



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

*Ústav materiálového inženýrství F. Piška  
Odbor strukturní a fázové analýzy*

# TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE

*autor:*            *Ing. Lenka Klakurková*

*na téma:*

STRUKTURA A VLASTNOSTI SLITIN NA BÁZI HLINÍKU  
PŘIPRAVOVANÝCH NETRADIČNÍMI POSTUPY

STRUCTURE AND PROPERTIES OF AL ALLOYS  
PREPARED BY ATYPICAL METHOD

*školitel:*            prom. fyz. Jan Krejčí, CSc.

*obor:*                Fyzikální a materiálové inženýrství

*datum obhajoby:* 28. 2. 2001

*opONENTI:*        Prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.

Doc. Ing. Dr. Pavel Chráska, DrSc.

RNDr. Karel Milička, DrSc.

© 2001 L. Klakurková

ISBN 80-214-1876-1

# OBSAH

1. ÚVOD	5
2. OBECNÉ CÍLE PRÁCE	6
3. ROZVRŽENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK	6
4. STUDIUM DIFÚZNÍCH POCHODŮ A FÁZOVÝCH TRANSFORMACÍ	8
4.1. Výsledky hodnocení struktur vzorků sady „A“, „H“ a „C“ užitím obrazové analýzy	10
4.2. Výpočet difúzních koeficientů vzorků sady „A“, „H“ a „C“	10
4.3. RTG analýza	11
4.4. Transmisní elektronová mikroskopie	11
4.5. Vliv rychlosti ochlazování na difúzi a fázové transformace	12
5. CREEPOVÉ A TAHOVÉ ZKOUŠKY I.	15
5.1. Creepové zkoušky I.	15
5.2. Tahové zkoušky I.	17
6. CREEPOVÉ A TAHOVÉ ZKOUŠKY II.	18
6.1. Tahové zkoušky II.	18
7. DISKUZE	21
8. ZÁVĚRY	27
9. SUMMARY	28
10. LITERATURA	31
11. ŽIVOTOPIS	32



# 1. ÚVOD

Znalost fázových transformací probíhajících za rovnovážných i nerovnovážných podmínek v binárním systému Ni-Al popřípadě v jeho ternárních modifikacích (s Cr, Mo, Re, atd.) je základní podmínkou pro využívání a další vývoj materiálů pro použití za vysokých teplot. Rovněž moderní technologie povrchových úprav součástí pracujících za vysokých teplot v oxidačním prostředí (např. lopatky plynových turbin), jako jsou plazmové nástřiky, aluminizace atd., vyžadují znalost difúzních pochodů a fázových transformací systémů založených na niklu, chromu a hliníku.

Odpovídající rovnovážné fázové diagramy slitin jsou charakteristické přítomností velkého počtu intermetalických fází (uspořádaných tuhých roztoků). Ve velké míře se u těchto slitin setkáváme s nerovnovážnými procesy, které jsou navíc komplikovány tvorbou nerovnovážných fází, u kterých difúzní pochody nelze popsat jednoduchými vztahy.

Převážná část teoretických studií i experimentálních prací se soustřeďuje pouze na fázové transformace v oblasti vyšších obsahů niklu v binární soustavě Ni-Al, případně ternárních soustav na bázi Ni-Al. Důvodem je nejen velká pozornost věnovaná superslitinám na bázi Ni, kde je "rozhodující" fází uspořádaná fáze Ni<sub>3</sub>Al, ale rovněž vývoj nových (intermetalických) materiálů se "ohlíží" zejména po intermetalické fázi NiAl. Svoji roli zde navíc hraje také složitost problematiky intermetalik s ne-kubickými mřížkami.

Kromě studia fázových transformací a difúzních pochodů spojených s exploatací superslitin za vysokých provozních teplot, je velká pozornost věnována též interakcím mezi různými povlaky a superslitinou. Zde ovšem již nezbývá než se zabývat celým fázovým diagramem. Povlaky jsou ve velké míře používány ke zlepšení povrchové korozní odolnosti, žárupevnosti a abrazivzdornosti superslitin, eventuelně jako mezivrstvy pro aplikaci keramických povlaků (mezivrstvy typu MCrAlY), které slouží jako termální bariéra (TBC vrstvy).

Jak již bylo řečeno, pozornost se většinou soustřeďuje na oblasti diagramů bohaté na Ni, příp. Co, přestože opomíjená oblast binárního diagramu (bohatá na Al) rovněž nabízí několik alternativ pro detailnější studium a případné aplikace. Zajímavá je především z následujících důvodů:

- Z hlediska studia fázových transformací a difúze ve slitinách, které vytváří intermetalické fáze. Podobné fázové transformace jako v diagramu Al-Ni najdeme i v soustavách obsahujících železo Al-Fe, Fe-Si, ale i dalších (Al-Ti, ...).
- Binární systém Ni-Al obsahuje nejméně tři intermetalické fáze, které jsou potenciálními vytvrzujícími fázemi. Nabízí se zde možnost výroby in-situ kompozitů s Al maticí, zpevněných intermetalickými částicemi bohatými na

Al, eventuelně možnost povrchového zpevnění hliníku niklovým, popřípadě nikl-chromovým povlakem.

- Z hlediska různých technologických procesů, kde se setkáváme s nerovnovážnými fázovými transformacemi. Například svařování netradičních materiálů jako např. austenitické oceli + Al, Al + Ni a dalších, kde je nutno často řešit velké problémy způsobené nepříznivým vlivem intermetalických fází (stejných nebo podobných těm, které se vyskytují v soustavě Al-Ni) na mechanické vlastnosti. Tyto fáze vznikají jak v tepelně ovlivněných oblastech tak ve svarovém kovu.

## 2. OBECNÉ CÍLE PRÁCE

Cílem práce je získání experimentálních dat týkajících se problematiky studia difúzních procesů a fázových transformací v binárních systémech Al-Ni eventuelně v ternárních systémech Al-Ni-Cr. Středem zájmu však bude část diagramu bohatá na Al, která je, jak se zdá, ve srovnání s Ni bohatou oblastí tohoto fázového diagramu, značně opomíjena.

V souvislosti s výskytem řady intermetalických fází, včetně méně studovaných fází bohatých na Al, bude cílem rovněž prozkoumat možnost využití těchto intermetalických fází pro tvorbu kompozitních materiálů s hliníkovou maticí.

V konečné fázi bude tedy cílem příprava in-situ částicového kompozitu s Al maticí s využitím intermetalické vytvrzující fáze typu  $Al_xNi_y$ . Dále pak experimentální prověření vlivu zpevňujících intermetalických částic, jejich objemového podílu, morfologie a distribuce na pevnostní, deformační a creepové charakteristiky těchto kompozitů.

Nové experimentální poznatky o fázových transformacích a vzájemné interakci (difúzi) prvků v soustavě Al matrice – Ni případně NiCr by měly být přínosem i pro konkrétní strojírenské aplikace, kde se tyto problémy (nerovnovážné fázové transformace, difúzní procesy) vyskytují.

## 3. ROZVRŽENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK

Experimentální část práce je rozdělena do tří dílčích oblastí:

### 1) *Studium difúzních pochodů a fázových transformací*

- probíhajících v binárních systémech Al-Ni popřípadě v ternárních systémech Al-Ni-Cr.

Předpokládá se, že během žíhání vzorků dojde ke značným změnám struktury souvisejících s tvorbou nových strukturních fází během difúzního procesu. K jejich vyhodnocení by mělo být užito světelné mikroskopie s využitím obrazové analýzy. Dále by měla být použita řádkovací elektronová mikroskopie, lokální energiově disperzní rtg. mikroanalýza k měření koncentračních profilů a složení jednotlivých fází, transmisní elektronová mikroskopie a rentgenová difrakce (k identifikaci fází ve větším objemu materiálu).

*vzorky:*

*sada „A“:* hliníkový substrát čistoty 5N opatřený jednostranným plasmatickým nástřikem Ni20Cr

*sada „C“:* hliníkový substrát čistoty 5N opatřený jednostranným plasmatickým nástřikem Ni (Amperit)

*sada „H“:* hliníkový plech komerční čistoty I. opatřený oboustranným plasmatickým nástřikem Ni (Bratislava)

Vzorky byly difúzně žíhány v teplotním rozmezí 450–600°C po dobu 100 až 1000h a při teplotě 630°C po dobu 0,75 – 16h..

## **2) Creepové a tahové zkoušky I.**

Cílem této části bylo hodnocení creepové pevnosti a pevnostně-deformačních charakteristik (zkouška tahem) přirozených částicových kompozitů na bázi Al. Předmětem studia byl rovněž vztah mezi druhem, objemovým množstvím, distribucí a morfologií zpevňujících částic na výsledné vlastnosti kompozitu.

*vzorky:* hliníkový plech komerční čistoty II. opatřený oboustranným plasmatickým nástřikem Ni (Bratislava)

Difúzní žíhání těchto vzorků bylo prováděno při teplotě 630°C s odstupňovanou délkou výdrže 5, 8, 16 a 30h.

## **3) Creepové a tahové zkoušky II.**

*vzorky:* hliníkový plech komerční čistoty I. opatřený oboustranným plasmatickým nástřikem Ni (Metco)

Difúzní žíhání těchto vzorků bylo prováděno při teplotě 635°C s odstupňovanou délkou výdrže 1.5, 1.75 a 2h.

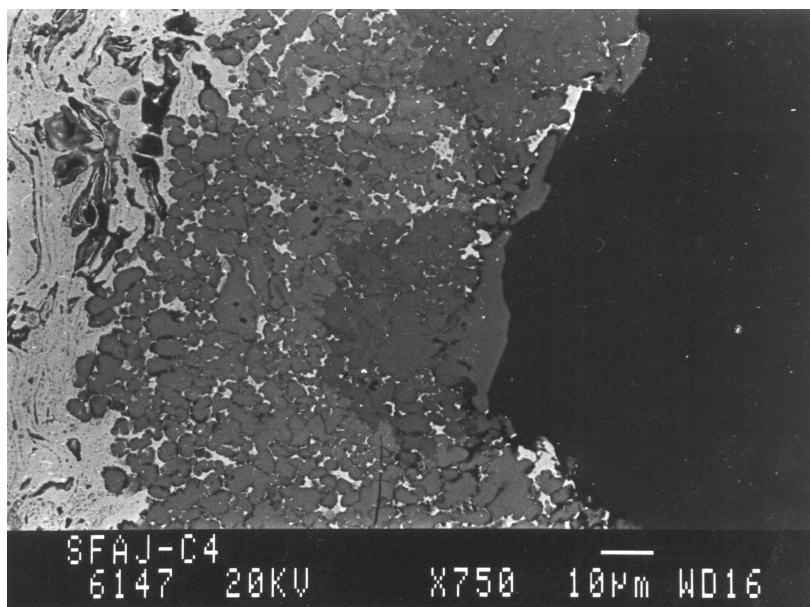
*Poznámka:* Detailní popis použitých hliníkových substrátů, prášků pro plasmové nanášení a přesný rozpis tepelného zpracování je uveden v kapitole 9 a10 disertační práce.

## 4. STUDIUM DIFÚZNÍCH POCHODŮ A FÁZOVÝCH TRANSFORMACÍ

Během difúzního žíhání došlo u povlakovaných vzorků k intenzivním difúzním procesům a v jejich důsledku k fázovým transformacím. Výslednou strukturu všech vzorků bylo možno rozdělit do dvou základních kategorií.

- žíhací teploty nižší než 630°C
- žíhací teploty 630°C, eventuelně nižší teplota a vysoké časy (nad 1000h)

**ad a)** Strukturální změny u vzorků žíhaných při teplotách 450 až 600 °C se vyznačují vznikem postupně rostoucí mezivrstvy. Z počátku (nižší teploty ev. krátké časy) se mezivrstva začíná vyskytovat pouze ojediněle, v dalších stádiích se stává téměř souvislou a při vyšších teplotách ev. vysokých časech je mezivrstva souvislá. Při dalším zvyšování teploty a času pozorujeme její další výrazný růst (viz obr. 1).



**Obr. 1** SEM vzorku C4 (600°C / 195 h) detail rozhraní nástřik – substrát včetně téměř souvislé mezivrstvy

Vzhled jednotlivých strukturálních stavů po difúzním žíhání, příslušné EDS mikroanalýzy a detailní vyhodnocení struktury pomocí obrazové analýzy jsou shrnuty v kap. 12.1, 12.3 a 12.4, viz disertační práce.

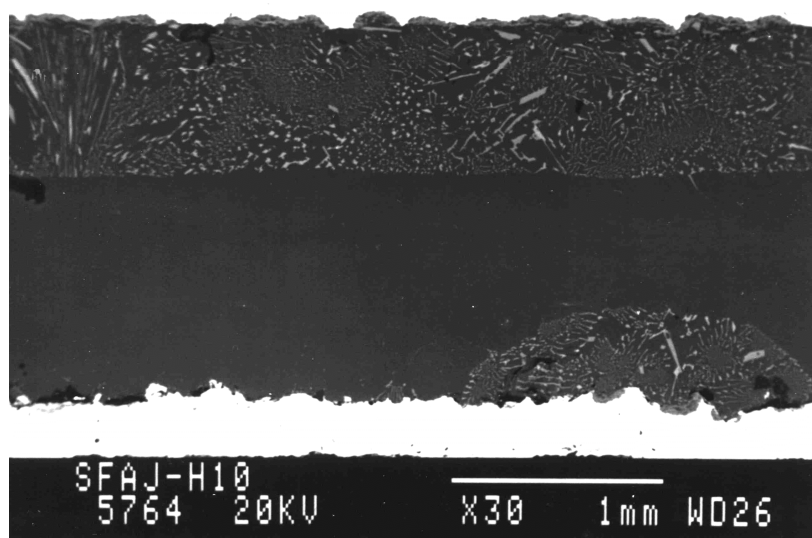
Struktura mezivrstvy je velice jemnozrná (dá se hovořit o nanostruktuře). Ačkoli RTG difrakce prokázala přítomnost pouze fáze  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , EDS mikroanalýza, kromě převážně zastoupené fáze  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , potvrdila přítomnost celé sekvence fází:

nerovnovážná fáze  $\text{Al}_9\text{Ni}_2 - \text{Al}_3\text{Ni} - \text{Al}_3\text{Ni}_2 - \text{AlNi}$



EDS mikroanalýza rovněž naznačuje, že v případě vzorků série „A“ (Al-5N + Ni20Cr) Cr plně nahrazuje Ni i Al.

**ad b)** Při teplotách 630°C dochází k zásadním strukturním změnám. Pod nástřikem se nachází mezivrstva jejíž složení odpovídá intermetalické fázi  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Za touto mezivrstvou následuje pás zřetelně oddělený od čistého Al substrátu obsahující  $\text{Al}_3\text{Ni}$  částice a Al matrici. V prvních stádiích vývoje mají tyto oblasti vějířkovitý charakter, v pozdějších stádiích žihání se fronta vyrovnává do pásu konstantní tloušťky, který je rovnoběžný s rozhraním nástřik – substrát. Objemový podíl částic  $\text{Al}_3\text{Ni}$  (celkové složení tohoto pásu) odpovídá eutektické koncentraci Al+ $\text{Al}_3\text{Ni}$  (10,6%) (viz obr. 2).



**Obr. 2** SEM vzorku H10 (630°C / 5 h) detail rozhraní nástřik – matrice včetně mezivrstvy, silného pásu částic na jedné straně a vějířovitých oblastí částic na straně druhé

V případě hliníkového substrátu čistoty 5N (sada „A“ a „C“) je difúze Ni (příp. Ni a Cr) řízena pouze v rámci rostoucího pásu částic. Před jeho frontou je jeho obsah nulový. Při použití komerčního hliníku (sada „H“) se objevují částice  $\text{Al}_3\text{Fe}$  obohacené Ni v substrátu i před hlavní difúzní frontou.

Dokud pás částic neproroste celým průřezem vzorku event. pokud se fronty nespojí (u oboustranného nástřiku sady „H“) objemový podíl částic  $\text{Al}_3\text{Ni}$  v Al matrici odpovídá přibližně eutektické koncentraci. Po prorůstu částic celým průřezem následuje výrazné hrubnutí částic a objemový podíl (koncentrace Ni) je vyšší než by odpovídalo eutektiku.

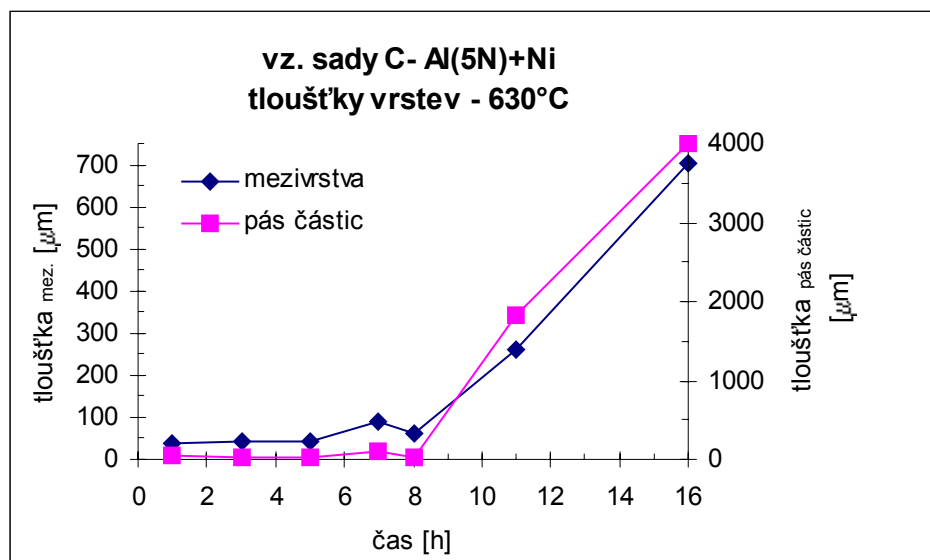
Vzhled jednotlivých strukturních stavů po difúzním žihání, příslušné EDS mikroanalýzy a detailní vyhodnocení struktury pomocí obrazové analýzy jsou opět

shrnuty v kap. 12.1, 12.3 a 12.4 disertační práce.

Jak vyplývá z měření tloušťek jednotlivých strukturních oblastí (viz kap. 12.1), průběh difúze, tzn. nárůst tloušťky mezivrstvy a pásu částic nelze v našem případě popsat ani parabolickou ani lineární závislostí (viz kap. 4).

#### 4.1. Výsledky hodnocení struktur vzorků sady „A“, „H“ a „C“ užitím obrazové analýzy

Detailní přehled výsledků měření jednotlivých strukturních parametrů (tloušťka nástřiku, mezivrstvy, pásu částic, velikost částic, jejich cirkularita a průměrný průměr, včetně objemového podílu částic v pásu částic) je shrnut v tab. 12-2a, b, c disertační práce. Grafické znázornění vývoje strukturních parametrů v závislosti na tepelném zpracování (teplota / čas) je uveden rovněž v disertační práci (obr. 12-1 až 12-3). Ukázka jednoho z grafů je znázorněna na obr. 3.



**Obr. 3** Vývoj časové závislosti tloušťky mezivrstvy a pásu částic při teplotě 630°C.

#### 4.2. Výpočet difúzních koeficientů vzorků sady „A“, „H“ a „C“

Vzhledem k velice omezenému množství informací týkajících se difúzních koeficientů Ni v Al bohaté části systému Ni-Al byly orientačně počítány difúzní koeficienty pro jednotlivé skupiny materiálů („A“, „C“, „H“) v jednotlivých strukturních oblastech (mezivrstva, pás částic). Z odměřené hloubky (tloušťky) difúzní vrstvy  $h$  byl difúzní koeficient Ni orientačně počítán dle vztahu:  $\frac{h}{2(D\tau)^{\frac{1}{2}}} = 0,48$  viz [1].

Grafické znázornění závislosti difúzního koeficientu Ni na čase pro jednotlivé teploty a strukturní celky je na obr. 12-4 až 12-6 – viz disertační práce.

### 4.3. RTG analýza

U vybraných vzorků sady „A“ (Al-5N + nástřik Ni20Cr) a sady „C“ byla provedena analýza přítomných fází pomocí RTG analýzy.

Detailní rozbor RTG analýzou plasmatického nástřiku Ni20Cr odhalil přítomnost následujících fází: NiCrFe, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrFeNi, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. U jiného vzorku byly analýzou zachyceny fáze Ni, NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Rozbor Ni nástřiku potvrdil přítomnost čistého Ni a fáze NiO. Rozbor mezivrstvy a pásu částic vzorku sady „A“ ukázal přítomnost pouze fáze Al<sub>3</sub>Ni.

### 4.4. Transmisní elektronová mikroskopie

Použití transmisní elektronové mikroskopie (TEM) ve studiu problematiky sledované v této práci se zdá být nutné, pokud se rozhodneme sledovat difúzní procesy a fázové transformace detailně.

Heterogenita vzorku (nástřik, mezivrstva, částice Al<sub>3</sub>Ni, Al matrice, případně oblasti s různě velkými částicemi) znamená, že pro pozorování jednotlivých strukturních rozhraní (částice x matrice, mezivrstva x matrice) nelze použít pouze klasické metody přípravy tenkých fólií, a to mechanického leštění a elektrolytického odlešťování. Většina vzorků musela být tedy připravena iontovým bombardováním (ion milling).

V našem případě se přípravou vzorků a transmisní elektronovou mikroskopií zabývali na ÚFM ČSAV v Brně, protože FS nedisponuje příslušnými zařízeními. Z řady důvodů tento úsek práce není dosud zcela dokončen a v analýze struktury se bude nadále pokračovat.

Tenké fólie byly prohlédnuty v TEM CM 12 fy Philips opatřeným EDS rtg. mikroanalyzátozem EDAX 9900. Elektronové difrakce byly vyhodnoceny s použitím software CaRine Crystallography 3.1.

#### *Stručné zhodnocení výsledků*

- Výsledky z oblasti eutektické směsi Al<sub>3</sub>Ni a Al:

Lokální mikroanalýza ukazuje podstechiometrické složení částic (s výjimkou středové části velké částice). Difrakce odpovídají částicím Al<sub>3</sub>Ni (a Al matici), ale je zde dosud neznámý efekt - difrakce obsahuje více stop než teoreticky odpovídá krystalografii Al<sub>3</sub>Ni. Vysvětlení bude vyžadovat ještě další zkoumání (a simulace). Příčinou může být náhrada atomů Ni atomy Al v některých uzlových bodech

krystalografické mřížky, které by měly být obsazeny Ni nebo uspořádání na "vyšší" úrovni.

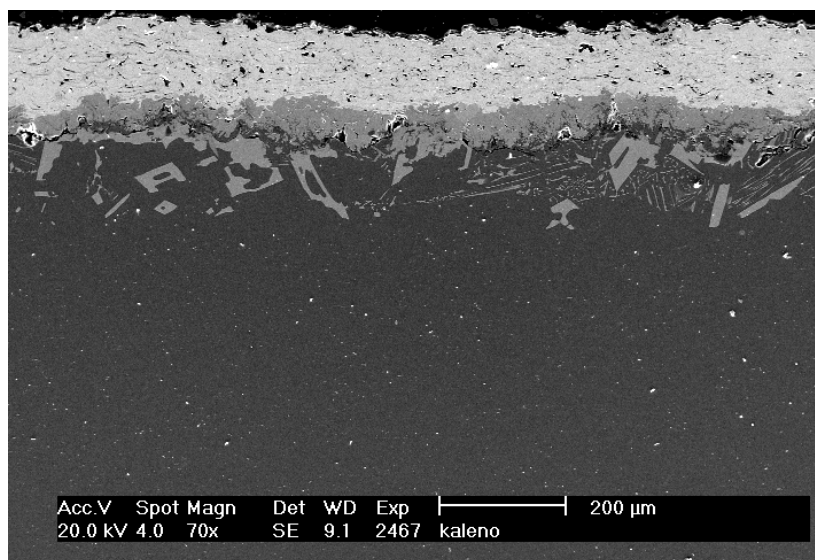
- Výsledky z oblasti mezivrstvy:

Elektronová mikrodifrakce (šířka svazku ~ 20nm), fólie připravená klasickou cestou, z oblasti mezivrstvy odpovídá velmi jemnozrnné až nanokrystalické struktuře (kružnice místo jednotlivých stop) – viz obr. 12-85 dis. práce.

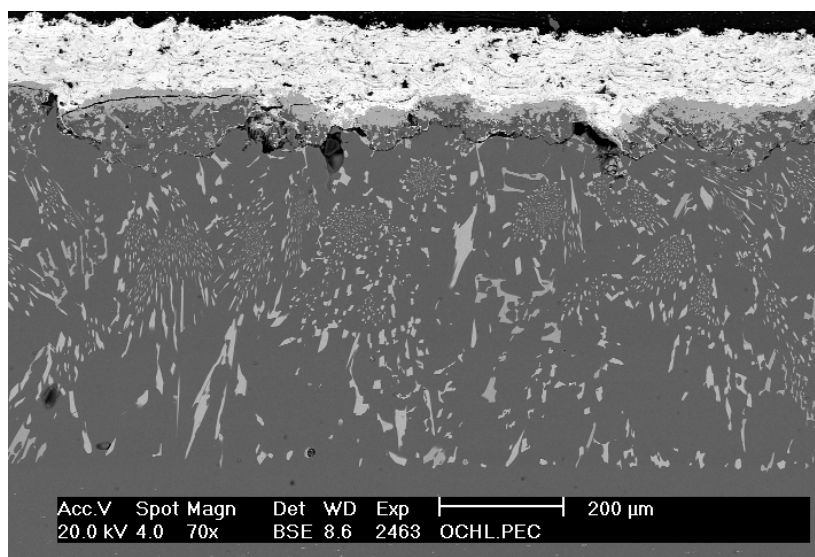
#### 4.5. Vliv rychlosti ochlazování na difúzi a fázové transformace

Pro doplnění a vyjasnění některých problémů souvisejících s difúzí a fázovými transformacemi byly dodatečně provedeny další experimenty. Dva vzorky byly po rekrytalizaci (500°C / 16h) difúzně žíhány v peci ELSKLO bez ochranné atmosféry 635°C / 3h. Jeden vzorek byl z pece odebrán a rychle ochlazen do vody („zakalen“) a druhý ponechán ve vypnuté peci po dobu cca 5h (teplota vzorku po 5h byla cca 400°C). Struktury obou vzorků jsou zachyceny na obr. 4 a 5. Grafy EDS bodové mikroanalýzy jsou na obr. 6 a 7, vyhodnocení tlouštěk jednotlivých strukturních oblastí užitím obrazové analýzy v tab. 1. Účelem tohoto experimentu bylo ověřit naši představu, že při pomalém ochlazení (v peci) získáme nakonec stav, který neodpovídá stavu na žíhací teplotě.

Z obrázků i grafů vyplývá, že sice v obou případech (rychlé a pomalé ochlazování) dostáváme po 3 hodinách na teplotě 635 °C mezivrstvu o složení přibližně odpovídajícímu stechiometrii Al<sub>3</sub>Ni, ale tloušťka mezivrstvy se v těchto dvou případech výrazně liší. V případě "zakaleného" vzorku (tedy v případě který je blíž stavu existujícímu na žíhací teplotě) je mezivrstva výrazně tlustší. (viz tab. 1).



**Obr. 4** Struktura vzorku po TZ 635°C / 3h, kaleno do vody



**Obr. 5** EDS mikroanalýza vzorků 635°C / 3h – ochlazováno v peci

**Tab. 1** Výsledky hodnocení tlouštěk jednotlivých strukturních oblastí u vzorku ochlazovaného v peci a u kaleného vzorku

vzorek	střední tloušťka [μm]			objemový podíl částic v pásu [%]
	nástřík	mezivrstva	pás částic	
635°C / 3h kaleno do vody	126	184	166	14,6
635°C / 3h ochlazováno v peci	130	56	593	9,7

Za mezivrstvou ve směru difúze následuje v obou případech pás eutektika  $\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}$  (tedy pás částic) ovšem v případě "kaleného" vzorku je tento pás užší než u vzorku pomalu ochlazovaného.

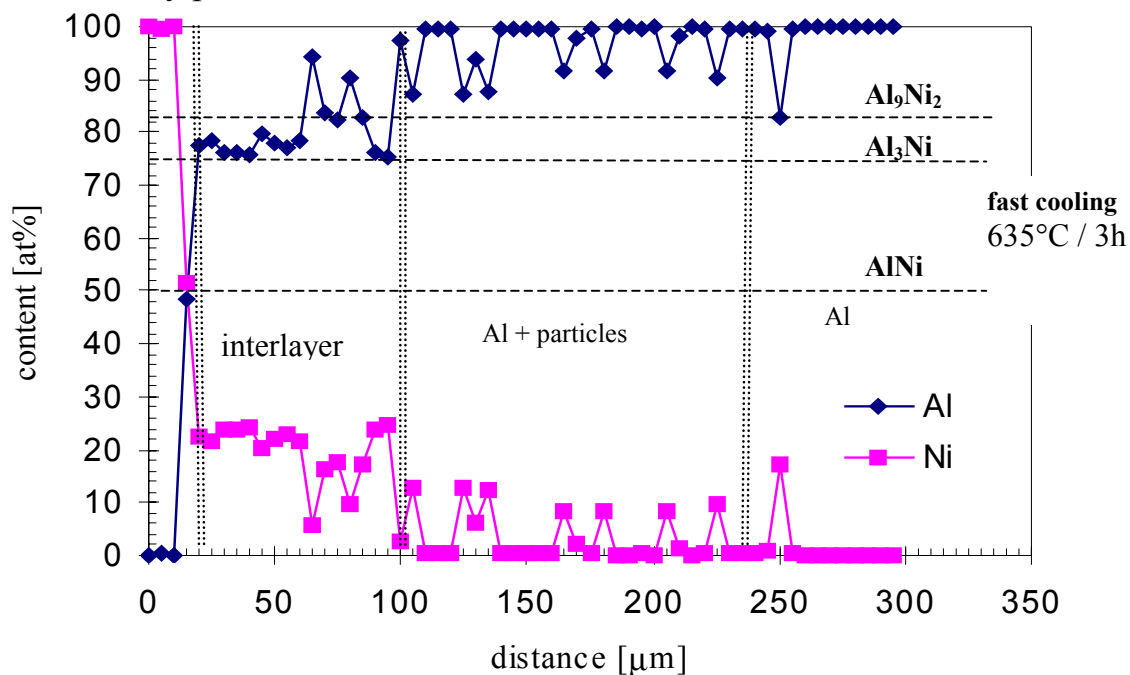
Mezi oběma vzorky je ještě jeden rozdíl - částice v oblasti eutektika  $\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}$  jsou u vzorků pomalu ochlazovaných téměř stechiometrického složení  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . U "kaleného" vzorku má přesné stechiometrické složení pouze několik největších částic, složení menších částic se pohybuje mezi stechiometrií  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  a  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

### Shrnutí

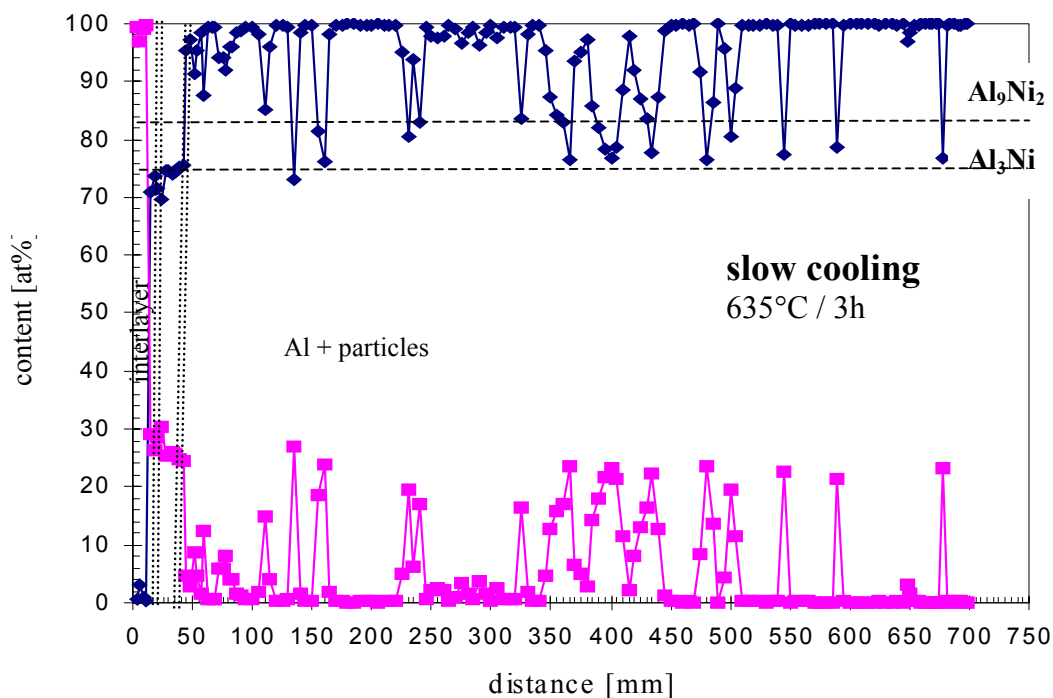
Z těchto výsledků vyplývá, že difúze Ni do hliníkového substrátu způsobí nejprve formování mezivrstvy odpovídající fázi  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Další difúzí dochází k vytváření rovnoměrného pásu částic. Částice vykazují nižší podíl Ni než by odpovídalo složení fáze  $\text{Al}_3\text{Ni}$  – jejich složení se pohybuje někde mezi metastabilní fází  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  a stabilní fází  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . S rostoucí velikostí částic se složení přibližuje 25 at. % Ni. S prodlužující se dobou na žíhací teplotě roste tloušťka pásu i velikost částic. Pokud ochlazujeme takto vytvořenou strukturu pomalu (v peci) mají částice tendenci

doplnit složení na  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Potřebný nikl se do pásu eutektika dostává jednak z mezivrstvy, která se proto zmenší, jednak (to je pouze předpoklad) z oblasti před frontou eutektika a také "kanibalizací" malých částic nebo částí velkých částic (vznik ostrůvků čistého Al ve středu velkých částic).

Pokud je doba žhání (doba možné difúze) delší, dochází k obohacování částic niklem difundujícího z mezivrstvy (tím k postupnému ztenčování mezivrstvy) a dále k růstu tloušťky pásu částic.



**Obr. 6** EDS mikroanalýza vzorků  $635^\circ\text{C} / 3\text{h}$  – ochlazováno do vody



**Obr. 7** EDS mikroanalýza vzorků  $635^\circ\text{C} / 3\text{h}$  – ochlazováno v peci

## 5. CREEPOVÉ A TAHOVÉ ZKOUŠKY I.

Po zkušenostech s výrobou přirozených částicových kompozitů v první fázi experimentu (tzn. studiu difúzních pochodů a fázových transformací) bylo navrženo tepelné zpracování vzorků pro ověření creepových a pevnostně deformačních charakteristik kompozitních materiálů na bázi Al, zpevněné intermetalickou fází Al-Ni.

Výchozím materiálem pro výrobu creepových a tahových vzorků byl komerční hliníkový plech II. Pro oboustranný plasmatický nástřik tloušťky 0,3mm byl použit Ni prášek Bratislava. Rekrytalizační žíhání u těchto vzorků prováděno nebylo. Difúzní žíhání bylo prováděno v trubicové peci s ochrannou atmosférou Ar BREZINA 1-3. Přesné rozvržení jednotlivých vzorků je patrné z tab. 9-2, viz dis. práce.

Jako první byly u vzorků měřeny pomocí obrazové analýzy objemové podíly intermetalické fáze (zpevňující složky kompozitu). Výsledky jsou shrnuty v tab. 2.

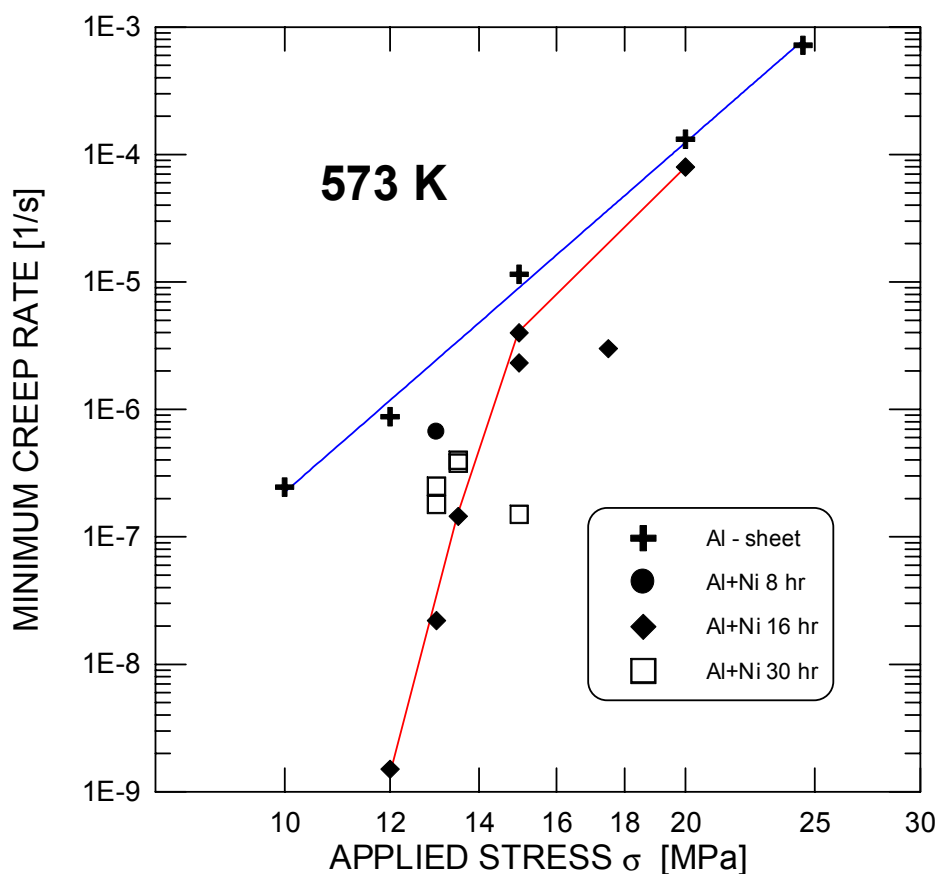
*Tab. 2 Výsledky měření tlouštěk a objemového podílu částic kompozitů*

	tepelné zpracování	C-I a T-III 630°C / 8h	C-II a T-IV 630°C / 16h	C-III a T-V 630°C / 30h
pás částic	průměrná tloušťka pásu částic [ $\mu\text{m}$ ]	123	120	307
	max. tloušťka pásu částic [ $\mu\text{m}$ ]	202	196	433
částice	objemový podíl částic v pásu [%]	1,3	1,4	1,5
	průměrná velikost částice [ $\mu\text{m}$ ]	13	21	25

### 5.1. Creepové zkoušky I.

Celkový graf závislosti creepová rychlost / aplikované napětí pro jednotlivé materiály je znázorněn na obr. 8. Jsou zde názorně porovnány creepové parametry jednotlivých kompozitních materiálů (C-I až C-III) ve srovnání s výchozím stavem (C-0 ... čistý hliníkový plech).

Ukázky lomových ploch po creepovém zatěžování jsou zachyceny na obr. v dis. práci.



**Obr. 8** Celkové srovnání creepových charakteristik pro jednotlivé materiály

Z obrázků lomových ploch vyplývá, že při creepovém namáhání dochází k výrazné dekohezi mezi Ni nástřikem a hliníkovým plechem. Vzhled lomových ploch pak naznačuje, že k porušení dochází převážně tvárným mechanismem v oblasti hliníkového substrátu.

### Shrnutí

Uvedené výsledky ukazují, že se nám zdaleka nepodařilo dosáhnout shodných výsledků s předchozími experimenty. Objemový podíl částic odpovídající stejným podmínkám difúzního žhání při předcházejících experimentech je několikanásobně nižší. Tento fakt byl způsoben nedodržením postupu tepelného zpracování vzorků. Bylo zde opomenuto rekrystalizační žhání před plasmatickým nanášením niklového povlaku, které jak je vidět výraznou měrou ovlivnilo rychlost difúze Ni do hliníkového substrátu. Z tohoto důvodu se nepodařil náš záměr výroby tří různých kompozitních materiálů s větším a navíc odstupňovaným objemovým podílem intermetalické zpevňující fáze. Podařilo se nám sice vyrobit kompozitní materiál, jeho objemový podíl částic je však oproti původní představě několikanásobně nižší a navíc se objemové podíly jednotlivých kompozitů C-I až C-III výrazně neliší.



Přesto, že se nám nepodařilo uskutečnit náš původní záměr z uvedených výsledků vyplývá, že přítomnost byt' velmi malého objemového podílu intermetalické zpevňující fáze velice příznivě ovlivňuje creepové charakteristiky hliníkového materiálu. Výrazně se snížila rychlost creepu v celém rozsahu aplikovaných napětí, přičemž nejlepších výsledků dosahovaly kompozity při nižších napětích (10 – 12 MPa), kde snížení rychlosti creepu bylo řádové.

## 5.2. Tahové zkoušky I.

Výsledky tahové zkoušky prováděné za pokojové teploty jsou shrnuty v tab. 3.

*Tab. 3 Výsledky tahové zkoušky*

tepelné zpracování	vzorek	$R_{p0,1}$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$\epsilon_{lom}$ [%]	poznámka
dodaný stav (po tváření)			40,5	77,6		výrobcem deklarované hodnoty
<b>bez</b>	T-I-1	52,07	58,83	72,66	30,26	Al + nástřík, bez TZ
<b>630°C / 5h</b>	T-II	39,75	45,14	66,87	16,29	Al + nástřík + TZ
<b>630°C / 8h</b>	T-III-0	7,7	8,59	55,19	36,59	pouze Al + TZ
	T-III	36,46	42,73	68,62	20,6	Al + nástřík + TZ
<b>630°C / 16h</b>	T-IV-0	7,97	8,80	51,32	36,91	pouze Al + TZ
	T-IV	46,29	47,37	68,63	22,74	Al + nástřík + TZ
<b>630°C / 30h</b>	T-V	46,83	47,41	69,11	14,18	Al + nástřík + TZ

### *Shrnutí*

I přes relativně nízký počet zkušebních vzorků a nízký objemový podíl zpevňující fáze v jednotlivých kompozitech lze pozorovat jisté závěry.

Vliv účinků velikosti zrna na pevnostní charakteristiky je zřejmý. Oproti vzorku bez tepelného zpracování (T-I-1) došlo u vzorů s tepelným zpracováním (bez Ni nástříku) k výraznému poklesu jak pevnostních, tak i deformačních charakteristik. Tento pokles lze s určitostí připsat výraznému vlivu velikosti zrna na mechanické parametry. Pokud se však zaměříme na porovnání pouze jednotlivých kompozitních materiálů, je zřejmé, že s rostoucím obsahem zpevňující fáze dochází k nepatrnému nárůstu pevnostních charakteristik a k poklesu deformačních charakteristik.

Dá se předpokládat, že pokud by byl objemový podíl zpevňující fáze výrazně vyšší, jeho vliv na zvýšení pevnostních charakteristik by zcela kompenzoval jejich pokles v důsledku nárůstu zrna během tepelného zpracování (difúzního žíhání). Mohlo by tak zcela reálně dojít k celkovému zvýšení pevnostních charakteristik v důsledku výrazného zpevnění matrice intermetalickou fází.

Vzhledem k těmto závěrům (jak v oblasti creepových, tak v oblasti tahových zkoušek) jsme považovali za vhodné celý experiment zopakovat. I přes velice nízký objemový podíl intermetalické fáze v hliníkové matici totiž výsledný kompozitní materiál naznačoval velice slibné charakteristiky.

Z těchto důvodů byla proto připravena nová série vzorků pro creepové i tahové zkoušky s označením II.

## **6. CREEPOVÉ A TAHOVÉ ZKOUŠKY II.**

Výchozím materiálem pro výrobu creepových a tahových vzorků byl komerční hliníkový plech I. Pro oboustranný plasmatický nástřik tloušťky cca 0,3 mm byl použit Ni prášek Metco. Rekrystalizační i difúzní žíhání těchto vzorků bylo prováděno v muflové peci bez ochranné atmosféry ELSKLO. Přesné rozvržení jednotlivých vzorků je patrné z tab 9-3a a 9-3b. kap. 9, viz dis. práce.

Zkušební tělesa pro zkoušku creepem a tahem byla vyrobena jak z čistého hliníkového plechu (bez Ni nástřiku) tak z plechu opatřeného Ni povlakem.

### **6.1. Tahové zkoušky II.**

První fáze vyhodnocování byla zaměřena na detailní studium struktury jednotlivých kompozitních materiálů (I., II. a III.) užitím obrazové analýzy. Pozornost byla zaměřena především na měření tlouštěk jednotlivých strukturních oblastí (nástřik, mezivrstva, pás částic) a na vyhodnocení velikosti a objemového podílu částic v matici.

Výsledky obrazové analýzy jsou shrnuty v tab. 4, výsledky tahové zkoušky v tab. 5. Detail lomové plochy kompozitního materiálu po tahové zkoušce je zachycen na obr. 9.

Z obrázků lomových ploch je zřejmé, že kritickým místem z hlediska porušení kompozitního materiálu není rozhraní částice – matrice, nýbrž samotné částice. Z obrázků je patrné, že během zatěžování dochází k praskání částic v určitých krystalografických rovinách (zřetelný štěpný mechanismus porušení). Tyto praskliny jsou pak příčinou porušení celého kompozitu.

**Tab. 4** Výsledky hodnocení kompozitních materiálů užitím obrazové analýzy

kompozit	TT IA.	TT IB.	TT II.	TT III.
nástřík [ $\mu\text{m}$ ]	248,1	241,7	259,5	197,9
mezivrstva [ $\mu\text{m}$ ]	57,6	141,4	179,9	188,2
pás částic [ $\mu\text{m}$ ]	234,6	679,5		
velikost částic [ $\mu\text{m}^2$ ]	20,3	38,4	17,3	45,1
objemový podíl částic v pásu [%]	14,86	12,85		
objemový podíl částic v celém materiálu [%]	3,35	10,26	13,26	36,53

Z tabulky vyplývá, že se nám v konečném výsledku podařilo vyrobit čtyři kompozitní materiály s odstupňovaným objemovým podílem zpevňující fáze:

**kompozit TT IA.:** tenký pás částic (cca 24 % plochy hliníkového plechu )

**kompozit TT IB.:** silný pás částic (cca 71 % plochy hliníkového plechu)

**kompozit TT II.:** drobné částice přes celý průřez hliníkového plechu

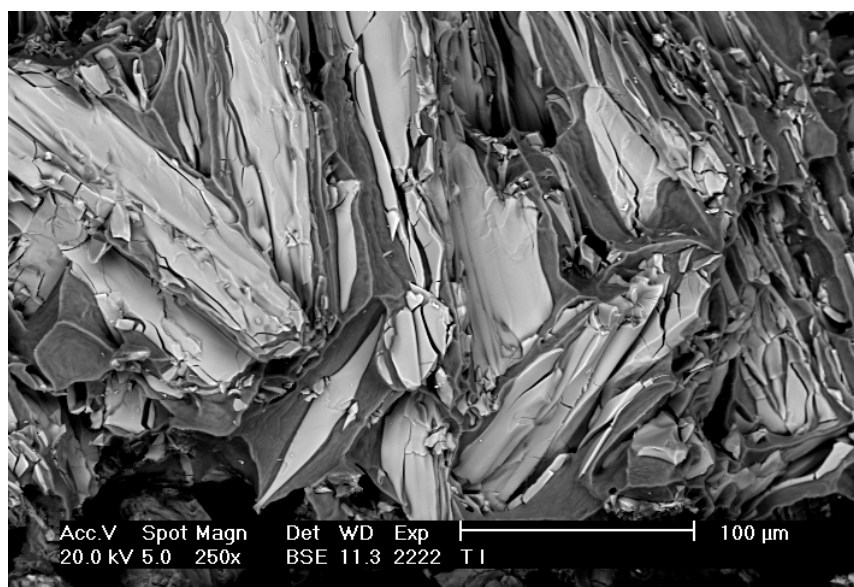
**kompozit TT III.:** částice přes celý průřez hliníkového plechu, místy značně zhrublé

**Tab. 5** Výsledky tahové zkoušky jednotlivých skupin vzorků

	Rp0,1	Rp0,2	Rm	$\epsilon$
bez Ni, bez TZ (po rekrystalizačním žihání)	13,06	15,30	65,89	34,13
bez Ni, TZ II	5,96	8,98	54,62	26,77
s Ni - bez TZ	57,87	66,38	72,01	5,41
kompozit IA.	74,03	83,77	86,65	2,61
kompozit IB.	92,10		102,65	0,66
kompozit II.	78,53	91,45	152,71	0,18
kompozit III.	122,42	154,76	149,87	0,31

Vzhled vzorků po tahové zkoušce byl obdobný, jako tomu bylo v případě první série vzorků (tah I.). Došlo k výraznému popraskání Ni nástříku včetně mezivrstvy.

Vzhledem k tomu, že k popraskání nástříku došlo téměř okamžitě již při prvotním zatížení a nosným průřezem zkušební vzorku byl pak pouze hliníkový plech (případně s částicemi), byly hodnoty pevnostních charakteristik v tab. 5 přepočítány na skutečný nosný průřez zkušební vzorku, tzn. průřez pouze čistého hliníkového plechu bez Ni nástříku a kompaktní mezivrstvy.



**Obr. 9** SEM lomu vzorku TT IB-4 ... detail lomové plochy hliníku s částicemi, zřetelně je vidět štěpné porušování jednotlivých částic

### Shrnutí

Z předchozích tabulek 4 a 5 lze konstatovat následující závěry:

- podařilo se nám vyrobit čtyři kompozitní materiály s odstupňovaným objemovým podílem zpevňující fáze (3,35 – 36,53 %)
- tepelné zpracování plechu bez Ni nástřiku (rekrytalizační žhánání i difúzní žhánání) výrazně snížily jeho pevnostní i deformační charakteristiky (vliv velikosti zrna) pozn: dodaný hliníkový plech  $R_m = 77 \text{ MPa}$
- rekrytalizačně žhánaný plech s Ni nástřikem má oproti čistému plechu se stejným TZ o cca 10MPa vyšší mez pevnosti a cca 3,5x nižší tažnost. Nárůst meze pevnosti je způsoben převážně zvýšením vnitřního pnutí plechu po plasmatickém nanášení Ni (velice rychlý ohřev a ochlazení povrchové vrstvy hliníkového plechu) a zpevněním povrchu otryskáním, které se provádí před plasmatickým nanášením.
- již nepatrné množství zpevňujících částic v matrici (kompozit IA – 3,35 %) zapříčinil výrazný nárůst meze pevnosti - cca 12,5% oproti původnímu stavu (tvářený hliníkový plech)
- s dalším zvyšováním objemového podílu částic dochází nadále k nárůstu  $R_m$  (až o 98%) a poklesu  $\epsilon$  – kompozity T I-B, T II
- velice hrubé částice (kompozit T III) již mají za následek pokles pevnostních charakteristik)

Podařilo se nám uskutečnit předem daný záměr a ověřit vliv objemového podílu zpevňující intermetalické fáze na pevnostní a deformační charakteristiky hliníkového plechu (kompozitního materiálu). Z předcházejícího je zřejmé,

že přítomnost intermetalické fáze výraznou měrou zvýší mez pevnosti kompozitu. Zpevnění intermetalickou fází převyší efekt snížení meze pevnosti v důsledku nárůstu zrna difúzním žiháním. Pokles plastických vlastností s přítomností zpevňující fáze je zcela v souladu s našim očekáváním.

## 7. DISKUZE

V první řadě je nutno uvést, že příprava vzorků, zejména zpočátku, se neobešla zcela bez problémů. Kvalitního spoje nástřík-substrát bylo dosaženo až po několika rozsáhlých experimentech. Největším problémem bylo ovšem tepelné zpracování - zejména u nejvyšší žihací teploty, která je jen několik stupňů pod teplotou tavení. Na základě experimentů bylo nutno vybrat vhodnou pec a navíc provádět její časté cejchování.

Příprava vzorků pro metalografii si rovněž vyžádala řadu experimentů, jelikož vlastnosti jednotlivých oblastí vzorku (hliníková matrice, intermetalické částice a Ni nástřík) se z hlediska přípravy výrazně liší.

V průběhu experimentů byla vyvinuta metoda umožňující prostřednictvím obrazové analýzy měřit tloušťky jednotlivých oblastí (mezivrstva, pás částic atd.). Tato metoda byla mimo jiné prezentována na odborných seminářích o obrazové analýze pořádaných výrobcem software a setkala se s kladnou odezvou.

### *Difúzní pochody a fázové transformace*

Záměrem popsaných prací bylo sledovat strukturní změny způsobené difúzí v Al bohaté oblasti fázového diagramu Al - Ni, které zatím nebyla věnována dostatečná pozornost. Dále pokusit se ověřit možnost výroby kompozitů Al - Al<sub>3</sub>Ni a popsat jejich mechanické vlastnosti.

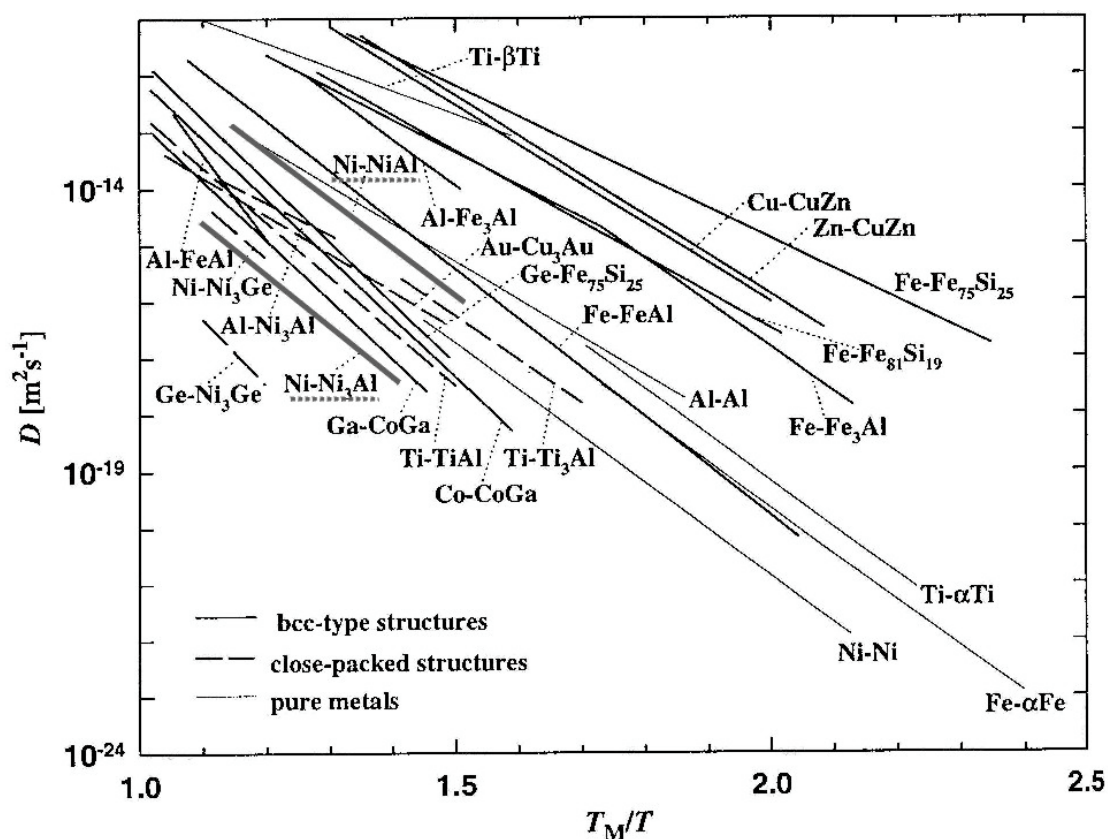
Prvním poznatkem je, že rozhraní Al - Ni (NiCr) je prostupné pro difúzi i když bylo vytvořeno velmi nešetrným způsobem - plasmovým nástříkem. Znamená to, že takto vytvořené rozhraní je "transparentní" pro difundující atomy i když to nemusí platit po celé jeho ploše (lokální výskyt oxidů může bránit, alespoň po nějakou dobu průchodu difundujícími atomy). Tomu nasvědčuje struktura na počátku difúzního žihání na teplotách kolem 630 °C. Prvním projevem difúze je tvorba "ostrůvků" mezivrstvy a teprve dodatečně se vytváří souvislá mezivrstva. Proč se podobný jev objevuje při další fázi tj. vzniku eutektika Al + Al<sub>3</sub>Ni již není tak zřejmé. Zde vznikají nejdříve "vějířky" eutektika, které se později spojí v pás. Souvislý pás pak již zvětšuje svou tloušťku rovnoměrně.

V obecnější rovině lze k difúzi na základě našich výsledků dodat toto: Difúze je jednostranná. Difundují prakticky pouze atomy Ni do hliníku. Obrácený tok atomů

Al nebyl prokázán. Pro  $\text{Al}_3\text{Ni}$  tedy neplatí to, co uvádí [2] pro  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , že poměr  $D_B/D_A$  ( $A = \text{Ni}$ ,  $B = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Ge}$ ) je 0,8 - 1,3 ( $T/T_m = 0,85$ ).

Z výsledků je jasné, že je celý difúzní proces velmi citlivý na teplotu. To je ovšem logické vzhledem k rozdílu teplot tavení obou prvků: 660 °C u hliníku (640 °C u eutektika  $\text{Al} + \text{Al}_3\text{Ni}$ ) a 1455 °C u  $\text{Ni}$ .

Je celkem jasné, že většina předpokladů, na kterých jsou založeny běžné výpočty difúzních koeficientů, není v našem případě splněna (vysoké koncentrační rozdíly, termodynamicky nerovnovážné procesy, difúze probíhá v intermetaliku i ve směsi fází atd.). Nicméně jsme se o tento výpočet pokusili abychom získali (orientační) představu o vztahu k jiným oblastem fázového diagramu  $\text{Al} - \text{Ni}$ . Srovnáme-li námi vypočítané hodnoty difúzních koeficientů s obr. 10 [3, 4] je zřejmé, že zde uvedené výsledky odporují výše citovanému vztahu - rozdíl mezi difúzními koeficienty  $\text{Al}$  a  $\text{Ni}$  v  $\text{Ni}_3\text{Al}$  je řádový, ovšem "ve prospěch" hliníku. Naše hodnoty řádově odpovídají (extrapolovaným) hodnotám difúzního koeficientu  $\text{Ni}$  v  $\text{NiAl}$ , ale  $D_{\text{Al}}$  nelze měřit, protože k měřitelné difúzi  $\text{Al}$  nedochází. Ortorombická mřížka fáze  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , to že se jedná o intermetalickou "sloučeninu" a také skutečnost, že se pohybujeme v oblasti vzniku eutektika znemožňují přímé srovnání difúzních procesů s těmi, které probíhají v slitinách s daleko vyšším obsahem  $\text{Al}$ .



**Obr. 10** Arrheniův digram koeficientů difúze pro různé kombinace prvků a typy struktur. Na ose x je teplota vztahena k teplotě tavení  $T_M$ . (Difúze  $\text{Au}$  v  $\text{Cu}_3\text{Au}$  je měřena v neuspořádaném tuhém roztoku).

V souvislosti s experimentem, při kterém byl vzorek rychle ochlazen z teploty 635 °C, je nutno upozornit na to, že předpokládáme-li, že ve skutečnosti je na žíhací teplotě mezivrstva výrazně širší a pás částic užší než se nám jeví po pomalém ochlazení, pak se hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů pro tyto dva strukturní útvary k sobě pro delší časy přiblíží. V ustáleném stavu by celý proces měla řídit difúze mezivrstvou a pak by poměr tloušťek mezivrstvy a pásu částic (a tedy i zdánlivých difúzních koeficientů) měl odpovídat poměru (přibližně) 11 : 100. To je poměr objemových podílů fáze Al<sub>3</sub>Ni v mezivrstvě a pásu částic při eutektické koncentraci. Pokud by (což je nepravděpodobné) byla difúze v pásu částic pomalejší než v mezivrstvě, byl by tento poměr vyšší.

Samotný vznik eutektika při nejvyšších žíhacích teplotách bude vyžadovat další zkoumání. Zde by snad určité vyjasnění mohlo přinést rychlejší ochlazování při "kalení" vzorků. Zatím máme k dispozici tyto výsledky (pro nejvyšší žíhací teploty):

Na začátku difúze vzniká vrstva se složením přibližně odpovídajícím Al<sub>3</sub>Ni a s velmi jemnou až nanokrystalickou strukturou. Vysoký objemový podíl hranic zrn v této vrstvě vysvětluje proč tato vrstva nefunguje jako bariéra proti další difúzi. Pokud se začnou objevovat viditelné póry (zákon zachování hmoty), tak jsou vždy v nástřiku odkud je "odčerpáván" nikl.

V další fázi se objeví ostrůvky, později souvislý pás eutektika. Objemový podíl částic Al<sub>3</sub>Ni v této oblasti stále odpovídá eutektiku až do okamžiku kdy pás "proroste" celým objemem vzorku. Poté se začne zvyšovat. Nebyly nalezeny oblasti s menším objemovým podílem částic nebo ojedinělé částice. Okrajové části mezivrstvy nebo částice na okraji eutektika mohou mít složení odpovídající nerovnovážné fázi Al<sub>9</sub>Ni<sub>2</sub>. Zde je nutno uvést rozdíl mezi vzorky ochlazovanými v peci a "kalenými". Je zřejmé, že výsledkem probíhající difúze je nerovnováha - částice nemají stechiometrické složení, mezivrstva je velmi široká a dá se předpokládat, že i před čelem pásu eutektika je v hliníku nějaký nikl. Nasvědčuje tomu přítomnost niklu v částicích Al<sub>3</sub>Fe daleko před čelem eutektika ve vzorcích z technicky čistého hliníku (zde je hlavní nečistota Fe, které vytváří částice Al<sub>3</sub>Fe). Pokud ochlazujeme vzorek v peci, snaží se částice dostat do rovnováhy, tedy na stechiometrické složení. Potřebný nikl čerpají z oblasti před čelem eutektika, z mezivrstvy i vlastním zpětným rozpouštěním. Výsledkem je, že před čelem eutektika nebyl zjištěn Ni v tuhém roztoku (ovšem výše zmíněné částice Al<sub>3</sub>Fe si Ni udrží), mezivrstva se výrazně zmenší (a objevuje se v ní gradient složení, který zřejmě bude záviset na rychlosti ochlazování) a v částicích Al<sub>3</sub>Ni se objevují ostrůvky čistého Al (zejména u velkých částic), kde je difúzní dráha z okraje do středu příliš dlouhá a je termodynamicky výhodnější vyloučit ve středu částice zpět čistý hliník. Analýza částic Al<sub>3</sub>Ni na transmisním elektronovém mikroskopu potvrzuje rozdíl ve složení mezi okrajem (nižší obsah Ni) a středem částice. I ne zcela typická elektronová difrakce nasvědčuje tomu, že v ortorombické mřížce jsou některé atomy Ni nahrazeny Al (všechny difrakce jsou samozřejmě z tenší, tedy

okrajové části částice).

Difúzní procesy lze zřejmě pokud jde o rychlost rozdělit na dvě fáze: pomalou počáteční a rychlou. Nejlépe je to patrné na vzorcích C (nejčistší hliník), kde vidíme na závislostech "tloušťka mezivrstvy nebo pás částic - čas na teplotě" ostrý zlom. Při teplotě 630 °C tento zlom nastává po 8 hodinách, při teplotě 600 °C asi po 200 hodinách.

Rychlost difúze a fázové transformace jsou velmi citlivé na přítomnost byť i nepatrného množství jiných prvků. Značný rozdíl je zřejmý mezi rychlostí difúze v Al komerčním a hliníku 5N čistoty a rychlostí difúze u nástřiků Ni x Ni<sub>20</sub>Cr. V obou případech přítomnost dalších prvků (Fe resp. Cr) výrazně urychluje difúzní pochody. V případě přítomnosti Cr v nástřiku ukazují výsledky, že Cr může nahrazovat oba prvky, tedy jak Ni tak Al, což může být důvod proč difúzi urychluje. I v tomto případě difunduje pouze materiál nástřiku (Ni + Cr) do hliníku - difúze hliníku nebyla pozorována.

### ***Creepové zkoušky***

Přesto, že se nám nepodařilo uskutečnit z kapacitních důvodů a kvůli různým nepředvídaným okolnostem náš původní záměr, z předběžných výsledků vyplývá, že přítomnost byť i velmi malého objemového podílu intermetalické zpevňující fáze velice příznivě ovlivňuje creepové charakteristiky hliníkového materiálu. Výrazně se snížila rychlost creepu v celém rozsahu aplikovaných napětí, přičemž nejlepší výsledky dosahovaly kompozity při nižších napětích (10 – 12 MPa), kde snížení rychlosti creepu bylo řádové.

### ***Tahové zkoušky***

I přes relativně nízký počet zkušebních vzorků a nízký objemový podíl zpevňující fáze v jednotlivých kompozitech lze konstatovat, že vliv zpevňující intermetalické fáze na pevnostní charakteristiky je zřejmý.

Pokud se zaměříme na porovnání kompozitních materiálů (tah II) série TT IA, TT IB, TT II a TT III s odstupňovaným objemovým podílem zpevňující fáze (3,35 – 36,53 %), je zřejmé, že s rostoucím obsahem zpevňující fáze dochází k výraznému nárůstu pevnostních charakteristik a k poklesu deformačních charakteristik.

Z výsledků vyplývá, že rekrytalizačně žíhaný plech s Ni nástřikem má oproti čistému plechu se stejným TZ o cca 10 MPa vyšší mez pevnosti a cca 3,5x nižší tažnost. Nárůst meze pevnosti je způsoben převážně zvýšením vnitřního pnutí plechu po plasmatickém nanášení Ni (velice rychlý ohřev a ochlazení povrchové vrstvy hliníkového plechu) a zpevněním povrchu otryskáním, které se provádí před plasmatickým nanášením.



Z výsledků je dále zřejmé, že již nepatrné množství zpevňujících částic v matici (kompozit TT IA – 3,35 %) zapříčinil výrazný nárůst meze pevnosti - cca 12,5% oproti původnímu stavu (tvářený hliníkový plech). S dalším zvyšování objemového podílu částic dochází nadále k nárůstu  $R_m$  (až o 98%) a poklesu  $\varepsilon$  – kompozity TT I-B, TT II. Velice hrubé částice (kompozit TT III) již mají za následek pokles pevnostních charakteristik).

#### *Poškození vzorku při tahové zkoušce*

Ze snímků struktur je zřejmé, že částice jsou hranaté a zřejmě zachovávají určitou krystalografickou orientaci vzhledem k hliníkové matici. To by svědčilo o rozhodujícím vlivu deformační energie a zanedbatelné povrchové energie při nukleaci částic. Výsledky lze shrnout takto: rozhraní částice - matrice není "slabým" místem. Trhliny vznikají a šíří se napříč částicemi. Jedná se zřejmě o štěpný lom, který je krystalograficky definovaný.

Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu ukazují porušení částic i pod vlastní lomovou plochou. Je zřejmé, že když dojde k trojosé napjatosti vlivem silné deformace hliníkové matrice, dochází ke štěpení na určitých krystalografických rovinách ortorombické mřížky fáze  $Al_3Ni$ . Zpevňující efekt částic, které brání rozvoji plastické deformace v hliníkové matici není tedy zcela využit, protože dříve dojde k poškození vlastních částic. Další etapou výzkumu by tedy mohla být snaha modifikovat vlastnosti částic (velikost, složení).

#### *Srovnání mechanických vlastností kompozitů*

Podařilo se nám vyrobit kompozitní materiál s hliníkovou maticí zpevněný částicemi typu  $Al_3Ni$  s přednostní orientací. Převažující orientace částic je kolmá k rovině plazmatického nástřiku. Pro srovnání nabízí tab. 11 [5, 6] mechanické vlastnosti námi vyrobených kompozitních materiálů s jinými hliníkovými slitinami, případně s vybranými kompozitními materiály na bázi hliníku.

Z tabulky je zřejmé, že námi vyrobené kompozity mají srovnatelnou mez pevnosti s některými nevytvrditelnými tvářenými slitinami Al, řadou slévárenských slitin hliníku a dokonce jsou konkurence schopné klasickým vláknovým kompozitům s hliníkovou maticí, zpevněné např. ocelovými dráty, vlákny bórovými, uhlíkovými, ....

K výsledkům je třeba podotknout, že námi vyrobený kompozitní materiál byl při tahové zkoušce zatěžován kolmo k přednostní orientaci vytvrzujících částic.

K výsledkům tahových zkoušek je nutno připomenout, že "slabým" místem našich materiálů jsou částice  $Al_3Ni$  - k porušení vzorku dochází jejich poškozením. Rozhraní matrice - částice, které bývá "slabým místem" v kompozitních materiálech

zůstává u našich materiálů neporušené. Je zřejmé, že je zde ještě prostor pro zlepšení mechanických vlastností a to jak za pokojové, tak za zvýšených teplot.

**Tab. 11** Srovnání mechanických vlastností vybraných hliníkových slitin a kompozitů

	MATRICE	ZPEVNŮJÍCÍ CÍ FÁZE	objemový podíl zpevnňující fáze [%]	Rm [MPa]	
					⊥
	plech komerční čistoty II. dodaný tvářený stav			77,6	
kompozit naší výroby	kompozit TT IA	Al <sub>3</sub> Ni	3,35		86,65
	kompozit TT IB	Al <sub>3</sub> Ni	10,26		102,65
	kompozit TT II	Al <sub>3</sub> Ni	13,26		152,71
	kompozit TT III	Al <sub>3</sub> Ni	36,53		149,87
slitiny na bázi Al	AlMn1 (tvářená nevytvrzovatelná slitina)	-		110 - 200	
	AlSi12Mn (silumin)	-		140 – 240	
	AlSi10CuMn	-		150 – 190	
	AlSi5Cu4Zn	-		150 - 180	
vláknové kompozity	Al	ocelové vlákno	40	1 750	65
	Al	bórové vlákno	50	1 310	104
	Al	borsic	45	1 280	
	Al	SiC	50	1 540	
	Al	uhlíkové vlákno	50	87	
	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	1 030	172

## 8. ZÁVĚRY

Práce byla věnována difúzním pochodům, fázovým transformacím, vzniku a vlastnostem částicového kompozitu v soustavě Al-Ni u slitin bohatých hliníkem.

Dosažené výsledky lze shrnout do několika okruhů:

### A. Difúze a fázové transformace

Vzorky připravené plasmovým nástřikem Ni nebo Ni20Cr prášku jsou použitelné pro studium difúzních pochodů. Rozhraní nástřik - substrát je pro difundující atomy Ni a případně Cr prostupné. Difúze probíhá pouze jedním směrem a to difúze atomů Ni (a Cr) do hliníkového substrátu. Přítomnost atomů jiných prvků (Cr v nástřiku nebo Fe v méně čistém hliníkovém substrátu) difúzi urychluje.

Během difúze se vytváří dvě zřetelně oddělené oblasti:

- Mezivrstva vzniká jako první. Přiléhá k nástřiku a její složení je blízké stechiometrii  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Vše nasvědčuje tomu, že její struktura je velmi jemnozrnná až nanokrystalická.
- Pás obsahující částice  $\text{Al}_3\text{Ni}$  v hliníkové matici. Objemový podíl těchto částic odpovídá eutektiku  $\text{Al}_3\text{Ni}+\text{Al}$  do té doby, dokud tento pás neproroste celým vzorkem, pak objemový podíl částic roste nad mez odpovídající eutektické koncentraci.

Rozeř (tloušťka) obou oblastí závisí na čase a teplotě žíhání. U žíhacích teplot nižších než  $630\text{ }^\circ\text{C}$  se může stát, že čas žíhání nestačí pro vznik oblasti částic.

V přechodných oblastech (časově i prostorově) je možno najít i složení odpovídající stechiometrii nestabilní fáze  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$ .

Experimenty při kterých byly srovnávány vzorky žíhané na teplotě  $635\text{ }^\circ\text{C}$  ochlazené v peci (tak byla původně ochlazována většina vzorků) a rychle ochlazené ukázaly, že stav existující na žíhací teplotě neodpovídá stavu, se kterým se setkáváme po ochlazení. Během pomalého ochlazování pokračují ještě difúzní procesy ve velkém rozsahu. Širokou mezivrstvou a nikl, který se dostal před pás částic "využije" materiál k tomu, aby v oblasti eutektika doplnil obsah Ni tak, aby odpovídal eutektickému složení. Během pomalého ochlazení tedy dojde k zmenšení mezivrstvy a k dorovnání složení částic na 25 at.% Ni. Děje se tak někdy i zpětným rozpouštěním částic.

Vzhledem k složité výsledné struktuře (mezivrstva, pás částic) není možné určit difúzní koeficienty z jednoduchého měření tlouštěk. Tato měření vedou ke dvěma různým zdánlivým difúzním koeficientům pro mezivrstvu a pro eutektikum.

### B. Mechanické vlastnosti

Částicový kompozit vykazuje zlepšení mechanických vlastností jak za pokojové teploty (tahové zkoušky), tak i za zvýšených teplot (creep). Výsledky creepových

zkoušek zatím nejsou kvůli experimentálním problémům při přípravě vzorků úplné. Zlepšení odolnosti proti tečení bylo prokázáno a průběžné výsledky vypadají nadějně.

Porušení vzorků při tahových zkouškách ukazuje, že slabým místem kompozitu není rozhraní částice - matrice (to zůstává neporušené), ale vlastní částice, které se porušují štěpením. Zde je nutno brát v úvahu anisotropii krystalické mřížky fáze  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , která je zřejmě náchylná ke štěpení na některých krystalografických rovinách.

## 9. SUMMARY

The original aim of this study was to assess in detail structure development taking place during annealing of Ni-Al (Ni20Cr-Al) couples prepared by plasma spraying. Partial results led to the extension of scope of the study to the mechanical properties (both room and higher temperature) of composites obtained after certain heat treatment.

The study of Ni-Al alloys and multicomponent alloys based on these two elements are usually confined to the Ni rich materials as the most known applications make use of the exceptional properties of the  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ordered solid state solution and future applications seem to be based on the assumed good properties of NiAl intermetallics.

On the other hand the Al-rich part of the Al-Ni phase diagram is being neglected. In our opinion it was worth examining because:

1. It plays its role when aluminizing is used on Ni based alloys and stainless steels
2. The knowledge of this part of the diagram could assist in studying coatings on Ni-based superalloys
3. It also displays the intermetallic compound although of lesser crystallographic symmetry (orthorombic) then above mentioned  $\text{Ni}_3\text{Al}$  and NiAl, which are cubic.
4. There was a possibility that Al matrix composite could be produced and
5. There are many unclear questions concerning phase diagram Al-Ni, diffusion in the presence of intermetallic compound etc.

Al-rich alloys with Ni or NiCr we could expect according to the phase diagram are:

(Al - face centred cubic, cF4)

$\text{Al}_3\text{Ni}$  - orthorombic, oP16

$\text{Al}_3\text{Ni}_2$  - hexagonal, hP5,

metastable monoclinic phase  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$

Materials used were:

Coating: Ni powder of different origin and different quality and one type of Ni20Cr powder

Substrate: Al sheets of different quality - 5N and two of commercial purity

Plasma sprayed sheets were cut and specimens for structure evaluation and mechanical properties testing were prepared. These specimens were heat treated by annealing at various temperatures between 450 °C - 635 °C for different time span.

For structure evaluation we used: "classical" metallography, image analysis, scanning and transmission (not completely finished yet) electron microscopy, X-ray microanalysis (mainly EDS) both in SEM and TEM.

Mechanical properties were measured at room temperature - tensile testing, and elevated temperatures - creep tests.

### **Results:**

Sequence of events (in optimal conditions i.e., 635 °C) when structure fully develops is: isolated isles of interlayer → contagious interlayer with almost uniform thickness gradually growing → "bays" of eutectics ( $\text{Al}_3\text{Ni}+\text{Al}$ ) → contagious layer of eutectics with almost uniform thickness → growth of eutectic layer through the specimen → all specimen volume is "consumed" by eutectics → particles of  $\text{Al}_3\text{Ni}$  grow and their volume fraction rises above value for eutectics concentration (see fig. 2).

*Fig.2 An example of structure after annealing at 635 °C for 5 hrs. White bands at top and bottom = coating, thin grey layers = interlayer, eutectics has not "consume" entire specimen yet - there is a band of pure Al in the middle of specimen. SEM.*

Interlayer is the layer adjacent to the coating of concentration mostly corresponding to the  $\text{Al}_3\text{Ni}$  stoichiometry (on interlayer - Al or eutectics interface composition deviates toward  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$ ). This layer has irregular structure as revealed by light microscopy. Electron diffraction showed that its structure is very fine-grained to nanocrystalline.

Eutectic is composed of highly anisotropic  $\text{Al}_3\text{Ni}$  particles in Al matrix. Particles are mostly needle-like or rectangular (which means that the accommodation of stress between particle and matrix is from energy point of view more important than surface energy).

The experiments proved diffusion is "one way" i.e., only Ni or Ni and Cr atoms move into substrate. It also showed that the presence of other atoms (e.g., Cr in coating or Fe in commercial purity Al sheet) speeds up the diffusion.

Resulting structure is that of fully developed particle composite of Al<sub>3</sub>Ni in Al matrix.

Lower annealing temperatures cause the formation of interlayer only.

### *Mechanical properties*

Tensile tests showed that stress characteristics of the composite do not change very much in comparison with cold-worked aluminium sheet while deformation characteristics deteriorate. Fractography (SEM) proved that "weak link" in composite are particles. Fracture is initiated by cleavage of the particles while particle - matrix interface remains undamaged.

Creep tests (not completed yet) show that especially at lower stress composite exhibits at 300 °C much lower minimum creep rate and longer time to rupture than aluminium sheet.

### *Discussion*

Diffusion processes could be, with respect to the rate of the process, divided into two stages: initial slow and final fast with sharp change of the slope (see fig. 3).

**Fig. 3** *Dependence of thickness of interlayer (blue) and eutectics (red) on annealing time. Annealing temperature 635 °C.*

Understanding of diffusion process required experimenting with cooling rate. Most specimens were cooled in furnace and resulting concentration profiles show no transient regions - 100 at. % of Ni in the coating drops to 25 at. % of Ni in interlayer and this drops to the concentration corresponding to the eutectics and finally drops to zero in substrate. Only nickel in front of the eutectics moving front was found in commercial purity Al, where particles of Al<sub>3</sub>Fe exist. After (slow) cooling, particles well inside the pure substrate contained few percent of nickel. So some specimens were cooled fast. Difference could be seen in following graphs (see fig. 6 and 7).

**Fig. 6 and 7** *Concentration profiles for slow (top) and fast (bottom) cooled specimens.*

It is clear that at the annealing temperature of 635 °C there is very wide interlayer of slightly varying composition and great number of particles in the eutectics region has hypostoichiometry composition. During low cooling these particles feed up with nickel (to attain stoichiometric composition) from interlayer and from other particles near the substrate. We can assume that if sufficiently fast cooling is achieved we can find some nickel in front of eutectics front.

## **Conclusions**

Specimens prepared by plasma spraying could be used to study diffusion processes i.e., that interface coating - substrate is "transparent" for nickel and chromium atoms. During diffusion and following phase transformations chromium substitutes both Al and Ni. The presence of third atoms accelerates the diffusion.

Structures encountered after annealing show (highest temperatures used) characteristic very fine-grained interlayer of composition near to the  $\text{Al}_3\text{Ni}$  stoichiometry. Diffusion through this layer apparently controls the process. Next the band of eutectics forms. After growing through the specimen, this band contains more (and greater) particles than eutectics concentration allow. Metastable phase  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  is often encountered in transition regions.

The structure (width of interlayer and eutectics, composition) depend on the cooling rate, i.e., that slowly cooled specimens are not fully representative.

Preliminary results of creep test show that composite  $\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}$  which forms due to the diffusion of Ni into Al exhibits lower minimum creep rates and higher time to rupture at 300 °C, especially at low creep stress.

At room temperature no significant improvement of mechanical properties was observed. Fracture starts by cleavage of the particle and particle - matrix interface remains unaffected by deformation.

## **10. LITERATURA**

- [1] Pluhař, J., Puškár, A., Koutský, J., Macek, K., Beneš, V.: Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu, SNTL / ALFA, Praha 1987.
- [2] M. Koiwa, H. Numakara and S. Ishioka: Diffusion in  $\text{L}_{12}$  Type Intermetallic Compounds. Defect and Diffusion Forum Vols. 143-147 (1997), pp 209-211, Publ. Scitec Publications, Switzerland.
- [3] Schaefer, H., E., Badura-Gergen, K.: Systematics of Thermal Defect Formation, Migration and of Self-Diffusion in Intermetallic Compounds. Defect and Diffusion Forum Vols. 143-147 (1997), pp. 193-208, Publ. Scitec Publications, Switzerland.
- [4] Watanabe, M., Horita, Z., Fujinami, T., Sano, T., Nemoto, M.: Application of Analytical Electron Microscopy to Diffusivity Measurement in Ni-Al System. Defect and Diffusion Forum, Vol. 95-98 (1993), Pt.I, pp. 579-585.
- [5] Agarwal, B. D., Broutman, L. J.: Vláknové kompozity. Praha, SNTL 1987.
- [6] Kříž, R., Vávra, P.: Strojírenská příručka, 3. svazek, J – Materiál a jeho zkoušení, SCIENTIA, Praha 1993.

## 11. ŽIVOTOPIS

Ing. Lenka Klakurková (roz. Slámová) narozena 3. 12. 1972 v Brně.

### ***Vzdělání:***

- V roce 1991 jsem ukončila středoškolské vzdělání na gymnáziu v Brně, Táborská 185 s matematicko-fyzikálním zaměřením.
- V roce 1996 jsem ukončila vysokoškolské studium na Strojní fakultě VUT v Brně, obor materiálové inženýrství. Téma diplomové práce bylo: Stanovení příčin poškození střižnic z 13% chromové oceli.
- V letech 1996 – 1999 jsem absolvovala postgraduální doktorandské studium na Ústavu materiálového inženýrství, Odboru strukturní a fázové analýzy. V červenci 1999 jsem úspěšně složila státní doktorskou zkoušku.
- Od prosince 1999 pracuji na ÚMI – OSFA jako technický pracovník.

### ***Vědecký a odborný profil:***

- Jsem spoluřešitelkou cca 15 hospodářských smluv.
- V roce 1998 jsem získala a úspěšně obhájila grantový projekt VUT: Kompozitní materiály na bázi Al, zpevněné částicemi typu  $Al_xNi$ , (FV 380024/98).
- V roce 1998 jsem se podílela na řešení a obhajobě grantového projektu FS-VUT: Chemická a strukturní heterogenita odlévaných lopatek ze žárupevných niklových superslitin, (FV 380015/98)
- V roce 1999 jsem získala a úspěšně obhájila grantový projekt VUT: Creepové charakteristiky přirozených částicových kompozitů s hliníkovou maticí, (FP 390018)
- V odborné literatuře jsem publikoval celkem 18 prací, z toho 1 v časopisech a 17 ve sbornících z konferencí.

### ***Pedagogický profil:***

- V současné době mám 3 roky pedagogické praxe.
- V průběhu let jsem vedla cvičení v těchto předmětech: Nauka o materiálu I, Nauka o materiálu II.
- V letech 1998 – 1999 jsem působila jako tajemník komise pro obhajoby bakalářských prací na odboru nauky o materiálu – ÚMI.

Ing. Lenka Klakurková

V Brně dne 10. 3. 2000.