

Osnovne karakteristike i razvoj intermetalnih jedinjenja

Dr Dušan Božić, dipl.inž.¹⁾

Intermetalna jedinjenja predstavljaju grupu visokotemperaturnih materijala koji se razvijaju zbog male specifične zapremine i dobre kombinacije svojstava: povišena čvrstoća – velika koroziona postojanost za potencijalnu primenu u avio, kosmičkoj i vojnoj industriji. Smatra se, da ovi materijali mogu uspešno da popune prazan prostor između superlegura i keramike. Mogu se proizvesti tehnikama ingot metalurgije i postupcima metalurgije praha, pri čemu se superiornija svojstva postižu kod sinterovanih materijala. Date su osnovne karakteristike intermetalnih jedinjenja i prikazano je sadašnje stanje u istraživanju i razvoju nikel-aluminida, konkretno intermetalnog jedinjenja Ni_3Al , dobijenog tehnikama metalurgije praha.

Ključne reči: Intermetalna jedinjenja, nikel-aluminidi, tehnološki postupci dobijanja, konsolidacija, mehanička svojstva.

Uvod

POZNATO je da se mnogi čisti metali razlikuju među sobom, po tipu kristalne rešetke koju grade njihovi atomi. Pri legiranju nekog metala drugim, čiji su atomi približne veličine atomima prvog metala, može da dođe do zamene originalnog atoma u rešetki. Ako se na ovaj način obrazuje nova kristalna rešetka koja se razlikuje od rešetki pojedinačnih komponenti, stvaraju se intermetalna jedinjenja. Ova jedinjenja, u odnosu na izgrađivačke komponente koje ih sačinjavaju, odlikuju se sasvim drugačijim mehaničkim i fizičkim svojstvima.

Intermetalna jedinjenja su poznate kao faze koje se obrazuju u sistemima superlegura. Njihovo prisustvo u strukturi ovih materijala doprinosi, pre svega, povećanju visokotemperaturne čvrstoće. Upravo zbog visokih vrednosti čvrstoće i velike otpornosti prema koroziji na povišenim temperaturama, poslednjih godina sprovedena su obimna istraživanja na razvoju intermetalnih jedinjenja, kao monolitnih materijala.

Najviše proučavana grupa intermetalnih jedinjenja su aluminidi (nikel-, titan- i železo aluminidi), a iz ove grupe, jedinjenje Ni_3Al , koje je, dodatkom male količine bora, dovedeno na prag komercijalne primene. Kako se, kada su u pitanju nikel- i titan-aluminidi, radi o visokotemperaturnim materijalima male gustine sa dobrom kombinacijom povišene čvrstoće i velike korozione postojanosti, polje njihove potencijalne primene, su pored automobilske, i avio i kosmička industrija. Potencijalna primena uključuje gasne, parne i vodene turbine, razne nosače u mlaznim motorima, grejne elemente, klipove i ventile u automobilskim motorima. Od intermetalnih jedinjenja se očekuje da ispune prazan prostor između superlegura (pošto od njih imaju veću čvrstoću zbog jače međuatomske veze i višu radnu temperaturu) i keramike (duktilniji su od nje, usled prisustva veze metalnog tipa). Međutim, iako je razvoj ovih materijala počeo još pre više od dve decenije,

zbog toga što je većina istraživanja usmerena ka vojnoj primeni (pre svega, za turbinske lopatice u avionskim motorima), objavljeni rezultati su, generalno, prilično oskudni.

Intermetalna jedinjenja mogu da se proizvode tehnikama ingot metalurgije (IM) i tehnikama metalurgije praha (PM). Iako su se početna istraživanja, uglavnom, odnosila na intermetalna jedinjenja dobijena topljenjem i livenjem, u kasnijoj fazi razvoja, korišćenjem savremenih tehnika metalurgije praha, dobijena su intermetalna jedinjenja koja su se odlikovala superiornijim mehaničkim i strukturnim svojstvima.

Imajući u vidu napred rečeno o ovoj grupi visokotemperaturnih materijala, u radu su prezentirani rezultati, kako fundamentalnih, tako i razvojnih istraživanja, sprovedenih u poslednjoj deceniji od strane pojedinih autora. Najviše prostora zauzima sinterovano intermetalno jedinjenje osnove Ni_3Al . Kako se radi o jedinjenju koje je, zahvaljujući svojim karakteristikama, već prevazišlo razvojnu fazu, prikazani rezultati su detaljno proanalizirani i prodiskutovani, pre svega s aspekta najvažnijih mehaničkih svojstava.

Osnovni principi

Intermetalna jedinjenja kao konstituenti u superlegurama, doprinose poboljšanju određenih svojstava. Na primer, nikel aluminidi su nosioci visokotemperaturne čvrstoće kod superlegura na osnovi nikla.

Ono što intermetalna jedinjenja, kao monolitne materijale, čini značajnim, je njihova primena (u najvećem broju slučajeva, još uvek potencijalna) na povišenim temperaturama, pre svega, zbog kombinacije svojstava: velika čvrstoća i otpornost prema koroziji na povišenim temperaturama.

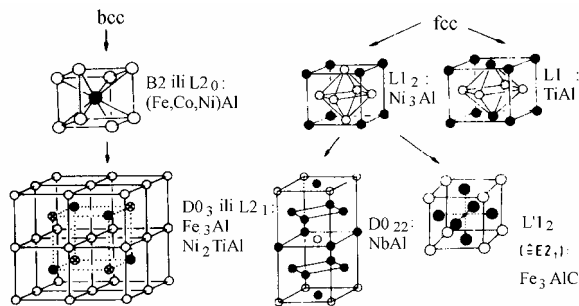
S druge strane, najveći nedostatak svih intermetalnih jedinjenja je njihova velika krtoš koja nastaje iz nekoliko

¹⁾ Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Laboratorija za materijale, 11001 Beograd, p.fah 522

razloga: višeg napona tečenja od prelomne čvrstoće u ravni klizanja; složenosti kristalnih rešetki, slabih veza između zrna itd. Ovaj nedostatak delimično može biti ublažen pogodnim izborom nekog legirajućeg elementa u većem procentu ili mikrolegiranjem, dodavanjem odgovarajućih aditiva (od 100 ppm do 1000 ppm) koji segregiraju na granicama zrna.

Obrazovanje intermetalnih jedinjenja i kriterijumi za izbor

Svojstva metala su određena tipom kristalne rešetke, a najčešći tipovi rešetke su: površinska centrirana kubna, prostorno centrirana kubna, heksagonalna i tetragonalna. Kao posledica obrazovanja novog tipa kristalne rešetke intermetalnih jedinjenja (sl.1), javljaju se posebna mehanička i fizička svojstva ovih jedinjenja u odnosu na svojstva njihovih komponenti.



Slika 1. Primeri jednostavnih sredenih kristalnih struktura koje su derivati prostorno centrirane i površinski centrirane kubne rešetke [1]

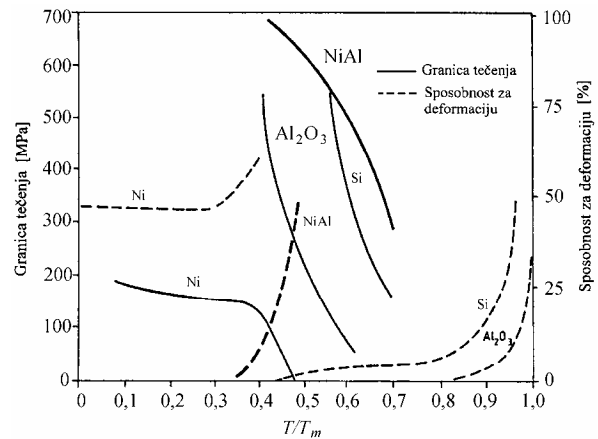
Kako je sadašnji razvoj intermetalnih jedinjenja povezan sa njihovom primenom na povišenim temperaturama, od ovih materijala se zahtevaju određene karakteristike: velika čvrstoća na visokim (radnim) temperaturama, velika otpornost prema puzanju, mala gustina, relativno lako oblikovanje i dobra otpornost prema oksidaciji. Pošto se svi ovi uslovi teško mogu istovremeno ispuniti, pri izboru odgovarajućeg intermetalnog jedinjenja potrebno je učiniti izvesne kompromise [2].

Prvi zahtev pri selekciji materijala, koji treba da se ispuni, je dovoljno visoka tačka topljenja intermetalnih jedinjenja. Na primer, radna temperatura određenih delova mlaznog avionskog motora je približno 0,75 od temperature njihove tačke topljenja. Neophodno je da materijal za te delove ostane u čvrstom stanju do $\approx 1600^\circ\text{C}$. S druge strane, tačka topljenja direktno utiče na koeficijent difuzije i modul smicanja materijala, što se neposredno odražava na otpornost prema puzanju, tj. na statičku čvrstoću intermetalnih jedinjenja.

S obzirom na konkretnu primenu ovih materijala, nameće se logičan zaključak da intermetalna jedinjenja, obrazovana od lakih komponenta (aluminijum, titan, magnezijum, silicijum ...) imaju prednost u odnosu na intermetalna jedinjenja izgrađena od elemenata veće gustine.

Tehnologija prerade intermetalnih jedinjenja je komplikovana zbog male duktilnosti ovih materijala. Sposobnost deformacije intermetalnih jedinjenja nalazi se između sposobnosti za deformaciju metala i keramike (sl.2). Zbog toga se i biraju takvi materijali čija fizička svojstva mogu da olakšaju proces deformacije, a da ne dođe do loma. Mnogobrojna istraživanja su pokazala da se lakše mogu plastično deformisati intermetalna jedinjenja kubne faze koja se sastoje od rešetke sa većom kristalnom

simetrijom. Naime, veća kristalna simetrija, kao i manji parametar rešetke, takođe svojstven sistemima sa kubnom fazom, smanjuju krtoost intermetalnih jedinjenja, što takođe utiče na izbor ovih materijala.



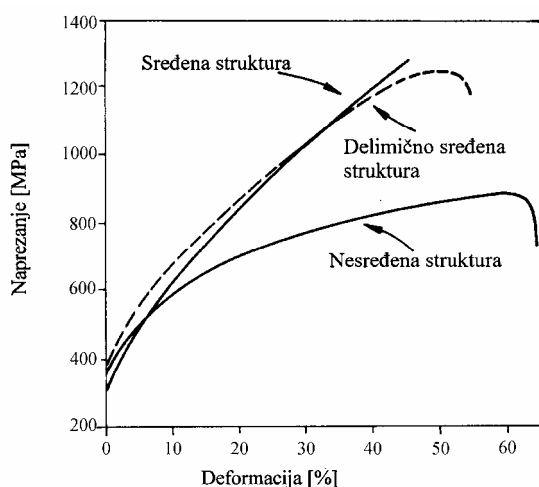
Slika 2. Granica tečenja i sposobnost za deformaciju različitih materijala u funkciji od homologne temperature T/T_m (T_m =temperatura topljenja) [3]

Intermetalna jedinjenja, koja se sastoje od komponenta kao što su aluminijum, silicijum i hrom, otpornija su prema oksidaciji (koroziji) od drugih intermetalnih jedinjenja, pošto na visokim temperaturama ovi elementi, lakše od drugih, obrazuju zaštitne oksidne prevlake. Pri ovome, prednost se daje intermetalnom jedinjenju na osnovi aluminijuma, pošto su oksidi aluminijuma znatno stabilniji od oksida hroma (isparava neposredno iznad 1000°C), a ne grade niskotopljive faze, kao što je to slučaj sa silicijumom.

Svojstva intermetalnih jedinjenja

Najbitnije mehaničko svojstvo intermetalnih jedinjenja, čvrstoća, zavisi od većeg broja parametara, a najveći uticaj pokazuju sastav (stehiometrija), veličina zrna i prisutne sekundarne faze.

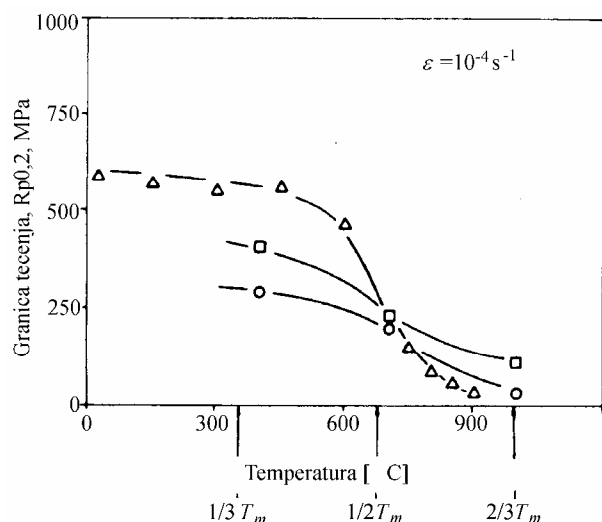
Promena čvrstoće sa stepenom deformacije na sobnoj temperaturi u značajnoj meri zavisi od tipa kristalne strukture materijala. Na sl.3 su prikazane tri krive (tri različite kristalne strukture) u dijagramu naprežanje-deformacija pri ispitivanju mehaničkih karakteristika polikristalnog intermetalnog jedinjenja $(\text{Fe,Co})_3\text{V}$. Nesredena struktura ovog jedinjenja je uobičajena struktura konvencionalnih legura. U poređenju sa ovom strukturom, kriva sredene strukture pokazuje nižu granicu tečenja, ali mnogo veće ojačavanje, dok treća kriva (delimično sredena struktura) predstavlja kombinaciju prve dve krive.



Slika 3. Naprezanje-deformacija krive polikristalnog intermetalnog jedinjenja $(\text{Fe}_{0.30}\text{Co}_{0.70})_3\text{V}$ na sobnoj temperaturi: a) nesredena struktura (kaljeno stanje), b) sredena struktura (stareno na 300°C , 16000 min), c) delimično sredena struktura (stareno na 700°C , 8 min) [2]

Karakter krive naprezanje-deformacija intermetalnog jedinjenja sa sredenom kristalnom strukturom, posledica je prirode i kretanja dislokacija. Ove dislokacije su poznate kao dislokacije superrešetke, tj. kao superdislokacije i predstavljaju parove dislokacija između kojih se nalazi antifazna granica, tako da se sredena struktura, narušena od vodeće, ponovo uspostavlja pomoću prateće dislokacije. Dislokacije prisutne u sredenim fazama karakterišu se velikim Burgersovim vektorom, sa veoma stabilnim dipolima, što dovodi do povećanja brzine očvršćavanja kod intermetalnih jedinjenja.

Na čvrstoću intermetalnih jedinjenja određen uticaj pokazuje stehiometrijski odnos komponenti. Na primer, poređenjem vrednosti pritisnih čvrstoća za tri intermetalna jedinjenja: NiAl, $(\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Al}$ i $(\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{0.2})\text{Al}_{0.8}$ mogu se uočiti određene razlike kod krivih ojačavanja (sl.4).

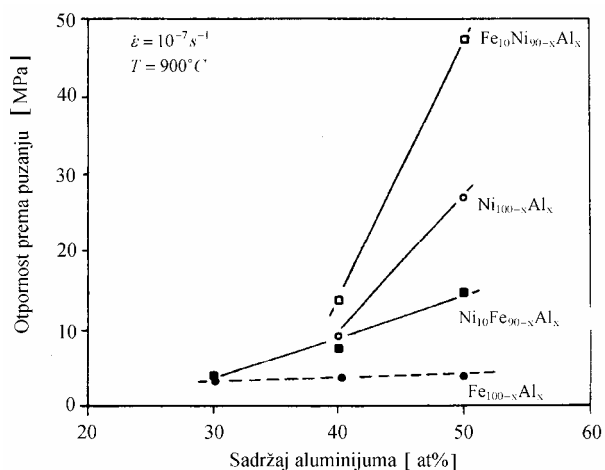


Slika 4. Temperaturna zavisnost kompresivne čvrstoće intermetalnih jedinjenja: NiAl(0), $(\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Al}$ (\square), $(\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{0.2})\text{Al}_{0.8}$ (Δ) [1]

Kod navedenih trokomponentnih intermetalnih faza: $(\text{Ni},\text{Fe})\text{Al}$, odnos između atoma nikla i železa je približno 4:1, dok je sadržaj aluminijuma različit – kod jednog jedinjenja je 50 at.%Al, dok je kod drugog 40 at.%Al. Trokomponentno intermetalno jedinjenje $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{40}\text{Al}_{50}$ u

odnosu na dvokomponentno intermetalno jedinjenje NiAl, pokazuje na svim temperaturama veće vrednosti granice tečenja. Ako se posmatraju samo trokomponentna intermetalna jedinjenja do 600°C , veću čvrstoću imaju materijali sa nižim sadržajem aluminijuma, što je posledica tzv. konstitucionih defekata, odnosno nesredene raspodele atoma Ni i Al [1]. Konstiticioni defekti se ponašaju kao prepreke za kretanje dislokacija samo na nižim temperaturama, dok s druge strane, na višim temperaturama potpomažu kretanje dislokacija, izazivajući smanjenje čvrstoće ne samo u odnosu na drugo trokomponentno intermetalno jedinjenje (sa 50 at.%Al) već i u odnosu na dvokomponentno intermetalno jedinjenje Ni-Al.

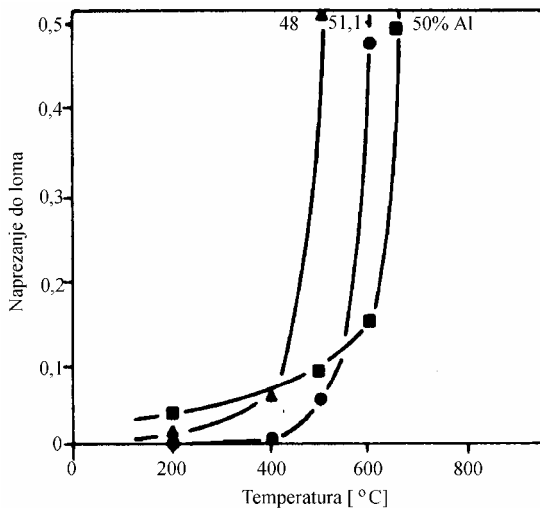
Primena intermetalnih jedinjenja na visokim temperaturama povezana je, pre svega, sa njihovom statičkom čvrstoćom, odnosno velikom otpornošću prema puzanju. Na visokim temperaturama, čvrstoća intermetalnih jedinjenja je kontrolisana procesom puzanja i zavisi od koeficijenta difuzije. Inače, procesi difuzije kod ovih materijala, zbog komplikovanosti njihovih kristalnih struktura, još uvek nisu u dovoljnoj meri objašnjeni [1]. Takođe, puzanje, kao i čvrstoća na sobnoj temperaturi intermetalnih jedinjenja zavisi u velikoj meri od stehiometrijskog odnosa komponenti (sl.5).



Slika 5. Zavisnost otpornosti prema puzanju na 900°C od sadržaja Al i odnosa Fe/Ni kod intermetalnog jedinjenja $(\text{Ni},\text{Fe})\text{Al}$ [4]

Poznato je da na visokim temperaturama čvrstoća nekog materijala može da se poveća ako je u njemu prisutna taložna ili disperziona sekundarna faza. Ovaj mehanizam stvaranja ili unošenja sekundarnih faza radi povećanja čvrstoće ili otpornosti prema puzanju, primenjuje se i kod intermetalnih jedinjenja.

Jedna od osnovnih karakteristika polikristalnih intermetalnih jedinjenja je, da su krta na sobnoj temperaturi, a da u mnogim slučajevima pokazuju duktilnost tek na visokim temperaturama. Krtoš, kao i krto-duktilna temperatura transformacije, zavisi ne samo od kristalne strukture intermetalnih jedinjenja već i od drugih faktora kao što su: stehiometrija, sadržaj legirajućih elemenata i nečistoća, defekti kristalne rešetke i granice zrna [1]. Efekat stehiometrijskog sastava na krtoš i krto-duktilnu temperaturu transformacije NiAl prikazan je na sl.6.



Slika 6. Naprežanje do loma u funkciji temperature kod NiAl intermetalnog jedinjenja različitog sastava [1]

Zavisno od neke kritične temperature, može se zapaziti nagla promena karaktera krivih, tj. porast duktilnosti sa temperaturom. Smanjenje veličine zrna, takođe, utiče na porast duktilnosti uz sniženje temperature krto-duktilnog prelaza [1]. Kako je krtoost na sobnoj temperaturi najveća mana ovih materijala, čine se veliki naponi da se ovaj problem prevaziđe. Na primer, primećeno je da se dodatkom male količine bora (200-1000 ppm) uz odgovarajući sastav komponenti i pravilno izvedenu termičku obradu, može povećati duktilnost intermetalnog jedinjenja Ni_3Al na sobnoj temperaturi, čak i za 50% [5]. Takođe, i dodatak veće količine supstitucijskih elemenata (Fe ili Mn) čini ovaj materijal duktilnijim [2]. Kod NiAl intermetalnog jedinjenja izvesno povećanje duktilnosti se može ostvariti smanjenjem veličine zrna, ali na račun statičke čvrstoće [2]. Potrebno je naglasiti, da je duktilnost intermetalnih jedinjenja pri kompresionim ispitivanjima mnogo veća, nego pri ispitivanju na savijanje, pošto je metoda pritiskivanja manje osetljiva prema mikropukotinama.

Povišenjem temperature, osim povećanja duktilnosti, kod intermetalnih jedinjenja dolazi i do povećanja žilavosti loma. Naime, sa porastom temperature, raste plastičnost na vrhu prskotine, a iznad krto-duktilne temperature transformacije K_{lc} postaje konstantno, ili se smanjuje. Daljim porastom temperature, plastičnost je tako visoka da K_{lc} nije više značajan parametar žilavosti. Plastičnost, tj. žilavost loma intermetalnih jedinjenja na srednjim i visokim temperaturama, pored temperature, zavisi i od brzine deformacije [1].

Jedno od najvažnijih svojstava materijala koji se primenjuju na visokim temperaturama je njihova otpornost prema koroziji. Otpornost prema kiseoniku se postiže formiranjem zaštitnih oksidnih prevlaka. Kod komercijalno koroziono postojanih materijala (čelika i superlegura), otpornost prema oksidaciji se postiže legiranjem hromom. Obrazovanjem oksidne prevlake Cr_2O_3 , sprečava se dalja oksidacija ovih materijala.

Kod intermetalnih jedinjenja otpornost prema oksidaciji se može postići najčešće legiranjem sa hromom, ali i sa nekim drugim legirajućim elementom, kao što su Al, Si, Be (makrolegiranjem) ili dodatkom male količine tzv. aktivnih elemenata, kao što su Ti, Zr ili Hf (mikrolegiranjem) [2].

Intermetalna jedinjenja dobijena tehnikama metalurgije praha

Intermetalna jedinjenja mogu da se dobiju tehnikama ingot metalurgije (IM) i tehnikama metalurgije praha (PM). U odnosu na tehnike ingot metalurgije (vakuumsko topljenje i livenje), tehnike metalurgije praha su se pokazale superiornije. Superiornost PM tehnika ogleda se u sledećem:

- intermetalna jedinjenja se odlikuju velikim viskozitetom u istopljenom stanju, što znatno otežava proces livenja;
- posle izlivanja intermetalnih jedinjenja, značajan problem predstavljaju kontrola veličine zrna i segregacija;
- opšta karakteristika ovih materijala, krtoost, otežava mašinsku obradu i plastičnu preradu. Ovaj problem se može prevazići tehnikama metalurgije praha, pošto finalni proizvod u ovom slučaju ne mora da se obrađuje;
- dobijanje kompozitnih materijala čiju osnovu sačinjavaju intermetalna jedinjenja, uspešno se realizuje tehnikama metalurgije praha [6 i 8].

Proces dobijanja intermetalnih jedinjenja tehnikama metalurgije praha sličan je procesu dobijanja keramičkih materijala, pošto su oba materijala stehiometrijska jedinjenja sa određenim hemijskim sastavom i odlikuju se velikom krtošću. Ova ograničena duktilnost diktira primenu određenih tehnika oblikovanja i konsolidacije prahova. Različiti načini dobijanja intermetalnih jedinjenja tehnikama metalurgije praha uključuju konsolidaciju elementarnih ili predlegiranih prahova, klasičnim ili savremenim tehnologijama.

Najviše proučavana grupa intermetalnih jedinjenja su nikel-aluminidi. Iz ove grupe, bez obzira što NiAl ima veće potencijalne mogućnosti za primenu u avijaciji i kosmičkim letovima, najpoznatije jedinjenje je Ni_3Al . Otkriće da dodatak male količine bora čini Ni_3Al duktilnim na sobnoj temperaturi, dovelo je ovo intermetalno jedinjenje na prag komercijalne primene. Dalje poboljšanje čvrstoće i duktilnosti kod Ni_3Al intermetalnog jedinjenja može da se postigne smanjenjem zrna, što je i bio razlog da se, u poslednje vreme, ovaj materijal sve više izrađuje tehnikama metalurgije praha [7-15].

Dobijanje i konsolidacija prahova Ni_3Al intermetalnog jedinjenja

Za dobijanje sinterovanog nikel-aluminida (Ni_3Al) željenih karakteristika, polazni materijal (prah) često ima presudan uticaj. Osnovne karakteristike prahova Ni_3Al , kao što su veličina čestica, raspodela veličina čestica, oblik čestica, morfologija površine, direktno zavise od tehnike kojom su dobijeni.

Za raspršivanje pomoću inertnog gasa [16], karakteristično je da se dobijaju prahovi intermetalnih jedinjenja sa relativno širokom raspodelom veličine čestica (od $10 \mu m$ do $200 \mu m$) i sa često prisutnim „satelitima“ kao posledicom procesa raspršivanja. Na ovaj način dobijeni prahovi pogodni su za kompaktiranje toplim izostatičkim presovanjem. S druge strane, ako se za raspršivanje koristi voda kao fluid, proizvode se prahovi koji u sebi sadrže visok procenat oksida, tako da ova tehnika nije pogodna za dobijanje intermetalnih jedinjenja koja u sebi sadrže elemente kao što su aluminijum, cirkonijum ili titan, zbog lakog obrazovanja oksida.

Mikrostruktura atomiziranih prahova sastoji se od primarne, sredene intermetalne faze i izvesne, manje

količine sekundarne faze. Količina svake faze u strukturi zavisi od brzine hlađenja, koja u ovom procesu može da bude i veća od 10^5 °C/s. Vreme očvršćavanja iznosi 0,1 s. Da bi se dobile što sitnije čestice prahova intermetalnih jedinjenja ($\approx 1,5 \mu\text{m}$), prahovi se melju, a ova veličina prahova omogućava efikasno sinterovanje, bez primene spoljašnjeg pritiska.

Mlevenje [17] je tehnika kojom se, takođe, dobijaju prahovi Ni_3Al . Osim toga, ova tehnika se koristi za dobijanje prahova koji u kasnijem procesu mehaničkog legiranja mogu poslužiti kao sekundarna faza. Mlevenjem u odgovarajućim mlinovima, mehaničkim legiranjem osnove, dobijaju se prahovi kompozita. Osnovni nedostatak ovog procesa, kontaminacija praha, može se minimizirati primenom kugli i delova mlina od istog materijala kao što je i prah. Od značaja je, takođe, i izbor gasovitog ili tečnog fluida s obzirom na neophodnu zaštitu praha pri mehaničkom legiranju. Inače, sama tehnika je dosta spora, i može se ubrzati hidriranjem prahova [7].

Mešanjem elementarnih prahova komponenata mogu se dobijati prahovi intermetalnog jedinjenja Ni_3Al . Reakcija između komponenata je egzotermna – oslobađa se toplota koja je dovoljna za obrazovanje intermetalnog jedinjenja. Kod ovog postupka (reakciona sinteza [18]) iskorišćeno je svojstvo intermetalnog jedinjenja da je termodinamički stabilnije od pojedinačnih komponenata. Jedinjenje, dobijeno na ovaj način, je porozne strukture, a mlevenjem se može prevesti u odgovarajuće prahove, sfernog ili nepravilnog oblika čestica.

Dobijanje prahova je samo prva faza kod dobijanja intermetalnog jedinjenja Ni_3Al tehnikama metalurgije praha. Sledeća faza, takođe veoma značajna, je oblikovanje i konsolidacija elementarnih ili predlegiranih prahova ovih materijala.

U tabeli 1 su dati različiti načini dobijanja intermetalnog jedinjenja Ni_3Al tehnikama metalurgije praha.

Tabela 1. Primeri različitih načina dobijanja intermetalnog jedinjenja Ni_3Al tehnikama metalurgije praha [7]

Jedinjenje	Procesi i parametri
Ni_3Al	IGA, HIP 1000°C, 1h, 150 Mpa
Ni_3Al	IGA pseudo HIP 1150°C, 5s, 827 Mpa
Ni_3Al	ML, VTP 700°C, 0.5h, 150 Mpa
Ni_3Al	ML, topla ekstruzija 1100°C, 8:1
Ni_3Al	ML, HIP 1100°C, 2.5h, 200 Mpa
Ni_3Al	RS 700°C, 15 min, vakuum
Ni_3Al	RHIP 1100°C, 1h, 170 Mpa
Ni_3Al	VTP 1050°C, 1h, 48 Mpa
Ni_3Al	plazma sprej, HIP 1165°C, 2h, 103 Mpa
Ni_3Al	ML, VTP 700°C, 0.5h, 150 Mpa
Ni_3Al	hladno kompaktiranje 3 Gpa, sinterovano 1000°C, 1h

oznake: RS- reaktivno sinterovanje ili reaktivna sinteza; IGA- atomizacija internim gasom; ML-mehaničko legiranje; IGTP- toplo presovanje u inernom gasu; VTP- toplo presovanje u vakuumu; HIP- toplo izostatičko presovanje; RHIP- reakciono toplo izostatičko presovanje

Sinterovano intermetalno jedinjenje Ni_3Al može da se konsoliduje iz predlegiranih i elementarnih prahova. Standardne metode metalurgije praha za proizvodnju Ni_3Al obuhvataju procese gasne ili centrifugalne atomizacije (dobijanje predlegiranog praha) i kompaktiranje na povišenim temperaturama (toplo presovanje, HIP, ekstruzija). Pored korišćenja predlegiranih prahova, u poslednje vreme se kao početna faza u proizvodnji Ni_3Al (i

kompozitnog materijala na osnovi Ni_3Al), sve više upotrebljavaju elementarni prahovi Ni i Al (i prahovi sekundarne, keramičke faze kod kompozita). Tehnike koje su uključene u ovaj način dobijanja sinterovanog Ni_3Al su: mešanje elementarnih prahova, mehaničko legiranje, reakciono sinterovanje, oblikovanje i kompaktiranje na sobnoj i povišenim temperaturama.

Procesima toplog presovanja, HIP-a, pseudo HIP-a i reakcionog HIP-a mogu se dobiti proizvodi intermetalnog jedinjenja Ni_3Al teorijske gustine. Međutim, mana HIP-a i reakcionog HIP-a je kontaminacija spoljne površine kompakta od kontejnera. Kontaminirana površina se mora ukloniti i uklanjanje se vrši hemijskim ili mašinskim putem. Pošto se u procesu HIP-a konsolidacija vrši izostatičkim presovanjem, na površini čestica dolazi do neznatnog smicanja, tako da se granice prvobitnih čestica (oksidi) uočavaju u strukturi. Prisustvo oksida u strukturi intermetalnog jedinjenja je nepoželjno, pošto smanjuje mehanička svojstva, tako da je za neke primene potrebna dodatna deformacija posle toplog presovanja ili HIP-a, najčešće topla ekstruzija [7].

Proces pseudoizostatičkog kompaktiranja je brži proces od HIP-a i primenjuje se direktno na porozne kompakte. Proces konsolidacije je bliži kovanju nego HIP-u, pošto pritisci dostižu granicu popuštanja materijala.

Savremene tehnike konsolidacije prahova, kao što su: ekstruzija, eksplozivno kompaktiranje i *spray forming* (engl. *spray forming*) takođe se primenjuju za dobijanje intermetalnih jedinjenja [9,19].

Sprej forming postupkom se dobijaju intermetalna jedinjenja visoke gustine, ali se tek u kombinaciji sa toplim izostatičkim presovanjem dobijaju besporozni kompakti.

Način rada kod ekstruzije prahova intermetalnog jedinjenja Ni_3Al na povišenim temperaturama u osnovi je sličan sa uobičajenim postupcima kompaktiranja. Polazi se uglavnom od ispresaka ili predsinterovanih oblika (najčešće cevastih), koji se smeštaju u omotač (od materijala koji se lako oblikuje, tj. deformiše) radi sprečavanja oksidacije. Ovom tehnikom se postižu visoke gustine i visoke čvrstoće materijala. Proces je posebno pogodan za intermetalna jedinjenja koja se sastoje od komponenti koje lako formiraju površinski sloj oksida, čime se znatno otežava densifikacija. Pri ekstruziji, usled intenzivne deformacije koju materijal trpi, lako se lomi površinski sloj oksida, čime se ostvaruju čiste metalne površine na česticama i olakšava, odnosno ubrzava densifikacija.

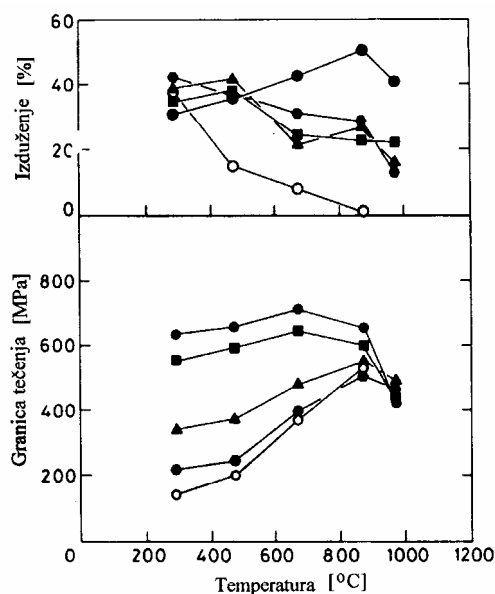
Reakciona sinteza ili reakciono sinterovanje je jedan od procesa konsolidacije intermetalnih jedinjenja. U ovom procesu se izmešani elementarni prahovi zagrevaju do temperature pri kojoj dolazi do formiranja intermetalnog jedinjenja. Početak obrazovanja intermetalnog jedinjenja vezuje se za početak topljenja, kada se dobija eutektička legura na međupovršini između dve čestice. Prelazna tečna faza se širi kroz kompakt, njen udeo se povećava uz promenu sastava ka željenom, pri čemu se oslobađa toplota usled obrazovanja termodinamički stabilnijeg jedinjenja. Pri pojavi tečne faze, dalja reakcija se spontano odvija. Pravilnim izborom temperature, veličine čestica, komponenti gustine i sastava komponenti, tečna faza može veoma brzo (za nekoliko sekundi) da popuni kompakt. Ova faza omogućava pojavu kapilarnih sila koje doprinose densifikaciji materijala. Nehomogenost gustine intermetalnih jedinjenja, koja se dobija na ovaj način [7], posledica je razlike u rastvorljivosti komponenata u tečnoj fazi i gušćeg pakovanja atoma obrazovanog jedinjenja. Pre reakcije, zbog nečistoća, prahovi se po pravilu degaziraju.

Svojstva sinterovanog Ni_3Al

Dve najinteresantnije karakteristike ovog jedinjenja: povećanje granice tečenja sa porastom temperature (pozitivno svojstvo) i velika krtoš polikristalnog Ni_3Al na sobnoj temperaturi (negativno svojstvo) bile su, a i danas su, pred-met brojnih analiza. Takođe je konstatovano da se, osim povećanja duktilnosti i čvrstoće dodatkom nekih legirajućih elemenata (pre svega, B i Cr), ova mehanička svojstva dalje mogu poboljšati i primenom tehnika metalurgije praha pri dobijanju intermetalnog jedinjenja Ni_3Al . Prednost metalurgije praha u odnosu na standardne postupke topljenja i livenja je u skoro potpunom odsustvu makro i mikrosegregacije [20], dok je jedna od mana PM tehnika neželjena pojava kontaminacije praha koja se negativno odražava na mehanička svojstva finalnog proizvoda [9,10].

Uticaj veličine zrna na granicu tečenja i duktilnost intermetalnog jedinjenja Ni_3Al je predmet mnogih istraživanja. Konstatovano je [9,16,21-23] da granica tečenja raste sa smanjenjem veličine zrna, a sličnu zavisnost pokazuje i duktilnost (sl.7).

Na sl.8 (a i b) prikazana je zavisnost granice tečenja i duktilnosti od temperature, pri kompresionim ispitivanjima tri uzorka intermetalnog jedinjenja $Ni_3Al(Fe,Ti,B)$. Uzorci su identičnog hemijskog sastava, ali dobijeni različitim tehnologijama: metalurgijom praha (pri čemu je polazni materijal, prah, raspršen u jednom slučaju fluidnom, a u drugom centrifugalnom atomizacijom, tj. REP-postupkom) i ingot metalurgijom. Preko postignutih vrednosti mogao se sagledati uticaj veličine zrna (mikrostrukture, odnosno različite tehnologije dobijanja intermetalnog jedinjenja) na kompresiona svojstva $Ni_3Al(Fe,Ti,B)$. Naime, kod PM kompakata (kompaktiranje prahova u oba slučaja je izvršeno toplim presovanjem) prosečna veličina zrna je bila $20 \mu m$ (kod "atomiziranih kompakata") i $50 \mu m$ (kod "REP kompakata"), dok je kod livenog uzorka veličina zrna bila oko $800 \mu m$ [10]. Osim toga, kod PM kompakata mogao se konstatovati i uticaj čistoće polaznog materijala (praha) na kompresione karakteristike [16].



Slika 7. Temperaturna zavisnost izduženja i granice tečenja kao funkcija veličine zrna: (●) 1,6, (■) 2,9, (▲) 8,5, (◆) 28 i (○) $105 \mu m$ [21]

Sa sl.8a se vidi da granica tečenja kod sva tri uzorka pokazuje pozitivnu temperaturnu zavisnost u intervalu od sobne temperature do $600-700^{\circ}C$ na kojima je postignuto maksimalno ojačavanje. Daljim povećanjem temperature, vrednosti granice tečenja se snižavaju. Inače, pomeranje maksimuma granice tečenja ka nižim temperaturama kod sitnozrnih materijala, konstatovano je u još nekim radovima [16].

Duktilnost intermetalnog jedinjenja Ni_3Al opada od sobne temperature do temperatura maksimalnog ojačavanja, a zatim vrednosti naglo rastu (sl.8b). Karakter krivih kod sva tri uzorka je očekivan, s obzirom na prethodnu sliku, a očekivana je i razlika u duktilnosti između sitnozrnih (PM) i krupnozrnog (IM) materijala.

Ono što je u prvom momentu nelogično i odnosi se na obe kompresione karakteristike (i granicu tečenja i sažimanje, sl.8a i b), jesu njihove veće vrednosti kod "REP kompakata" u odnosu na "atomizirane kompakte". Detaljnijom mikroskopskom analizom mogli su se objasniti dobijeni rezultati kod PM kompakata [10,16,24]. Iako se struktura "atomiziranih kompakata" sastojala od dvostruko sitnijih zrna, inferiornije vrednosti su uslovljene kontaminacijom praha, tj. prisustvom sumpora i kiseonika na površini čestica praha dobijenog dvofluidnom atomizacijom. U tabeli 2 su prikazani rezultati kompresionih ispitivanja kod uzoraka intermetalnih jedinjenja sa osnovom od Ni_3Al , dobijenih tehnikama metalurgije praha.

Tabela 2. Vrednosti granice tečenja, $Rp_{0.2}$ i duktilnosti A_5 dobijene pri kompresionim ispitivanjima sinterovanih intermetalnih jedinjenja Ni_3Al [16]

Sastav	Metoda kompaktiranja	Veličina zrna (μm)	Temperatura ($^{\circ}C$)	$Rp_{0.2}$ (MPa)	A_5 (%)
Ni_3Al-B	Topla ekstruzija	30	20	300	10
			600	580	-
Ni_3Al-B	Topla ekstruzija	40	20	430	-
			600	850	-

Ni ₃ Al-Fe-Ti-B ("REP kompaktni")	Topla ekstruzija	50	20 600	820 1200	26 23
Ni ₃ Al-Fe-Ti-B ("atomizirani kompaktni")	Toplo presovanje	20	20 600	750 1180	23 20

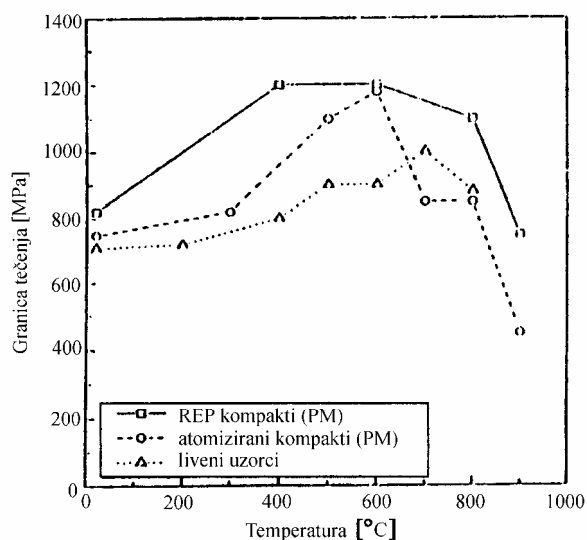
Zaključak

U radu je dat pregled savremenih dostignuća u razvoju intermetalnih jedinjenja visoke čvrstoće i dobre korozivne postojanosti na povišenim temperaturama. Ukazano je na njihova svojstva posebno sa gledišta primene. Obrazložen je značaj razvoja, mehanička svojstva i tehnološki postupci dobijanja najznačajnijeg iz ove grupe intermetalnih jedinjenja: Ni₃Al.

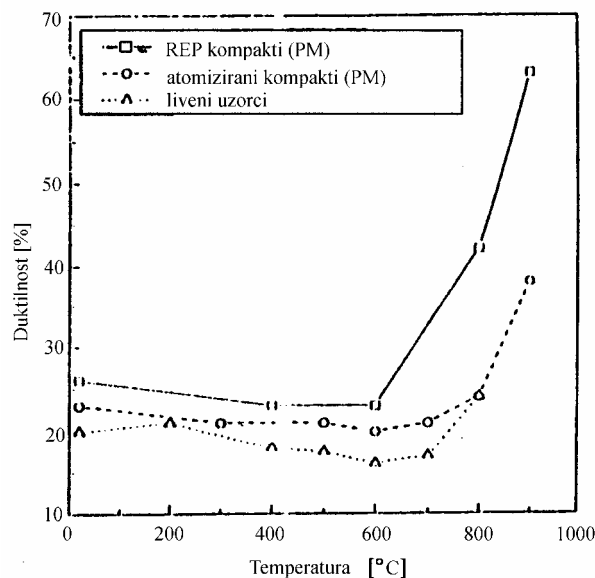
Literatura

- [1] SAUTHOFF, G. *High Temperature Aluminides and Intermetallics*. Pennsylvania. The Minerals, Metals and Materials Society, 1990.
- [2] SAUTHOFF, G. *Intermetallic Phases as High-Temperature*

- [7] GERMAN, R., IACocca, R. *Specialty Materials and Composite*. MPIF, Princeton, 1993.
- [8] ILIĆ, N., JOVANOVIĆ, M., i dr. Strukturne, mehaničke i fraktografske osobine Ni₃Al aluminida dobijenog postupcima metalurgije praha. *Novi materijali*, 1992, vol.1, no.3-4, p.167-171.
- [9] WRIGHT, R., FLINN, J. *Hot Isostatic Pressing*. Lulea, 1987.
- [10] BOŽIĆ, D., ILIĆ, N., i dr. A Comparative Study of Microstructure, Mechanical and Fracture Properties of Ni₃Al-Based Intermetallics Produced by PM and Standard Melting and Casting Processes. *Journal of Materials Science*, 1996, vol.312, p.3213-3221.
- [11] JANG, J., DONNELLY, S., i dr. Microstructures and Mechanical Behavior of Mechanically Alloyed Nickel Aluminide. *The International Journal of Powder Metallurgy*, 1988, vol.24, no.4, p.315-321.
- [12] BOŽIĆ, D., JOVANOVIĆ, M.T. *Osobine intermetalnog jedinjenja Ni₃Al proizvedenog postupcima metalurgije praha*. Naučni skup: Novi sinterovani materijali i njihova primena, Niš, 17-19. septembar, Zbornik radova, sv.3, 1990.
- [13] BOŽIĆ, D., JOVANOVIĆ, M.T. *Mehaničke i strukturne osobine intermetalnog jedinjenja Ni₃Al proizvedenog postupcima metalurgije praha*. V jugoslovenski simpozijum o metalurgiji, Beograd, 16-18. januar, 1992, p.630-633.
- [14] JOVANOVIĆ, M.T., BOŽIĆ, D. i dr. *Mehaničke osobine i lom Ni₃Al aluminida dobijenog postupcima metalurgije praha i ingot metalurgije*. XXXVI jug. konf. ETAN, Kopaonik, 27.9.-1.10., 1992, p.215-221.
- [15] BOŽIĆ, D., MITKOV, M. i dr. *Uticao veličine zrna na mehaničke osobine intermetalnog jedinjenja Ni₃Al*. XXIV oktobarsko savetovanje rudara i metalurga, Bor, 1-2.10., 1992, p.599-603.
- [16] JOVANOVIĆ, M.T., BOŽIĆ, D. i dr. Structure, Properties and Application of Ni₃Al Aluminides. *Materials Science Forum*, 1996, vol.214, p.257-264.
- [17] GERMAN, R. *Powder Metallurgy Science*. MPIF, Princeton, 1994.



a)



b)

Slika 8. Uticaj temperature na a) kompresionu čvrstoću i b) duktilnost PM kompakata i livenog uzorka Ni₃Al(Fe,Ti,B) (-□-) "REP kompaktni", PM (-○-) "atomizirani kompaktni" (PM), (.....Δ.....) liveni uzorci [16]

Materials. Z. Metallkde, Bd. 77 (1986) H.10., 654-663.

- [3] SAUTHOFF, G. *Intermetallic Phases - Materials Developments and Prospects*. Bd.80 (1989), H.5, 337-344.
- [4] JUNG, I., RUDY, M., SAUTHOFF, G. *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II*. Pittsburgh, MRS, 1987.
- [5] AOKI, K. Ductilization of L1₂ Intermetallic Compound Ni₃Al by Microalloying with Boron, *Materials Transactions. JIM*, 1990, vol.31, no.6, p.443-448.
- [6] SCHULSON, E. Structure, Properties and Potential Applications of Intermetallic Compounds Produced From Powders. *The International of Powder Metallurgy*, 1987, vol.23, no.1, p.25-32.

- [18] MITKOV, M., ZEC, S., BOŽIĆ, D. *Dobijanje intermetalnog jedinjenja Ni₃Al reakcionim sinterovanjem*. VI jugoslovenski simpozijum o metalurgiji, Zbornik radova, Vrnjačka Banja, 1996, p.369-372.
- [19] STEVENS, K., LORETTO, M., COURT, S. *Specialty Materials and Composites*. Princeton, MPIF, 1993.
- [20] JOVANOVIĆ, M., BOŽIĆ, D. i dr. Mechanical Properties and Fracture Mechanism of Ni₃Al Intermetallic Produced by Powder Metallurgy and Standard Melting and Casting Processes. *Materials Characterization*, 1994, vol.32, no.2, p.89-96.
- [21] KIM, M., HANADA, S., WATANABE, S., IZUMI, O. Effects of temperature and grain size on deformation and fracture in

- recrystallized Ni₃Al doped with boron. *Journal of Materials Science* 1990, vol.25, p.1590-1597.
- [22] TAKEYAMA, M., LIN, C.T. Effect of preoxidation and grain size on ductility of a boron-doped Ni₃Al at elevated temperatures. *Acta Metall.* 1989, vol.37, no.10, p.2681-2688.
- [23] WRIGHT, R., SIKKA, V. Elevated temperature tensile properties of powder metallurgy Ni₃Al alloyed with chromium and zirconium. *Journal of Materials Science* 1988, vol.23, p.4315-4318.
- [24] BOŽIĆ, D., MITKOV, M. i dr. *Mikrostrukturne karakteristike intermetalnog jedinjenja Ni₃Al dobijenog procesima metalurgije praha*. XXXII konferencija ETAN, Beograd 1993, p.249-254.

Rad primljen: 24.9.1999.god.