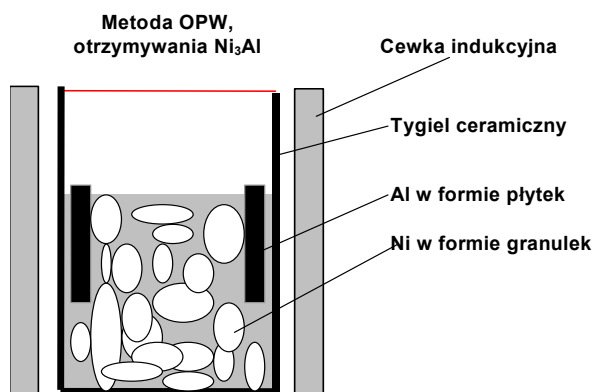
- proces OPW w atmosferze argonu przy podciśnieniu gazu rzędu 0,5 MPa,
- stała moc zasilania 5 kW,
- czas procesu od włączenia zasilania pieca do momentu zalewania 700 s.

Schemat ułożenia materiału wsadowego wg metody OPW przedstawiono na rysunku 1. Po roztopieniu aluminium i nagraniu mieszaniny ciekłego aluminium z granulami niklu do temperatury 1080 K, w tyglu umieszczonym w cewce pieca indukcyjnego, na granicy

kontaktu ciekłe aluminium i nikiel, rozpoczyna się reakcja egzotermiczna, w wyniku której temperatura kąpieli gwałtownie wzrasta do 1600 K. Proces tworzenia stopu Ni-Al trwa kilka sekund, po czym po zakończeniu reakcji egzotermicznej stop można odlewać klasycznymi metodami do formy, którą w omawianym przypadku była podgrzana kokila metalowa.

Opisaną metodą otrzymano fazę Ni₃Al o składzie stechiometrycznym i z różnymi dodatkami boru. Przeprowadzono badania nad wpływem mikrododatku boru na objętość komórki elementarnej fazy Ni₃Al, parametr sieciowy oraz właściwości mechaniczne, takie jak umowna granica plastyczności ($R_{0,2}$) i wydłużenie względne (A). Bor dodawano do ciekłego metalu w postaci zaprawy Al-B3% po zakończeniu reakcji egzotermicznej. Zawartość boru w fazie międzymetalicznej Ni₃Al

wynosiła: 0,001; 0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 i 0,2% wag.



Rys. 1. Schemat metody oszczędnościowego wytopu (OPW)

Fig. 1. Scheme of Exo-Melt method

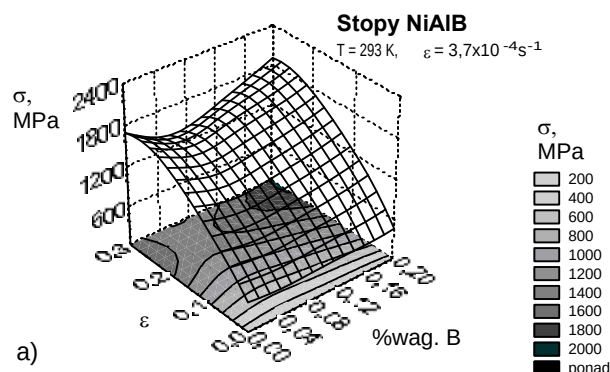
WPLYW MIKRODODATKÓW BORU NA UPLASTYCZNIE NIE FAZY Ni₃Al

W 1979 roku Aoki i Izumi [3] odkryli sposób uplastyczniania fazy międzymetalicznej Ni₃Al poprzez dodatek boru, który, segregując do granic, zwiększa siłę kohezji pomiędzy ziarnami. Dodatek boru obniża kruchość fazy międzymetalicznej, a także wpływa na wzrost umocnienia roztworu stałego przez blokowanie ruchu dyslokacji [6-8].

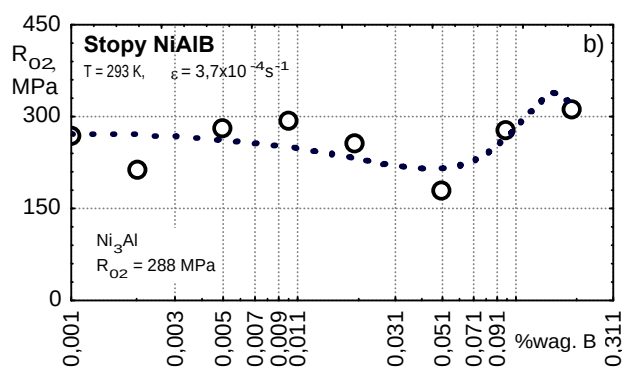
Na rysunkach 2 i 3 pokazano wpływ zawartości boru na wartości naprężenia płynięcia plastycznego przy różnych poziomach odkształcenia, jak również na zmianę wartości umownej granicy plastyczności i wydłużenia równomiernego. Prezentowane na wykresach wartości określono w testach jednoosiowego ściskania stopów NiAlB prowadzonych w temperaturze 293 K z prędkością $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Analiza charakterystyk mechanicznych odkształcania stopów NiAlB wykazała, że w miarę wzrostu zawartości

boru od 0 do 0,05% wag. występuje tendencja do niewielkiego zwiększenia plastyczności mierzonej równomiernym skróceniem próbek poddawanych testom ściskania, przy jednoczesnym obniżeniu wskaźnika $R_{0,2}$, przy zawartości boru w aluminidzie niklu 0,05% wag.



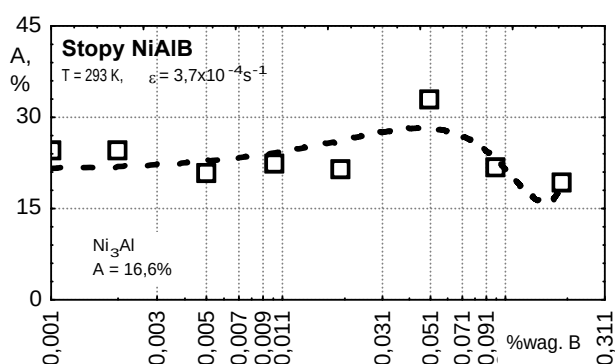
a)



b)

Rys. 2. Charakterystyki mechaniczne odkształcania stopu NiAlB: a) naprężenie płynięcia plastycznego (σ) w funkcji stopnia odkształcenia (ϵ) i zawartości boru, b) wartości granicy plastyczności ($R_{0,2}$) w zależności od zawartości boru, wyznaczone w testach ściskania

Fig. 2. Mechanical characteristics of deformation NiAlB alloys: a) the stress of plastic flow (σ) as a function of the deformation degree (ϵ) and boron contents, b) values of yield stress ($R_{0,2}$) as a function boron contents, determined in the compression tests

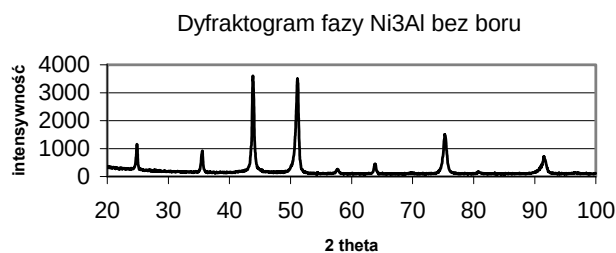


Rys. 3. Wpływ zawartości boru w stopach NiAlB na poziom wydłużenia równomiernego wyznaczony w testach ściskania

Fig. 3. The influence of boron contents on the level of uniform elongation, determined in the compression tests

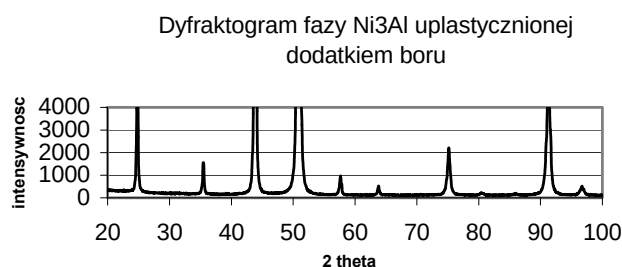
BADANIA STRUKTURALNE OSNOWY KOMPOZYTU

W celu oceny struktury aluminidu niklu Ni_3Al , przed i po dodaniu mikrododatków boru, porównano dyfraktogramy próbek wykonanych przed i po procesie uplastycznienia. Wyniki przedstawiono na rysunkach 4 i 5, na których nie obserwowano istotnych zmian położenia refleksów dyfrakcyjnych.



Rys. 4. Dyfraktogram czystej fazy Ni_3Al

Fig. 4. Diffraction pattern of pure Ni_3Al phase



Rys. 5. Dyfraktogram fazy Ni_3Al po uplastycznieniu borem

Fig. 5. Diffraction pattern of Ni_3Al phase after boron plasticization

SYNTEZA KOMPOZYTU $\text{Ni}_3\text{Al-TiC}$

W kąpieli Al-Ni-B metodą SHSB wytworzono węgliki tytanu w ilości 5% udziału objętościowego. Sposób postępowania był następujący: tytan i węgiel zostały wprowadzone do kąpieli metalu o temperaturze 1700 K w postaci sprasowanego pod ciśnieniem 500 MPa brykiety proszkowego Ti-C-Al. Wsad do pieca próżniowego składał się z niklu, aluminium oraz zaprawy AlB3% w ilości, którą przedstawia tabela 1. Skład brykiety zamieszczono w tabeli 2.

TABELA 1. Osnowa kompozytu
TABLE 1. Matrix of composite

Składnik	Ilość, g	Objętość, cm^3
Ni	440,00	74,4
Al	45,40	
AlB3	8,00	

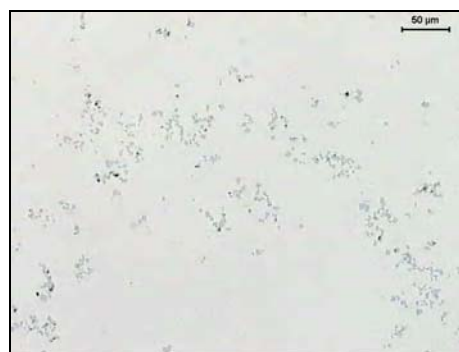
TABELA 2. Skład brykiety

TABLE 2. Contents of briquette

Składnik	Ilość, g	Objętość, cm^3
Ti	14,78	3,72
Al	14,00	
C	3,70	

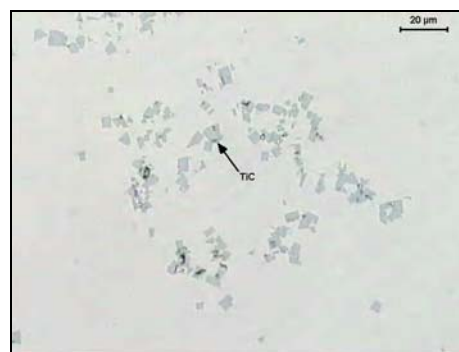
Brykiety zanurzano w kąpieli ciekłego metalu przy podciśnieniu argonu w piecu próżniowym Balzers. Po zetknięciu się brykiety z powierzchnią swobodną kąpieli metalowej stopu Ni-Al została zainicjowana reakcja egzotermiczna syntezy węglika tytanu. Po upływie 5 minut zawieszoną $\text{Ni}_3\text{Al-TiC}$ odlewano do kokili metalowej podgrzanej do temperatury 550 K. Z tak przygotowanego materiału wykonano próbki do badań strukturalnych i wytrzymałościowych.

Mikrostrukturę wytworzonego kompozytu z wydzielonymi cząstkami węglików tytanu pokazano na rysunkach 6 i 7, natomiast na rysunkach 8 i 9 zamieszczono obrazy skaningowe przełomów fazy Ni_3Al przed syntezą w niej węglików tytanu oraz kompozytu $\text{Ni}_3\text{Al-TiC}$ (5% obj. TiC).



Rys. 6. Mikrofotografia kompozytu $\text{Ni}_3\text{Al-TiC}$, pow. 200x

Fig. 6. Micrograph of $\text{Ni}_3\text{Al-TiC}$ composite, magn. 200x



Rys. 7. Mikrofotografia kompozytu $\text{Ni}_3\text{Al-TiC}$, pow. 500x

Fig. 7. Micrograph of $\text{Ni}_3\text{Al-TiC}$ composite, magn. 500x

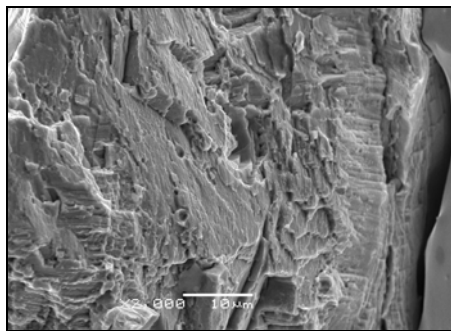
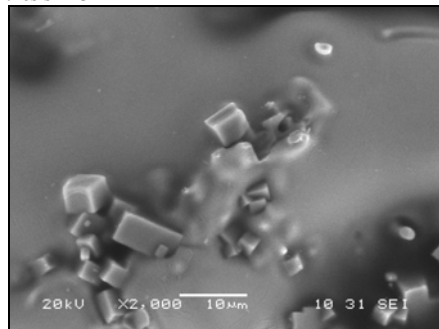
Rys. 8. Obraz skaningowy przelomu fazy Ni₃Al przed syntezą TiCFig. 8. Scanning picture of specimens fracture of Ni₃Al phase before synthesis TiCRys. 9. Obraz skaningowy przelomu próbki kompozytu Ni₃Al-TiC po syntezie TiC. Widoczne wydzielania TiC skupione w przestrzeni międzyczendrytycznejFig. 9. Scanning picture of specimens fracture for Ni₃Al-TiC composite after synthesis TiC. Visible TiC precipitation collect into interdendritic space

TABELA 3. Porównanie właściwości wytrzymałościowych fazy międzymetalicznej przed i po przekształceniu w kompozyt

TABLE 3. Comparison of mechanical properties intermetallic phase before and after transform into composite

Material	$R_{0,2}$, MPa	A, %
Czysta osnowa Ni ₃ Al z dodatkiem 0,05% B	178,02	32,8
Kompozyt Ni ₃ Al-TiC	213,38	25,33

Mikrofotografie zgłądów metalograficznych materiału kompozytowego Ni₃Al-TiC pokazują rozmieszczone w przestrzeniach międzyczendrytycznych skupiska wydzieleń węglików tytanu o rozmiarach od 2 do 10 mikrometrów. Obserwacje te potwierdzają obrazy skaningowe z przelomów próbek fazy Ni₃Al przed syntezą TiC i kompozytu Ni₃Al-TiC. Wykonano badania wytrzymałościowe. Do badań wybrano fazę Ni₃Al z dodatkiem boru w ilości 0,05% oraz kompozyt Ni₃Al-TiC. Rezultaty badań wytrzymałościowych w teście ściskania przedstawiono w tabeli 3. Porównano

w niej umowną granicę plastyczności $R_{0,2}$ dla kompozytu Ni₃Al-TiC (5% obj. TiC) i dla czystej osnowy Ni₃Al, uplastycznionej dodatkiem 0,05% boru, oraz wartość wydłużenia równomiernego A.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- metoda syntezy SHBS umożliwia otrzymanie kompozytu na osnowie Ni₃Al, umacnianego węglkami tytanu,
- kompozyty Ni₃Al-TiC (5% obj.) charakteryzuje większa wartość $R_{0,2}$ przy zadowalającej jeszcze plastyczności,
- metodę OPW można wykorzystać do syntezy materiału przeznaczonego na osnowę kompozytu Ni₃Al-cząstki ceramiczne,
- dodatek 0,05% wag. boru optymalnie uplastycznia fazę Ni₃Al.

Publikacja wykonana w ramach realizacji projektu badawczego nr 7 T08B 046 19.

LITERATURA

- [1] Janas A., Podstawy wytwarzania kompozytu Al + TiC i ocena jego wybranych właściwości mechanicznych, Praca doktorska, Wydział Odlewnictwa AGH, Kraków 1998, Proj. bad.
- [2] Barcik J., Cebulski J., Inżynieria Materiałowa 1997, 1, 23.
- [3] Aoki K., Izumi O., Journal of Japan Institute of Metals 1979, 43, 1190.
- [4] Liu C.T., White C.L., Horton J.A., Acta Metallurgica 1985, 33, 213.
- [5] Lloyd D.J., International Materials Reviews 1994, 99, 1.
- [6] Liu C.T., White C.L., Acta Metallurgica 1987, 35, 643.
- [7] Taub A.I., Huang S.C., Chang K.M., Metallurgical Transaction A 1984, 15A, 399.
- [8] Huang S.C., Taub A.I., Chang K.M., Acta Metallurgica 1984, 32, 1703.
- [9] Liu C.T., White C.L., MRS Conf. Proc. 1985, 39, 363.
- [10] Deevi S.C., Sikka V.K., Processing and Applications, Intermetallics 1996, 4, 357.

Recenzent
Michał Szweycer