

Andrzej MICHALSKI, Dariusz SIEMIASZKO, Marcin ROSIŃSKI
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej

SPIEKI NiAl-0,2% at. Hf OTRZYMYWANE METODĄ IMPULSOWO-PLAZMOWEGO SPIEKANIA

Słowa kluczowe

Fazy międzymetaliczne, NiAl-Hf, spiekanie impulsowo-plazmowe, PPS.

Streszczenie

W pracy otrzymano spieki NiAl-0,2% at. Hf o twardości 330 HV1 i gęstości ok. 95% gęstości teoretycznej. Spieki konsolidowano metodą impulsowo-plazmowego spiekania PPS (Pulse Plasma Sintering) z udziałem reakcji SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) z mieszaniny proszków: Ni, Al i Hf w czasie 25 min w temperaturze 900°C przy nacisku 50 MPa.

Na podstawie przeprowadzonych badań strukturalnych, składu fazowego i chemicznego spieków w różnych stadiach procesu syntezy stwierdzono, że reakcja syntezy fazy NiAl przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie w reakcji między niklem a aluminium po kilku wyładowaniach impulsowych inicjowana jest reakcja, w której powstają fazy NiAl₃ i Ni₂Al₃ i NiAl. Następnie w temperaturze ok. 530°C z fazy NiAl₃ i Ni₂Al₃ w reakcji egzotermicznej powstaje faza NiAl.

Wprowadzenie

Faza międzymetaliczna NiAl należy do grupy nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych charakteryzujących się wysoką temperaturą topnienia, relatywnie niską gęstością, dobrą przewodnością elektryczną i cieplną oraz odpornością na utlenianie w wysokich temperaturach. Właściwości te predysponują ją jako

materiał konstrukcyjny i na powłoki do wysokotemperaturowych zastosowań [1]. Wytwarzanie tych materiałów metodami metalurgicznymi, stwarza szereg trudności technologicznych wynikających z dużej różnicy w temperaturze topnienia i parowania składników stopu, dużego ich powinowactwa do tlenu jak i wysokiej wzajemnej reaktywności niklu i aluminium. Odlewy z reguły mają gruboziarnistą strukturę, dużą kruchość i wymagają dalszej energochłonnej obróbki cieplnej czy przeróbki plastycznej.

Techniki metalurgii proszków umożliwiają wytwarzanie spieków z faz międzymetalicznych jak i wieloskładnikowych kompozytów na ich podstawie, w postaci zbliżonej do wyrobu końcowego ze strukturą drobnokrystaliczną. Jednak wcześniej wymagają one otrzymania proszków z tych materiałów, a następnie ich konsolidacji zwykle w warunkach wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury.

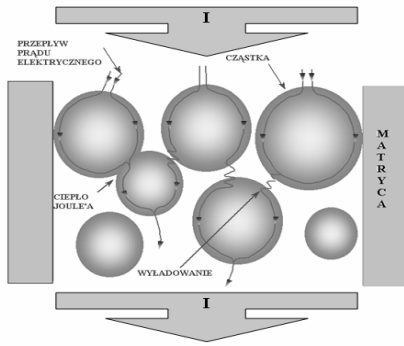
Oryginalną energooszczędną metodą znajdującą coraz szersze zastosowanie do otrzymywania materiałów ceramicznych i faz międzymetalicznych z elementarnych proszków jest samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis). Istotą metody SHS jest wykorzystanie w procesie syntezy ciepła wydzielanego w czasie reakcji egzotermicznej przebiegającej między substratami do wzrostu temperatury w układzie i podtrzymanie jej aż do całkowitego przejścia substratów reakcji w produkty. Ważną cechą procesu SHS obok bardzo małego zużycia energii ze źródła zewnętrznego jest na ogół bardzo szybki przebieg reakcji syntezy, rzędu minut a niekiedy sekund [2–4]. Natomiast istotną wadą otrzymywanych materiałów metodą SHS jest duża porowatość [5].

Odporność na wysokotemperaturowe utlenianie fazy NiAl można znacznie zwiększyć przez dodatek kilku procent Re lub Hf [6, 7].

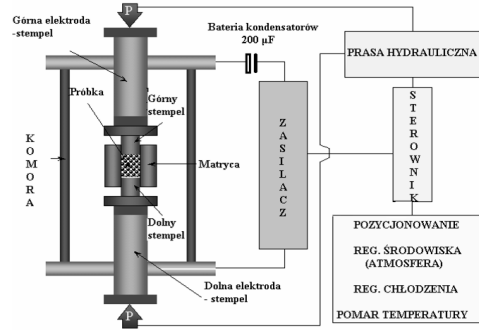
W pracy prezentowane są wstępne wyniki badań nad syntezą NiAl z dodatkiem hafnu. Spieki otrzymywano z proszków niklu, aluminium i hafnu przy wykorzystaniu metody impulsowo-plazmowego spiekania (PPS Pulse Plasma Sintering).

1. Metoda spiekania silnopiędowymi impulsami z udziałem reakcji SHS

W metodzie PPS do inicjacji reakcji SHS wykorzystywane są silnopiędowe impulsy elektryczne. Zastosowanie silnopiędowych impulsów prądu elektrycznego stwarza specyficzne warunki reakcji syntezy i spiekania proszku. Związane jest to z wydzieleniem w spiekany materiał w czasie rzędu kilkuset mikrosekund energii rzędu kilku kJ. Taki sposób grzania z jednoczesnym prasowaniem proszku zapewnia szybkie uzyskanie temperatury zapłonu reakcji SHS w całej objętości prasowanego proszku. W procesie PPS proszek nagrzewany jest ciepłem Joule'a w miejscu kontaktu cząstek oraz wyładowaniami iskrowymi powstającymi w porach między cząstkami proszku (rys.1). Na rys. 2 pokazany jest schemat urządzenia do spiekania silnopiędowymi impulsami, a na rys. 3 zdjęcie



Rys. 1. Zjawiska zachodzące w proszku podczas spiekania impulsowo-plazmowego



Rys. 2. Schemat urządzenia do spiekania impulsowo-plazmowego (PPS)

urządzenia. W procesie spiekania mieszanina proszku umieszczona jest w matrycy grafitowej pomiędzy dwoma stemplami, do których doprowadzana jest energia z baterii kondensatorów. Nagrzewanie proszku realizowane jest periodycznie powtarzaniem silnoprądowymi impulsami przez rozładowanie baterii kondensatorów (300 μF) ładowanej do napięcia maksymalnie 10 kV. Zastosowanie kondensatorów jako źródła energii elektrycznej w procesie impulsowego spiekania umożliwia otrzymanie periodycznie powtarzanych impulsów prądu o czasie trwania kilkuset mikrosekund i natężeniu kilkudziesięciu kA. Bardzo krótki czas przepływu prądu ogrzewającego proszek w porównaniu z odstępami czasowymi między kolejnymi impulsami nadaje procesowi spiekania charakter quasi-adiabadyczny, w którym średnia temperatura spiekanych cząstek proszku jest wielokrotnie niższa od temperatury chwilowej występującej w czasie przepływu prądu i osiąga bardzo wysokie wartości zapewniając szybki przebieg procesów dyfuzyjnych między cząstkami. Na rys. 4 przedstawiono schematycznie zmiany temperatury w czasie spiekania metodą PPS.

2. Metodyka badań

Spieki NiAl-0,2% at. Hf otrzymano z mieszaniny proszków aluminium (40 μm), niklu (3 μm) i hafnu (40 μm) o czystości 99,9%. Przed procesem spiekania proszki mieszano w stosunku atomowym NiAl = 1 : 1 z dodatkiem 0,2% at. Hf w młynie kulowym przez 24 godz. Następnie mieszaninę proszków zsypywano do matrycy grafitowej średnicy wewnętrznej 30 mm i wysokości 15 mm. Temperaturę i szybkość nagrzewania podczas procesu spiekania kontrolowano przez zmianę wartość energii wyładowania impulsowego obliczoną wg wzoru:

$$E = \frac{CU^2}{2}$$

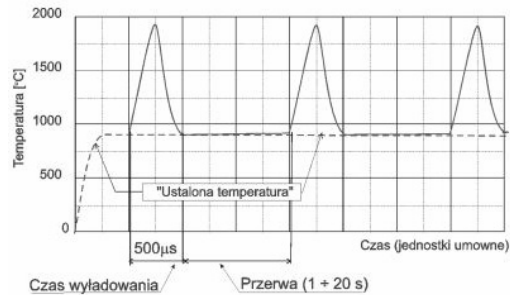
gdzie:

- E – energia wyładowania,
- U – napięcie wyładowania,
- C – pojemność kondensatorów.

oraz poprzez zmianę częstotliwości wyładowań impulsowych.



Rys. 3. Urządzenie PPS (Pulse Plasma Sintering)



Rys. 4. Zmiany temperatury podczas sinterowania impulsowo-plazmowego (PPS)

Spiekanie prowadzono przy ciśnieniu 10^{-2} Pa w dwóch etapach różniących się temperaturą i naciskiem. Czas spiekania w obu etapach był jednakowy i wynosił 10 min. Na pierwszym etapie próbki nagrzewano do temperatury ok. 430°C pod naciskiem 25 MPa. Na drugim etapie spiekania zwiększano nacisk do 50 MPa i temperaturę do 900°C . Ostatnim etapem procesu było chłodzenie próbek w próżni (10^{-2} Pa) pod obciążeniem 50 MPa. W tabelicy 1 podano parametry procesu spiekania. Temperaturę mierzono z użyciem przetwornika temperatury IR AMIR 7838-51 produkcji Ahlborn na powierzchni matrycy grafitowej, a skurcz próbki indukcyjnym czujnikiem długości.

Badania składu fazowego spieków prowadzono z użyciem dyfraktometru Philips PW 1140 z goniometrem PW 1050 stosując promieniowanie $\text{Co K}\alpha$. Obserwacje mikrostruktury oraz badania składu chemicznego prowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym HITACHI S 3500N, wyposażonym w system do analizy składu chemicznego EDS-Thermo Noran Vantage. Twardości mierzono na twardościomierzu ZWICK przy obciążeniu 1 kg (HV 1) przyłożonym na 15 s. Gęstość wyznaczano metodą Archimedesusa, z użyciem wagi RadWag WPS 510/C/2 z oprzyrządowaniem do pomiaru gęstości ciał stałych.

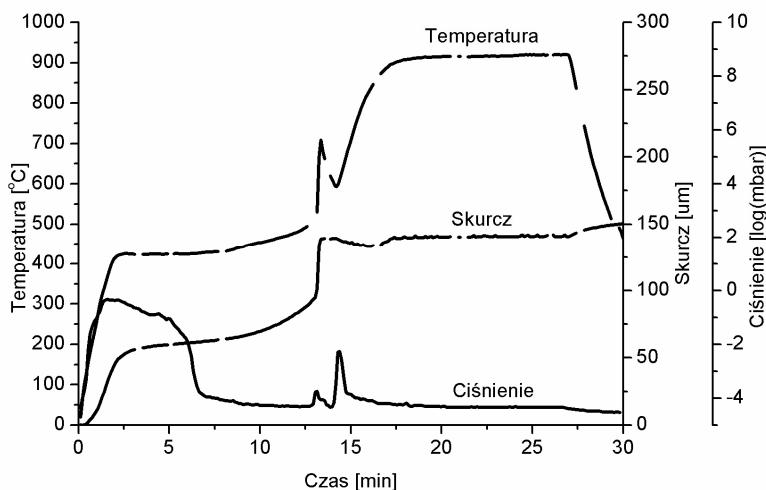
Tabela 1. Parametry spiekania proszków

Parametr	Etap I	Etap II
Energia wyładowania	5,4 kJ	9,6 kJ
Częstość impulsów	2 s	1 s
Napięcie	6 kV	8 kV
Czas wygrzewania	10 min	10 min
Temperatura	430°C	900°C
Nacisk	25 MPa	50 MPa

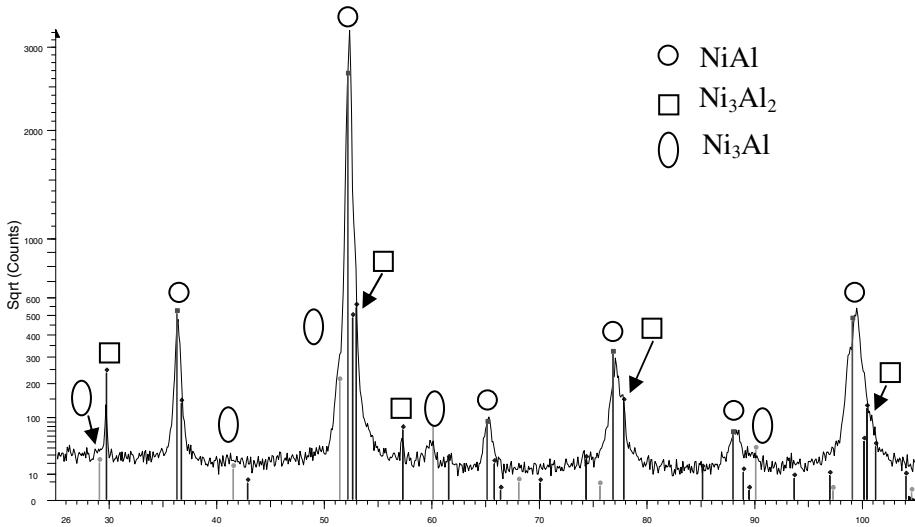
3. Wyniki badań

Na rys. 5 pokazane są zapisy zmian temperatury, skurczu i ciśnienia w komorze roboczej zarejestrowane w czasie procesu spiekania. Jak widać, po czasie nagrzewania ok. 0,5 min (kilkunastu wyładowaniach impulsowych) rozpoczyna się szybki skurcz i wzrost ciśnienia w komorze roboczej. Po osiągnięciu temperatury 430°C maleje szybkość skurczu oraz ciśnienie w komorze roboczej osiągając wartość początkową ok. 10^{-2} Pa.

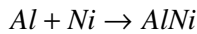
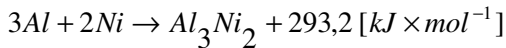
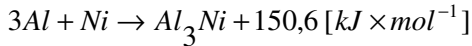
Na rys. 6 pokazany jest zapis dyfrakcyjny dla spieku nagrzewanego do temperatury 430°C. W spieku tym identyfikowanymi fazami są: NiAl, Al₃Ni i Al₃Ni₂. Szybki skurcz i towarzyszący mu wzrost ciśnienia w komorze roboczej oraz badania składu fazowego wskazują, że na tym etapie spiekania między cząstkami proszku niklu i aluminium zachodzą egzotermiczne reakcje prowadzące do powstania Al₃Ni, Al₃Ni₂ i NiAl, które kończą się po czasie ok. 2 min w temperaturze 430°C.



Rys. 5. Zmiany temperatury, skurczu i ciśnienia w czasie procesu spiekania

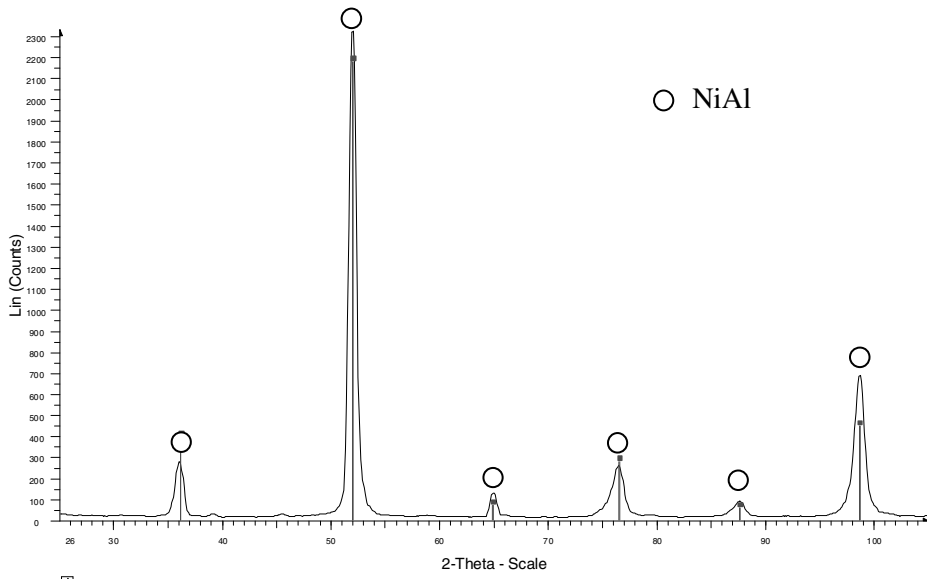


Rys. 6. Dyfraktogram spieku otrzymanego w temperaturze 430°C

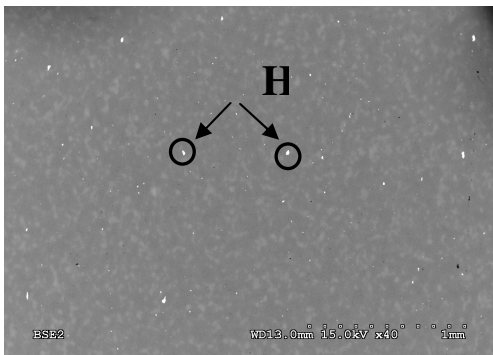


Podobny przebieg reakcji obserwowano w pracach [3, 4] przy otrzymywaniu z niklu i aluminium fazy NiAl w procesie spiekania z reakcją SHS. Dalsze zmiany w spieku obserwowane są dopiero po wzroście temperatury do 530°C. W temperaturze tej następuje ponownie gwałtowny przyrost skurczu w czasie kilku sekund, któremu towarzyszy wzrost temperatury do 730°C i ciśnienia w komorze roboczej. Badania składu fazowego spieku (rys. 7) po zakończeniu tego etapu spiekania wykazały, że w spieku identyfikowanymi fazami są wyłącznie NiAl. Nie zaobserwowano natomiast refleksów od hafnu ze względu na jego małą ilość. Gwałtowny wzrost skurczu z jednoczesnym wzrostem temperatury i ciśnienia w komorze roboczej świadczą, że faza NiAl na tym etapie spiekania powstaje również na drodze reakcji egzotermicznej między powstałymi w pierwszym etapie fazami Al_3Ni , Al_3Ni_2 .

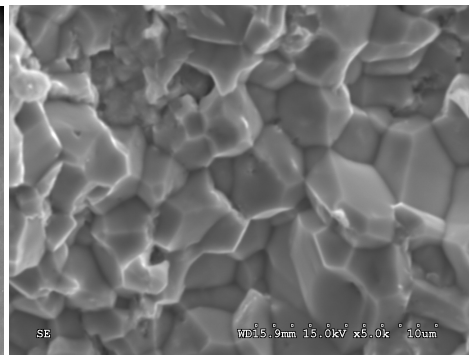
Dalsze nagrzewanie spieku do temperatury 900°C i wygrzewanie w tej temperaturze nie wpływa na zmianę składu fazowego spieku, a jedynie na wzrost gęstości spieku. Gęstość spieków po wygrzewaniu w temperaturze 900°C przez 10 min wynosi 5,9 g/cm³, co stanowi ok. 95% gęstości teoretycznej, a twardość 300 HV1. Na rys. 8 pokazana jest mikrostruktura powierzchni spieku NiAl-0,2% at. Hf, a na rys. 9 jego przełom.



Rys. 7. Dyfraktogram spieku po reakcji SHS

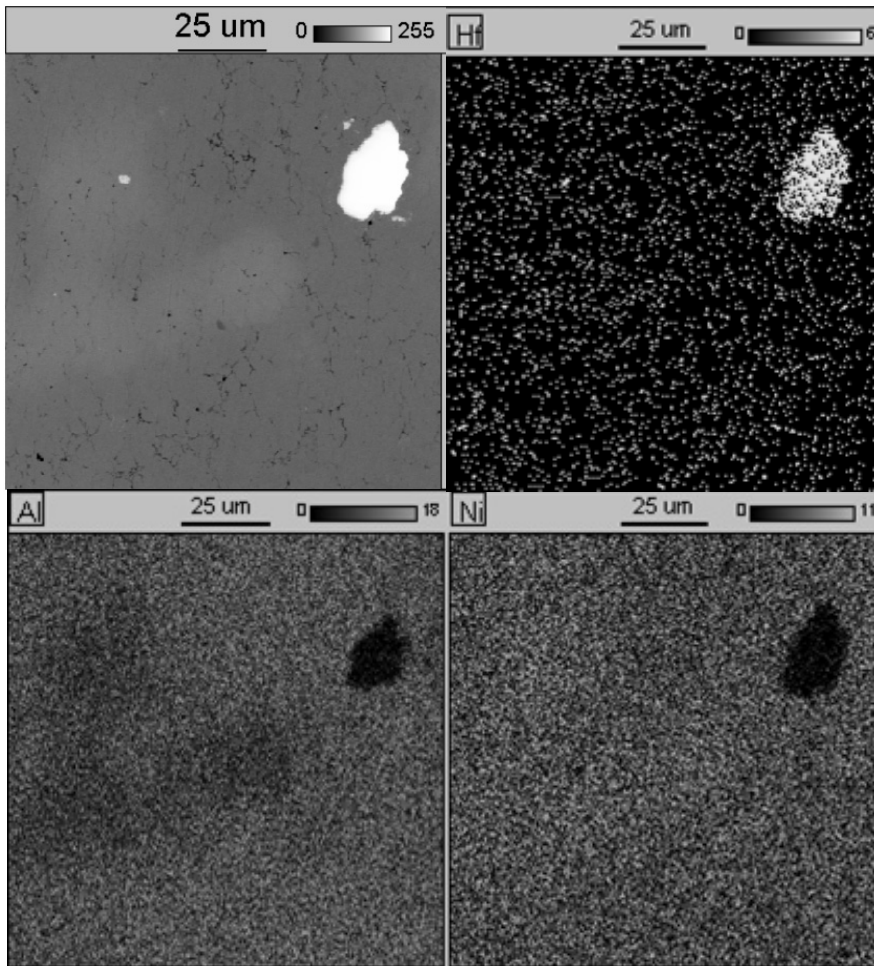


Rys. 8. Powierzchnia spieku NiAl-0,2% at. Hf



Rys. 9. Przełom spieku NiAl-0,2% at. Hf

Na rys. 10 przedstawiono wyniki badań EDS rozkładu pierwiastków w spieku. Badania te wskazują, że hafn w spieku oprócz równomiernie rozłożonych cząstek występują również postaci większych skupisk.



Rys. 10. Analiza EDS spieku NiAl-0,2% at. Hf

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że metodą impulsowo-plazmowego spiekania można z mieszaniny proszków niklu i aluminium i hafnu otrzymać w czasie 25 min fazę NiAl z rozproszonymi cząstkami hafnu.

Wykazano, że faza NiAl w procesie impulsowo-plazmowego spiekania powstaje w dwóch etapach. W pierwszym okresie spiekania aluminium i niklu powstają fazy NiAl₃ i Ni₂Al₃ i NiAl, a następnie faza NiAl w temperaturze ok. 900°C.

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn. „Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008”.

Bibliografia

1. Nash P., Singleton M.F., Murry J.L. w: Nash P., Phase diagrams of binary nickel alloys, vol. 1. ASM international, Metals Park, OH, 1986.
2. Moore J., Feng H.J.: PROGRESS IN MATER. SCI., 39 (1995)243.
3. Merzhanov A.G.: PROCESSING TECHNOLOGY, 59 (1996) 222.
4. Lis J.: Ceramika 44, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 1994.
5. Morsi K.: Materiale Science and Engineering A299 (2001), 1–15.
6. Mason D.P., Vanaken D.C., Noebe R.D., Locci I.E., King K.L., in: L.A. Johnson, D.P. Pope, J.O. Stiegler_Eds., High Temperature Ordered Intermetallics Alloys IV Vol. 213 Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1991, 1033.
7. Vedula K., Pathare V., Aslandis I., Titran R.H., in: C.C. Koch, C.T. Liu, N.S. Stoloff_Eds., High Temperature Ordered Intermetallics Alloys Vol. 39 Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1985, 411.

Recenzent:

Krzysztof ZDUNEK

Sinter NiAl-0,2% at. Hf produced by Pulse Plasma Sintering method

Key words

Intermetallic phases, NiAl-Hf, Pulse Plasma Sintering, PPS.

Summary

NiAl-0.2 at. % Hf sinters were produced by the Pulse Plasma Sintering (PPS) method with the participation of the SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) reaction. The NiAl-0.2 at. % Hf sinters were consolidated of a mixture of the Ni, Al and Hf powders at temperature 900 °C under a load of 50 MPa during 25 min. The sintered materials have a relative density of 95% and hardness of 330HV1.

Structural examinations and examinations of the phase and chemical composition of the sintered materials have revealed that the reaction of the NiAl synthesis proceeds in two stages. During the first stage nickel reacted with aluminum and formed NiAl₃, Ni₂Al₃ and NiAl phases. This reaction is initiated by several pulse discharges. Then NiAl₃ and Ni₂Al₃ phases are changed into NiAl phase by an exothermic reaction at a temperature of about 530°C.

