

POLSKA AKADEMIA NAUK  
INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI

Praca doktorska

**Wpływ dodatku renu i tlenku glinu na właściwości mechaniczne i  
odporność na utlenianie związków międzymetalicznych na bazie  
NiAl wytwarzanych metodą metalurgii proszków**

mgr inż. Kamil Bochenek

Promotor: prof. dr hab. inż. Michał Basista

Warszawa, 2020

Część wyników prezentowanych w pracy doktorskiej została uzyskana przez autora w ramach realizacji dwóch projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, w których był wykonawcą:

„Wpływ resztkowych naprężeń cieplnych na proces pękania i wybrane właściwości mechaniczne kompozytów metalowo-ceramicznych - badania doświadczalne i modelowanie” UMO-2014/15/B/ST8/04314 NCN OPUS; czas realizacji 2015-08-03 - 2019-08-02 (ReSFra)

“Multiscale numerical modeling of sintering processes” UMO-2013/11/B/ST8/03287 NCN OPUS; czas realizacji 2014-08-07 –2018-06-06 (MUSINT)

## Spis treści

Streszczenie .....	2
Abstract .....	4
Wprowadzenie .....	6
1. Stan wiedzy na podstawie analizy literatury .....	10
1.1. Właściwości fizyczne i mechaniczne NiAl .....	10
1.2. Metody wytwarzania NiAl .....	15
1.3. Koncepcje modyfikacji związku międzymetalicznego NiAl.....	16
1.3.1. Metody modyfikacji właściwości NiAl bez wprowadzania drugiej fazy.....	17
1.3.2. Metody poprawy właściwości NiAl poprzez dodatek drugiej fazy .....	19
1.3.2.1. Metoda kierunkowego krzepnięcia.....	20
1.3.2.2. Metalurgia proszków.....	23
1.4. Odporność NiAl na utlenianie.....	27
1.5. Koncepcja dodatku renu do związku międzymetalicznego NiAl .....	29
2. Cel i teza pracy.....	31
2.1. Program badań .....	33
3. Metodyka badań .....	34
3.1. Proces technologiczny wytwarzania materiałów NiAl-Re oraz NiAl-Re-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
3.2. Badania mikroskopowe i analiza składu chemicznego.....	40
3.3. Pomiary właściwości fizycznych i mechanicznych.....	41
3.4. Test odporności na utlenianie .....	49
4. Wyniki badań i ich dyskusja.....	50
4.1. Wytworzenie materiałów .....	50
4.1.1. Mielenie proszków .....	52
4.1.2. Analiza wielkości cząstek .....	54
4.1.3. Metalurgia proszków.....	57
4.1.3.1. Prasowanie na gorąco .....	57
4.1.3.2. Technika spiekania aktywowanego polem elektrycznym (SPS).....	59
4.1.4. Pomiar gęstości wytworzonych materiałów.....	59
4.2. Analiza mikrostruktury i składu chemicznego .....	61
4.2.1. Wyniki analizy SEM .....	61
4.2.1.1. Analiza składu chemicznego EDS oraz WDS.....	65
4.2.2. Wyniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).....	67
4.2.3. Dyfrakcja rentgenowska (XRD) .....	70
4.3. Badanie właściwości mechanicznych wytworzonych materiałów .....	73
4.3.1. Odporność na kruche pękanie i wytrzymałość na zginanie .....	73
4.3.2. Wytrzymałość na rozciąganie .....	79
4.3.3. Makrotwardość.....	83
4.3.4. Nanoindentacja.....	85
4.4. Odporność na utlenianie .....	87
5. Wnioski końcowe .....	95
6. Bibliografia.....	98

## Streszczenie

Inspiracją dla podjęcia badań przedstawionych w niniejszej rozprawie było poszukiwanie przez przemysł lotniczy lekkich, wytrzymałych i odpornych na wysoką temperaturę nowych materiałów konstrukcyjnych, które mogłyby zastąpić nadstopy niklu stosowane obecnie w silnikach odrzutowych. Potencjalnymi kandydatami dla tego typu zastosowań mogą być materiały na bazie związku międzymetalicznego NiAl, pod warunkiem zaproponowania technologii pozwalającej na uzyskanie materiału o znacząco wyższej odporności na kruche pękanie w temperaturze pokojowej w porównaniu do czystego NiAl. W pracy zaproponowano, aby poprawę właściwości mechanicznych NiAl, a w szczególności odporności na kruche pękanie, uzyskać przez dodanie niewielkich ilości renu i ceramiki (tlenku glinu), a zaprojektowane materiały wytworzyć metodą metalurgii proszków. Opracowano warunki technologiczne pełnego procesu wytwarzania, obejmującego przygotowanie mieszanin proszków i ich spiekanie pod ciśnieniem dla kilku wariantów materiału kompozytowego na bazie związku międzymetalicznego NiAl z dodatkiem renu oraz renu i tlenku glinu. Do wytworzenia kompozytów zastosowano materiały wyjściowe w postaci dostępnych na rynku proszków NiAl (Goodfellow), Re (Metraco) oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NewMetKoch). Mieszaniny proszków wyjściowych przygotowano przy użyciu młynka planetarnego. Na podstawie doniesień literaturowych oraz wyników własnych badań wstępnych określono temperaturę spiekania dla kompozytów NiAl-Re i NiAl-Re-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wynoszącą 1400 °C, ciśnienie 30 MPa oraz czas wygrzewania 60 minut. Proces spiekania przebiegał w ochronnej atmosferze argonu. Składy chemiczne wytworzonych materiałów zaprojektowano na podstawie analizy wykresu dwufazowego NiAl-Re. W celu określenia optymalnego składu chemicznego materiału NiAl-Re wykonano szereg spieków o udziałach procentowych Re wynoszących 0,73; 1,53; 1,83; 3,06 (% obj.) Inspiracją dla zastosowania ww. ilości renu jako dodatków do NiAl w technologii metalurgii proszków były doniesienia literaturowe na temat układu NiAl-Re z obszaru technologii odlewniczych.

Zbadano mikrostrukturę wytworzonych materiałów pod kątem analizy składu chemicznego oraz obecności zanieczyszczeń i wtrąceń. Za pomocą skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej stwierdzono, że brak atmosfery ochronnej podczas mielenia

powoduje powstawanie tlenku glinu wzdłuż granic międzyziarnowych. Ren częściowo rozpuścił się w NiAl, a częściowo osadził na granicach cząstek NiAl. Zastosowane techniki badawcze nie pozwoliły jednoznacznie określić poziomu rozpuszczenia renu w NiAl po procesie spiekania.

Przeprowadzone badania właściwości mechanicznych jednoznacznie wykazały, że dodatek renu znacznie poprawił wytrzymałość NiAl na zginanie i rozciąganie oraz, co najistotniejsze, odporność na kruche pękanie. W przypadku dodatku Re wynoszącego 1,53% obj. uzyskano ponad 100% wzrost wartości  $K_{IC}$  w stosunku do czystego NiAl. Dodatek ceramiki  $Al_2O_3$  do kompozytu NiAl-Re wpłynął na dalszą poprawę jego odporności na kruche pękanie. Dla składu NiAl 0.73%Re 0.5% $Al_2O_3$  uzyskano wartość  $K_{IC} = 15,19 \text{ MPa}\sqrt{m}$ , która jest o ponad 100% wyższa niż odporność na kruche pękanie czystego NiAl spiekanego w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury.

Badania odporności na utlenianie materiałów Ni-Re i NiAl-Re- $Al_2O_3$  pozwoliły stwierdzić, że wraz ze wzrostem dodatku renu następuje pewne pogorszenie odporności na utlenianie w porównaniu z czystym NiAl, z uwagi na tworzenie się lotnych tlenków renu, powodujących osłabienie przyczepności i mikropęknięcia ochronnej warstwy tlenku glinu. Analiza rentgenowska po procesie utleniania wykazała, że  $\alpha$ - $Al_2O_3$  stanowi główny składnik warstwy tlenkowej. Pomimo negatywnego wpływu renu na spójność i adhezję powłoki ochronnej, dodatek na poziomie 0,73 – 1,83% obj. Re, nie wyklucza potencjalnego wykorzystania wytworzonych materiałów kompozytowych na bazie NiAl w zastosowaniach wysokotemperaturowych.

Na podstawie wykonanych badań mikrostruktury, pomiarów wybranych właściwości mechanicznych istotnych z punktu widzenia potencjalnego zastosowania materiału w silnikach lotniczych oraz badań odporności na utlenianie ustalono, że najlepszą kombinację właściwości spośród serii wytworzonych materiałów na bazie NiAl posiada kompozyt NiAl z dodatkiem 0,73% obj. renu oraz 0,5% obj. tlenku glinu.

## Abstract

This research was inspired by the technological needs of the aerospace industry which is searching for new lightweight, high strength and temperature resistant structural materials capable of replacing nickel-based superalloys in aero engines. Potential candidates for such applications could be materials based on the intermetallic compound NiAl, provided that the proposed processing technology would lead to a material of significantly higher fracture toughness at room temperature as compared with pure NiAl.

In this thesis it has been proposed that enhancement of mechanical properties of NiAl, in particular its fracture toughness at room temperature, can be obtained by adding small amounts of rhenium and alumina ceramic to NiAl, and to use powder metallurgy as the fabrication route for these novel composite materials. A complete process of material fabrication has been designed, including the parameters of the milling process and the consolidation of powder mixtures by hot pressing for a series of NiAl compacts with different amounts of rhenium or rhenium and aluminum oxide additions.

Commercially available powders of NiAl (Goodfellow), Re (Metraco) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NewMetKoch) were used for composites sintering. Powders were mixed and milled in a planetary ball mill. Based on the literature studies and own preliminary research results, the following sintering conditions were applied: temperature 1400°C, pressure 30 MPa and dwelling time 60 minutes. The consolidation process was conducted in a hot press under inert atmosphere of argon. The chemical composition of the materials were based on the binary phase diagram of NiAl-Re system. Several series of NiAl materials were sintered with different amounts of rhenium: 0.73, 1.53, 1.83, 3.06 (vol. %). These particular amounts of Re addition to NiAl obtained by powder metallurgy method were inspired by the literature reports on the respective NiAl-Re materials obtained by casting methods.

The microstructural characterization and chemical composition of powders and sintered samples were analyzed by applying scanning and transmission electron microscopy. It was confirmed that milling in air atmosphere resulted in contamination of powders by *in-situ* created aluminium oxide. As a consequence an oxide dispersion strengthening mechanism (ODS) emerged which influenced the mechanical properties. Rhenium partially dissolved in NiAl but a part of it was also found at the grain boundaries. The applied characterization

techniques allowed to determine the level of rhenium solubility in nickel aluminide after sintering only approximately.

The mechanical tests indicated that rhenium has a profound effect on mechanical properties of NiAl sinters. The addition of 1.53 vol.% Re to NiAl enhanced its fracture toughness by more than 100%. An addition of alumina ceramic to NiAl-Re powder mixture further improved the fracture toughness. The composition NiAl 0.73%Re 0.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> manifested the highest mechanical properties of all compositions investigated, with the fracture toughness reaching 15.19 MPa $\sqrt{m}$ . This value is approximately two times higher than that of the pure NiAl sintered under the same process conditions.

Oxidation resistance of the manufactured NiAl-Re and NiAl-Re-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials was measured in a tube furnace at 900°C, 1100°C and 1300°C. It was observed that the rhenium addition increased the oxidation rate due to creation of volatile rhenium oxides, which affected the continuity of the aluminium oxide protection layer. The X-Ray diffraction analysis clearly indicated that the main component of the oxide layer was  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. However, the negative influence of rhenium addition on the oxidation resistance of NiAl in the range of 0.73 to 1.83 vol. % Re does not exclude a potential use of NiAl based composite materials in high temperature applications.

From the microstructural analyses, measurements of selected mechanical properties and oxidation resistance tests made, it has been found that the best combination of required properties of all series of the NiAl based materials produced in this thesis is provided by the NiAl 0.73%Re 0.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vol. %) composite.

## Wprowadzenie

Z punktu widzenia stosowanych materiałów, przemysł lotniczy jest jedną z najbardziej wymagających branż dla inżynierii materiałowej. Wydajność silników odrzutowych jest silnie związana z temperaturą pracy, która jest ograniczona temperaturą topnienia poszczególnych elementów. Jednym z poszukiwanych przez przemysł lotniczy rozwiązań jest wytworzenie alternatywnych materiałów dla aktualnie stosowanych nadstopów niklu. Wśród potencjalnych kandydatów zainteresowanie badaczy od wielu lat wzbudza związek międzymetaliczny NiAl (aluminidek niklu) z uwagi na bardzo wysoką temperaturę topnienia (1674 °C), niską gęstość (5,9 g/cm<sup>3</sup>), wysoką przewodność cieplną oraz dobrą odporność na utlenianie i korozję. Oprócz NiAl jako alternatywę dla nadstopów niklu wymienia się także krzemiany niobu [1], stopy Mo-Si-B [2], [3], [4], materiały na bazie Co-Re-Cr [5] oraz nadstopy na bazie irydu [2].

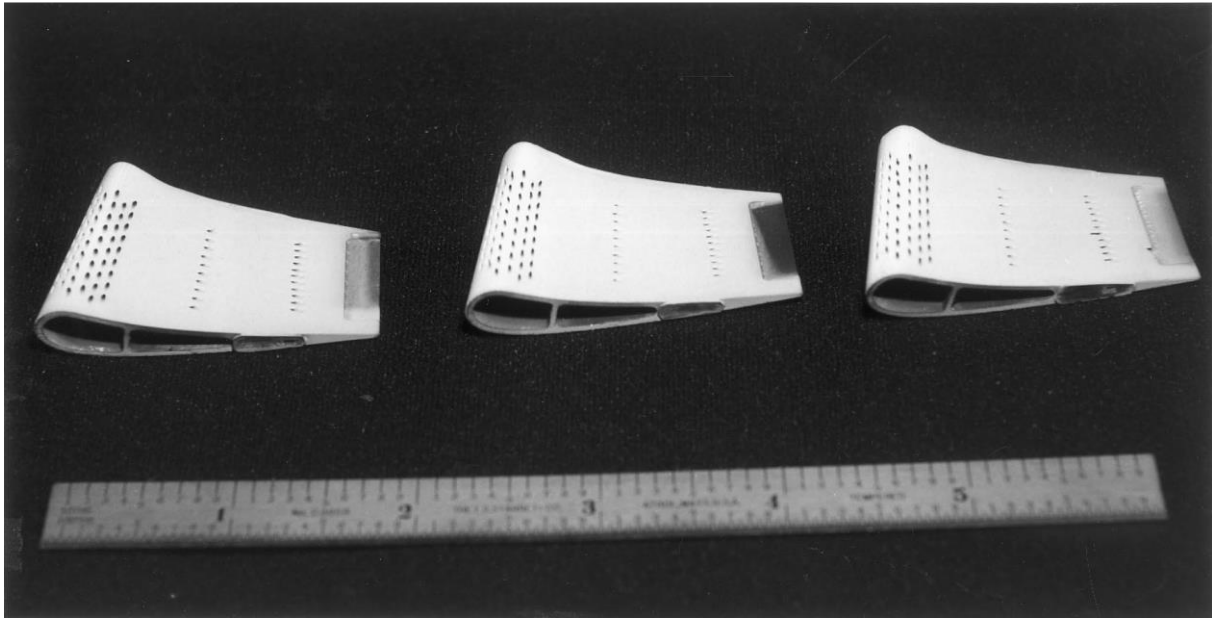
Elementami konstrukcji silnika odrzutowego, w których związek międzymetaliczny NiAl może znaleźć główne zastosowanie są rotory (elementy ruchome) oraz statory (elementy stałe) turbiny wysokich ciśnień znajdującej się bezpośrednio za komorą spalania. W stosowanych obecnie silnikach lotniczych, temperatury pracy sięgają ok. 1100-1200 °C. Nadstopy niklu, z uwagi na swą temperaturę topnienia (1300-1400 °C), ograniczają możliwość podniesienia temperatury pracy silnika, a w konsekwencji wydajności całego układu. Zastąpienie nadstopów niklu przez NiAl przyniosłoby kilka korzyści technicznych. Z uwagi na niższą gęstość (5,9 g/cm<sup>3</sup>) w porównaniu do nadstopów niklu (ok. 9 g/cm<sup>3</sup>), zastosowanie NiAl może spowodować obniżenie samoistnych naprężeń powstających w czasie pracy turbiny, wywołanych działaniem siły odśrodkowej przy bardzo wysokich prędkościach. Obniżenie masy układu może sięgać ok. 30-40%, co przekłada się na redukcję masy o ok. 50 kg na jeden stopień temperatury pracy turbiny [6]. Niższy ciężar turbiny wpływa na ciężar pozostałych elementów układu, takich jak wały czy łożyska. Ponadto, niska masa łopatek turbiny wpływa pozytywnie na przyspieszenie silnika, a więc na poprawę parametrów całego samolotu, co jest szczególnie istotne w przypadku samolotów wojskowych. Zastosowanie lżejszego materiału pozwala także ograniczyć wibracje powstające podczas pracy turbiny. Niska gęstość jest jednym z głównych atutów NiAl, szczególnie w porównaniu z innymi materiałami rozważanymi jako substytuty nadstopów niklu, tzn. krzemkiem niobu – 7 g/cm<sup>3</sup> [1], borokrzemianami molibdenu – 9,5 g/cm<sup>3</sup>[5], czy stopami na bazie irydu (ok. 20 g/cm<sup>3</sup>) [2]. Odporność na korozję i utlenianie w wysokich temperaturach jest kolejnym istotnym parametrem, dla którego materiały



mięszymetaliczne na bazie NiAl mogą stanowić potencjalną alternatywę dla nadstopów niklu [7].

Pomimo doskonałych właściwości, NiAl posiada jednak kilka istotnych ograniczeń. Głównym problemem, z jakim zmagają się inżynierowie od kilku dekad jest niska odporność NiAl na kruche pękanie w temperaturze pokojowej (na poziomie ok.  $5 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ) oraz niewystarczająca ciągliwość, mieszcząca się w granicach ok. 1-2% [8]. Na podstawie analizy przedstawionej przez Bewlay'a [1], odporność na kruche pękanie w temperaturze pokojowej dla materiału mogącego stanowić alternatywę dla nadstopów niklu powinna przewyższać  $20 \text{ MPa}\sqrt{m}$ . Odporność NiAl na pełzanie w podwyższonej temperaturze może również stanowić problem [9]. W latach 1990-tych w Stanach Zjednoczonych trwały intensywne prace nad wytwarzaniem i zastosowaniem NiAl oraz jego stopów [10], [11], [12]. Projekt prowadzony przez *General Electric Aircraft Engines* we współpracy z NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) doprowadził do wytworzenia gotowych łopatek turbiny (Rys. 1) przetestowanych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych warunków panujących w silnikach odrzutowych. Głównym wynikiem tych badań było stwierdzenie, że wytworzone materiały w warunkach rzeczywistych ulegają zniszczeniu z uwagi na niską odporność na uderzenia (ang. *impact resistance*) [13]. Test został przeprowadzony poprzez rozpędzanie aluminiowych kulek o średnicy od 1,6 do 3,2 mm w kierunku podgrzanych do ok. 980 °C łopatek wykonanych z NiAl (lub stopów NiAl). Dla prędkości rzędu 300 m/s, odpowiadających pracy rotora (wirnika) turbiny, łopatki ze stopów NiAl ulegały zniszczeniu, natomiast przy prędkościach poniżej 137 m/s (zbieżnymi z warunkami pracy dla statora (stojanu) turbiny) materiał na bazie NiAl nie ulegał zniszczeniu. Zderzenia elementów turbiny z ciałem obcym są bardzo częstym przypadkiem powodującym uszkodzenie silnika [14]. Ciało obce wciągnięte w silnik odrzutowy zostaje „zmielone” poprzez wirniki kompresora, stąd przyjęte przez badaczy cząstki na poziomie 1,6-3,2 mm są pewną średnią wielkością, jaka może oddziaływać na łopatki turbiny wysokich ciśnień. Pomimo znacznego postępu osiągniętego podczas realizacji ww. projektu, stwierdzono, że NiAl posiada zbyt niską odporność na kruche pękanie oraz niezadowalającą odporność na uderzenia w warunkach pracy [15], co nie pozwala na jego zastosowanie w silnikach lotniczych. Istnieje także inny związek międzymetaliczny na bazie niklu i glinu,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  charakteryzujący się odmienną budową krystaliczną od NiAl, dzięki czemu jego odporność na kruche pękanie wynosi ok.  $20 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [16], przy zachowaniu równie niskiej gęstości (7,16

$\text{g/cm}^3$ ). Jednak temperatura topnienia  $\text{Ni}_3\text{Al}$  wynosząca  $1395\text{ }^\circ\text{C}$  [17] jest znacznie niższa niż czystego niklu ( $1455\text{ }^\circ\text{C}$ ), ograniczając tym samym możliwość zastosowania  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , jako materiału konstrukcyjnego na łopatki turbin silników odrzutowych.



**Rys. 1.** Statory turbiny wysokich ciśnień wykonane z  $\text{NiAl}$ . Zdjęcie reprodukowane z publikacji [15] za zgodą Wydawcy.

Przytoczone badania oraz wnioski były praktycznie jedynymi opublikowanymi doniesieniami dotyczącymi wytwarzania i testowania gotowych łopatek turbin na bazie związku międzymetalicznego  $\text{NiAl}$ .

Głównym polem zastosowania aluminidku niklu, jak zostało wspomniane, są elementy konstrukcji silników odrzutowych. Niemniej istnieje kilka innych obszarów, gdzie możliwe jest zastosowanie materiałów na bazie  $\text{NiAl}$ . Dotychczasowe badania właściwości mechanicznych i fizycznych  $\text{NiAl}$  wskazują na możliwość zastosowania tego materiału w elementach układów konwersji energii (np. turbiny gazowe w elektrowniach) oraz wymiennikach ciepła [18], [19], [20]. Należy także wspomnieć, że obecnie jednym z głównych (niekonstrukcyjnych) zastosowań  $\text{NiAl}$  są termiczne bariery ochronne (TBC) dla nadstopów niklu [21] oraz stopów magnezu [22].

W celu podniesienia właściwości mechanicznych  $\text{NiAl}$  zostało zaproponowanych wiele rozwiązań technologicznych. Spośród nich należy wymienić metody opierające się na

modyfikacjach procesu produkcji, np. stosowanie odlewania kierunkowego (*directional solidification*) [15], mechanicznej syntezy [23], czy spiekania pod ciśnieniem [24]. W przypadku tych metod uzyskanie lepszych właściwości mechanicznych NiAl w temperaturze pokojowej zależy od wielkości ziarna (mechanizm Halla-Petcha). Czysty NiAl nie osiąga wymaganego minimum odporności na kruche pękanie niezbędnego do zastosowań lotniczych. Procesy polegające na umocnieniu materiału poprzez dyspersyjnie rozmieszczone tlenki (ang. ODS – *oxide dispersion strengthening*) mają natomiast na celu poprawę odporności na pełzanie w podwyższonej temperaturze [25]. Wydaje się, że sensownym rozwiązaniem jest wprowadzenie dodatku, który spowoduje wzrost ciągliwości i odporności na kruche pękanie w temperaturze pokojowej oraz poprawę odporności na pełzanie w wysokich temperaturach. Liczba prac odnoszących się do poprawy właściwości mechanicznych NiAl poprzez wprowadzenie plastycznego dodatku jest bardzo duża. Za podstawowe pierwiastki poprawiające ciągliwość NiAl uznaje się chrom oraz molibden [26]. Ze szczegółowej analizy doniesień literaturowych wynika, że najwyższą wartość odporności NiAl na kruche pękanie wynoszącą  $26,15 \text{ MPa}\sqrt{m}$  uzyskano w pracy [27], poprzez dopracowanie procesu kierunkowego krzepnięcia nadeutektycznego stopu NiAl-32Cr-8Mo (% at.). Uzyskanie poprawy właściwości mechanicznych NiAl zostało także osiągnięte przez dodatek m.in. galu [15], hafnu [28], holmu [29], dysporzu [30], żelaza [31], tantalu [32]. NiAl był również modyfikowany przez zastosowanie włókien SiC [33], dodatku ceramiki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34], oraz ZrO<sub>2</sub> [35]. Jednak większość cytowanych prac opiera się technologiach związanych z odlewaniem, które posiadają kilka istotnych wad. Podstawowe wady procesów odlewniczych, jakie powstają podczas wytwarzania materiałów na bazie NiAl, to różnice mikrostruktury związane ze nierównomiernym chłodzeniem materiału z uwagi na bardzo wysoką temperaturę topnienia NiAl wynoszącą prawie 1700 °C. Poza tym, tak wysoka temperatura procesu prowadzi do reakcji na granicy forma/wlewka. Czynniki te mogą wywołać powstawanie anizotropii w strukturze materiału, co wymaga dalszego wygrzewania materiału (homogenizacji). Z punktu widzenia ekonomii całego procesu jest to czynnik niekorzystny.

W niniejszej rozprawie doktorskiej zaproponowano, aby poprawę właściwości mechanicznych NiAl, a w szczególności odporności na kruche pękanie, uzyskać przez dodanie do NiAl niewielkich ilości renu i ceramiki (tlenku glinu), a zaprojektowany materiał wytworzyć metodą metalurgii proszków. Opracowano warunki technologiczne pełnego procesu

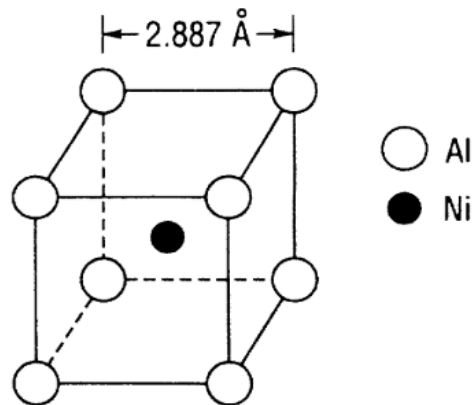
wytwarzania, obejmującego przygotowanie mieszanin proszków i ich spiekanie pod ciśnieniem dla kilku wariantów materiału kompozytowego na bazie związku międzymetalicznego NiAl z dodatkiem (i) renu oraz (ii) renu i tlenku glinu.

Ren jest jednym z powszechnie stosowanych dodatków do nadstopów niklu, głównie z uwagi na jego pozytywny wpływ na odporność na pełzanie w wysokich temperaturach oraz zwiększenie ciągliwości w temperaturze pokojowej. Dodanie renu do NiAl było już stosowane w metalurgii [18], ale zastosowanie tego dodatku do materiału NiAl wytwarzanego metodą metalurgii proszków jest oryginalnym elementem tej rozprawy doktorskiej. Idea podjęcia badań nad tym materiałem powstała również w wyniku konsultacji z przedstawicielami przemysłu lotniczego. Wynikiem niniejszej pracy jest wytworzenie metodą metalurgii proszków nowego materiału kompozytowego NiAl-Re z dodatkiem ceramiki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Badania nad układem NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bez dodatku renu były prezentowane m.in. w pracach Changa i in. [34] oraz Kalińskiego i in. [36]. Natomiast brak jest w literaturze doniesień poświęconych wytwarzaniu materiału NiAl-Re-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Poza tym, pomimo wielu przesłanek wskazujących na atrakcyjność samego układu NiAl-Re jako materiału konstrukcyjnego, badania nad tym materiałem nie dotyczyły właściwości mechanicznych z uwzględnieniem odporności na kruche pękanie.

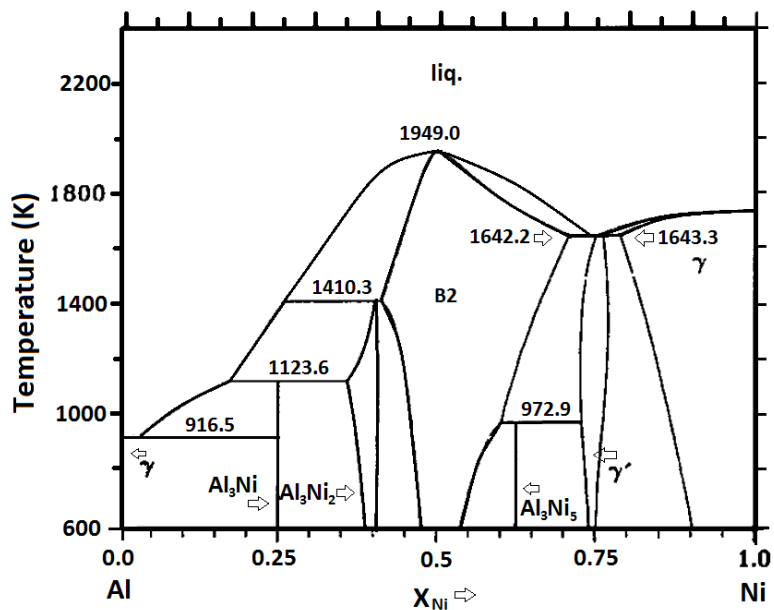
## 1. Stan wiedzy na podstawie analizy literatury

### 1.1. Właściwości fizyczne i mechaniczne NiAl

Związek aluminidku niklu NiAl należy do grupy związków o strukturze B2 wewnątrznie centrowanej *bcc*. Można go opisać jako dwie przenikające się wzajemnie prymitywne komórki, gdzie atomy glinu obsadzają jedną podsieć, a atomu niklu drugą (Rys. 2). Parametr sieciowy NiAl wynosi 0,2887 nm [37]. Zgodnie z diagramem fazowym (Rys. 3) NiAl może powstać w pewnym zakresie stechiometrycznym, natomiast parametr sieciowy silnie zależy od składu chemicznego. Stechiometryczny skład NiAl posiada gęstość 5,90 g/cm<sup>3</sup>, która wzrasta wraz ze wzrostem udziału niklu [38]. Zwiększając ilość Ni zmniejsza się parametr sieciowy z uwagi na mniejszą wielkość atomów Ni niż Al. Gęstość niestechiometrycznego NiAl waha się pomiędzy 5,35 g/cm<sup>3</sup> dla NiAl wzbogaconego glinem, a 6,5 g/cm<sup>3</sup> dla NiAl bogatego w nikiel [39].



**Rys. 2.** Struktura NiAl – sieć krystaliczna typu B2 (bcc). Rysunek reprodukowany z publikacji [40] za zgodą Wydawcy.



**Rys. 3.** Diagram fazowy Al-Ni. Wykres reprodukowany z publikacji [41] za zgodą Wydawcy.

Według definicji [42] związki międzymetaliczne (intermetaliki) są grupą związków o właściwościach pośrednich pomiędzy roztworem stałym, a związkiem chemicznym o wiązaniach kowalencyjnych lub jonowych, zawierających obok wymienionych wiązań zawsze wiązania metaliczne. W związkach międzymetalicznych występuje przewaga wiązania metalicznego, natomiast ilości składników nie wynikają z wartościowości chemicznej, a

struktura fazy międzymetalicznej różni się od struktury każdego z jego składników. Materiały międzymetaliczne posiadają właściwości pośrednie pomiędzy metalem a ceramiką. Stabilność struktury i jej uporządkowanie aż do temperatury topnienia, wynika z dużych energii oddziaływań pomiędzy atomami pierwiastków [17].

Związek NiAl jest zbudowany z dwóch metali, których właściwości są doskonale poznane, stąd w łatwy sposób można odseparować wpływ tworzenia się związku NiAl na stany elektronowe. Glin jest klasycznym przykładem metalu, gdzie elektrony poruszają się prawie swobodnie przez sieć krystaliczną. Nikiel jest typowym metalem przejściowym, którego struktura elektronowa zawiera stosunkowo wąskie pasmo  $3d$  krzyżujące się i hybrydujące z pasmem  $sp$ . Nikiel jest ferromagnetykiem o temperaturze Curie 627 K, natomiast glin jest paramagnetykiem [43]. Związek NiAl jest materiałem niemagnetycznym, natomiast związek  $Ni_3Al$  jest ferromagnetykiem [44].

Badania nad strukturą pasm elektronowych stechiometrycznego NiAl udowodniły obecność silniej hybrydyzacji Ni  $d$  – Al  $p$  wzdłuż kierunku  $[1\ 1\ 1]$  pomiędzy sąsiadującymi parami atomów Ni-Al [40]. Zostało także stwierdzone [45], że zubożenie elektronów zarówno sieci Ni jak i Al zachodzi wzdłuż kierunku  $[1\ 0\ 0]$ . Z tego powodu w kierunku  $[1\ 1\ 1]$  obserwuje się zwiększenie gęstości elektronów. Silna hybrydyzacja Ni  $d$  – Al  $p$  wraz ze wzrostem gęstości elektronów wskazuje na silne wiązania kowalencyjne w kierunku  $[1\ 1\ 1]$  pomiędzy najbliższymi parami atomów Ni-Al. Obserwacje eksperymentalne sugerują także obecność słabych oddziaływań jonowych pomiędzy „drugimi” najbliższymi atomami w kierunku  $[1\ 0\ 0]$ . Obecność wspomnianych wiązań kierunkowych nakłada się na obecność wiązań metalicznych. Silne wiązania atomowe wzdłuż kierunku  $[1\ 1\ 1]$  oraz słabe wiązania w kierunku  $[1\ 0\ 0]$  powodują anizotropię właściwości sprężystych NiAl. Co więcej, wytrzymałość wiązania NiAl jest spójna z dużą entalpią tworzenia ( $-62 \pm 2\text{ kJmol}^{-1}$ ) [46]. Związana jest z tym także bardzo wysoka temperatura topnienia NiAl. We wcześniejszych pracach wartość temperatury topnienia NiAl określano jako 1638 °C [47], jednak różnicowa analiza termiczna (DTA) wskazuje na wartość 1676 °C [48], co pokrywa się z wynikami teoretycznymi uzyskanymi z obliczeń termodynamicznych [41]. Podstawowe właściwości fizyczne NiAl zostały zebrane w Tabeli 1.

Niska ciągliwość NiAl w temperaturze pokojowej ma bezpośredni związek z mechanizmem pęknięcia tego materiału. Wiele prac badawczych poświęcono poznaniu głównego mechanizmu poślizgu w monokrystalicznym [49] oraz polikrystalicznym [50] NiAl.

Zasadniczym wnioskiem z tych badań jest stwierdzenie, że NiAl ulega deformacji poprzez przesunięcie płaszczyzn dyslokacji zgodnie z wektorem Burgersa  $b = \langle 100 \rangle$  w całym zakresie temperatur. Wyjątkiem są monokryształy zorientowane w kierunku  $[1\ 0\ 0]$ . Przesunięcie wzdłuż płaszczyzny  $\langle 100 \rangle$  zostało także potwierdzone teoretycznie [49], [51].

**Tabela 1.** Podstawowe właściwości fizyczne NiAl, [17].

Właściwość	NiAl
Oporność elektryczna [ $10^{-8}\Omega\text{m}$ ]	Od 8 do 10
Przewodność cieplna [W/m.K]	76
Współczynnik rozszerzalności cieplnej [ $10^{-6}/\text{K}$ ]	13,2
Parametr sieciowy [nm]	0,2887
Moduł Younga [GPa]	188
Ciepło właściwe [J/g.K]	0,64
Temperatura topnienia [ $^{\circ}\text{C}$ ]	1676
Wiązanie	Kowalencyjne/metaliczne

Z uwagi na obecność głównej płaszczyzny poślizgu  $\langle 100 \rangle$ , możliwe są tylko trzy niezależne systemy poślizgu  $\{110\}\langle 111 \rangle$ ,  $\{110\}\langle 110 \rangle$ , oraz  $\{110\}\langle 100 \rangle$  [49], co przekłada się na niską ciągliwość i niską odporność na kruche pękanie w temperaturze pokojowej. Zgodnie z kryterium von Misesa, aby zapewnić wystarczającą plastyczność materiału niezbędne jest pięć niezależnych systemów poślizgu, jak w przypadku metali Al, Fe, Ni, Co oraz ich stopów [18], [52]. W temperaturze pokojowej odkształcenie plastyczne NiAl mieści się w przedziale od 0 do maksymalnie 4% [53]. Badania eksperymentalne granic międzyziarnowych przeprowadzone po testach ściskania i rozciągania potwierdzają, iż niska ciągliwość jest efektem niezgodności w zmianach kształtu sąsiednich ziaren wywołanej ograniczoną liczbą systemów poślizgu [49], [50]. Szczegółowa analiza spektroskopią Augera potwierdziła, że na granicach międzyziarnowych w stopach NiAl nie znajdują się żadne zanieczyszczenia, które mogłyby mieć wpływ na właściwości mechaniczne w temperaturze pokojowej [54]. Ograniczona liczba systemów poślizgu przekłada się bezpośrednio na niską odporność na kruche pękanie w temperaturze pokojowej. Wartość  $K_{IC}$  dla czystego NiAl wynosi od 4 do 7 MPa $\sqrt{\text{m}}$  [9], [16], [55] dla polikrystalicznych stopów, a dla monokryształów od 4 do 10 MPa $\sqrt{\text{m}}$  w zależności od

kierunku krystalograficznego [56]. Podobne wyniki (8 MPa√m) zostały uzyskane dla proszku NiAl spieczonego metodą metalurgii proszków (HP) [57]. Powyższe wyniki nie odbiegają znacznie od wartości  $K_{IC}$  otrzymywanych dla polikrystalicznych materiałów ceramicznych, np. dla  $Al_2O_3$   $K_{IC} = 5-6$  MPa√m [58]. Jak wspomniano, ograniczona liczba systemów poślizgu przekłada się bezpośrednio na niską odporność na kruche pękanie oraz słabą ciągliwość w temperaturze pokojowej. W wyższych temperaturach zachodzą znaczne zmiany w mechanizmie deformacji.

W zakresie temperatur 277-427 °C w NiAl zachodzi zmiana zachowania z kruchego na ciągliwe (ang. *brittle-to-ductile transition*, BDTT) [59], [60]. Wraz ze wzrostem temperatury granica plastyczności NiAl obniża się. Natomiast ciągliwość oraz wytrzymałość na zginanie pozostają stałe do temperatury przemiany, wzrastając znacznie we wspomnianym zakresie temperatur. Obserwuje się także znaczny wzrost odporności NiAl na kruche pękanie – w zależności od mikrostruktury i wielkości ziarna,  $K_{IC}$  osiąga wartości od 20 do 50 MPa√m [55], [61]. Początkowo sądzono, że mechanizmem odpowiadającym za przemianę BDTT są procesy wspomagane dyfuzją, takie jak wspinanie (zstępowanie) dyslokacji (ang. *dislocation climb*) [62]. Późniejsze prace potwierdziły tę hipotezę [50], [53]. Jednak, Miracle [63] zasugerował, że przemiana BDTT w NiAl może być spowodowana dodatkowymi procesami na dyslokacjach innych niż (100). Zostało także udowodnione, że metoda wytwarzania nie ma wpływu na BDTT [64]. W przypadku obecności ziaren mniejszych od 20 μm obserwuje się obniżenie tej temperatury, natomiast dla materiału o ziarnach większych niż 20 μm nie zaobserwowano wpływu przemiany na temperaturę [65]. Głównymi czynnikami wpływającym na zmianę temperatury przemiany BDTT jest wprowadzenie dodatków stopowych oraz, nawet drobne, odstępstwo od stechiometrii NiAl [54], [66]. W obu przypadkach obserwujemy wzrost temperatury przemiany. Analogiczne zjawisko zachodzi w stopach na bazie NiAl, np. NiAl-Cr, NiAl-Cr(Mo) [67].

Podsumowując, niska odporność na kruche pękanie oraz niska ciągliwość w temperaturze pokojowej NiAl jest związana z ograniczoną liczbą systemów poślizgu. Głównym celem modyfikacji związku międzymetalicznego NiAl i opracowania parametrów odpowiedniego procesu technologicznego jest zatem podniesienie tych dwóch kluczowych właściwości NiAl do zadowalającego poziomu.



## 1.2. Metody wytwarzania NiAl

Reakcja syntezy związku międzymetalicznego NiAl jest procesem egzotermicznym, w którym substratami są nikiel oraz glin:



gdzie Q to ciepło powstałe w wyniku reakcji.

Związek NiAl można wytworzyć poprzez reaktywne stopowanie (ang. *reactive alloying*, RAL), reaktywne spiekanie (ang. *reactive sintering*, RSN) oraz samorozwijającą się wysokotemperaturową syntezę (ang. *self propagating high-temperature synthesis*, SHS). Metodę SHS można uznać za rozwinięcie reaktywnego spiekania, różniące się źródłem ciepła, które w przypadku SHS jest dostarczone na drodze egzotermicznej reakcji przebiegającej w trakcie procesu, a nie poprzez zastosowanie zewnętrznego źródła [68]. Przykładowo, proces otrzymywania NiAl za pomocą techniki SHS polega na umieszczeniu zmieszanych proszków niklu oraz glinu w tyglu grafitowym oraz zapoczątkowaniu reakcji poprzez podgrzanie powierzchni proszku cewką wolframową. Temperatura procesu wynosi ponad 2200 °C [69].

Czysty, komercyjnie dostępny proszek NiAl jest wytwarzany głównie na drodze mechanicznego stopowania (ang. *mechanical alloying*, MA). Proces mechanicznego stopowania został opracowany przez Johna S. Benjamina wraz ze współpracownikami do produkcji nadstopów niklu przeznaczonych na łopatki turbin i opublikowany w roku 1976 [70]. Metoda ta umożliwia wytworzenie jednorodnego materiału z wyjściowych elementarnych proszków. Poprzez zastosowanie mechanicznej syntezy do produkcji nadstopów niklu uzyskano poprawę właściwości wysokotemperaturowych dzięki umocnieniu materiału tlenkami metali (ang. *oxide dispersion-strengthening*, ODS), które są jednorodnie rozdyspergowane w osnowie metalowej. Umocnienie w takim układzie powstaje w wyniku nałożenia się dwóch efektów – umocnienia wydzieleniowego i dyspersyjnego. Sam proces mechanicznego stopowania NiAl został opracowany dopiero w 1988 roku [71]. Polega on w uproszczeniu na wymieszaniu w wysokoenergetycznym młynie mieszadłowym (atrytorze) bądź młynie planetarnym proszków niklu oraz glinu w stosunku molowym 1:1. Poprzez dobór odpowiednich parametrów procesu, tj. czasu, stosunku masy kul do masy proszku, prędkości

obrotowej młynka oraz zastosowaniu atmosfery ochronnej można otrzymać proszek NiAl o stechiometrycznym stosunku Ni do Al 1:1. Podsumowując, stopowanie zachodzi pomiędzy sproszkowanymi metalami, a jednorodny stop jest efektem końcowym procesu [72]. Z uwagi na dużą entalpię tworzenia NiAl, powstaje on w sposób wybuchowy z wydzieleniem dużej ilości ciepła [73]. Źle dobrane parametry procesu mogą prowadzić do powstania innych związków, odbiegających od stechiometrycznego składu NiAl, np.  $Al_3Ni_3$ ,  $Al_3Ni$ ,  $Ni_3Al$  [74].

Należy zaznaczyć, iż wzmocnienie materiału poprzez wprowadzenie fazy rozdyspergowanej (tutaj – tlenków), jest efektem utrudniającym ruchy dyslokacji. Materiał osnowy pozostaje głównym elementem przenoszącym naprężenia, ale zostaje wzmocniony proporcjonalnie do skuteczności bariery utworzonej przez cząstki rozdyspergowane, utrudniające ruch dyslokacji [75]. Pierwszym stopem umocnionym poprzez ODS był spiekany stop aluminium (SAP) wytworzony przez Lenela i in. [76]. Zbadanych zostało wiele układów stopów, w których poza tlenkami stosowano inne warianty cząstek dyspersyjnych, takie jak węgliki, krzemki, azotki czy borki [77].

Monokryształy NiAl wytwarzane są klasyczną metodą Bridgmana, natomiast dla uzyskania monokryształów NiAl o wysokiej czystości stosuje się metodę produkcji z zastosowaniem strefy bezzbiornikowej (ang. *containerless zone processing technique*) [78]. Otrzymuje się także nanokrystaliczny NiAl za pomocą metody PVD (ang. *physical vapor deposition*) [79], natomiast do produkcji powłok z NiAl stosuje się napawanie laserem proszków niklu oraz glinu [80]. Istnieje wiele innych technik wytwarzania i nanoszenia warstw NiAl, jednak nie są one bezpośrednio związane z zakresem tematycznym tej rozprawy.

### 1.3. Konceptje modyfikacji związku międzymetalicznego NiAl

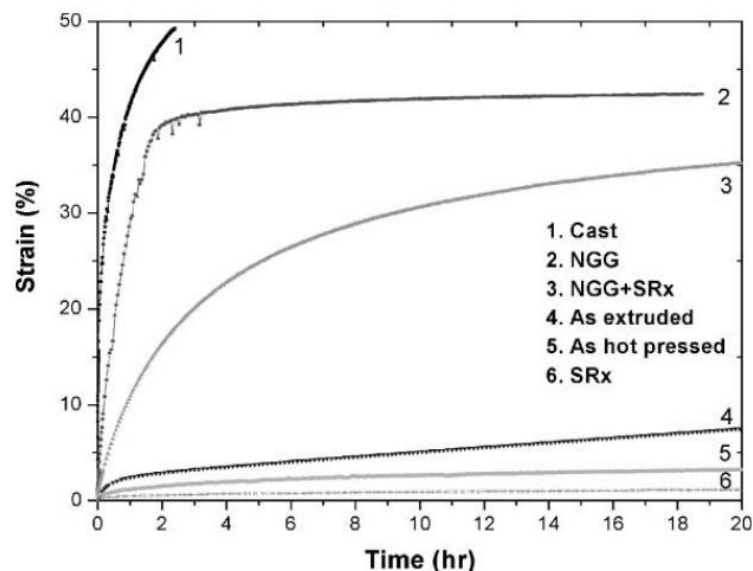
Podjęcia badaczy do problemu poprawy właściwości mechanicznych NiAl można sklasyfikować w dwóch grupach: 1) modyfikacje samego procesu wytwarzania NiAl bez wprowadzania dodatkowej fazy oraz 2) poprawa właściwości poprzez dodatek/domieszkę drugiej, przeważnie plastycznej fazy.

### 1.3.1. Metody modyfikacji właściwości NiAl bez wprowadzania drugiej fazy

Próby poprawy właściwości czystego NiAl opierają się głównie na modyfikacji parametrów samego procesu technologicznego. Zgodnie z zależnością Halla-Petcha [81], redukcja wielkości ziarna powinna prowadzić do podwyższenia wytrzymałości granic międzyziarnowych, a tym samym wytrzymałości samego materiału. Powstało wiele prac, w których za punkt wyjścia przyjęto zależność Halla-Petcha, a podsumowanie wyników tych badań zostało przedstawione w publikacji Choudry'ego i in. [79]. Badania te bezpośrednio dowodzą, iż zmniejszenie wielkości ziarna przynosi poprawę właściwości mechanicznych, jednak nie w takim stopniu w jakim przewiduje to równanie Halla-Petcha. W pracy [79] nanometryczny NiAl (wielkość krystalitów 2-4 nm) został wytworzony za pomocą fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), skonsolidowany pod ciśnieniem 1,4 GPa w temperaturze 300 °C, aby uniknąć znacznego rozrostu ziaren. Autorzy zaobserwowali wzrost ciągliwości nanokrystalicznego NiAl w temperaturze pokojowej w porównaniu do NiAl o ziarnie mikrometrycznym. Przyjęto założenie, że w przypadku materiałów nanokrystalicznych głównym mechanizmem odpowiedzialnym za poślizgi jest dyfuzja po granicach ziaren. Jednak poprawa właściwości nanokrystalicznego NiAl nie osiąga poziomu wynikającego z równania Halla-Petcha. Wynika to z przekroczenia krytycznej wielkości ziarna, przy której obserwuje się tworzenie dyslokacji. Interesujący jest także fakt, iż uzyskana gęstość względna nanokrystalicznego NiAl wynosiła 94%, jednak nie świadczy to o jakości samego procesu konsolidacji. Niższa gęstość materiałów nanokrystalicznych wynika nie tylko z porowatości, ale także z udziału objętościowego granic międzyziarnowych w układzie. Doskonałym przykładem jest tu symulacja przedstawiona przez Phillpota i in. [82], w której w pełni zagęszczony materiał nanometryczny wykazywał tylko 97,5% gęstości względnej w odniesieniu do idealnego monokryształu.

Poza optymalizacją wielkości ziarna NiAl, najbardziej efektywne pod kątem poprawy właściwości mechanicznych jest wytworzenie NiAl umocnionego dyspersyjnie tlenkami (ODS). Poprzez odpowiednie przeprowadzenie procesu mechanicznego stopowania NiAl, przy obecności tlenu w układzie, można doprowadzić do powstania równomiernie rozdyspergowanych ziaren tlenku glinu [83]. Zależnie od wielkości tlenków, ich obecność na granicach ziaren ogranicza rozrost ziaren NiAl oraz może znacząco poprawić ciągliwość w temperaturze pokojowej. Co więcej, potwierdzono istotny wpływ umocnienia poprzez ODS na właściwości wysokotemperaturowe, takie jak odporność na pełzanie oraz stabilność

mikrostruktury (ograniczenie dalszego rozrostu ziaren podczas pracy w wysokich temperaturach) [83]. W odróżnieniu do opisanego wyżej mechanizmu Halla-Petcha, w wypadku NiAl umocnionego rozdyspergowanymi tlenkami, poprawę właściwości mechanicznych obserwuje się także przeprowadzając wtórną rekrytalizację (ang. *secondary recrystallization*, SRx) [25]. Proces ten zachodzi poprzez odpowiednią obróbkę cieplną NiAl, dzięki której dochodzi do rozrostu ziaren NiAl bez równoległego rozrostu cząstek dyspersoidów. Uzyskano znaczną poprawę odporności na pełzanie w wysokich temperaturach w porównaniu z klasycznie odlewany NiAl (Rys. 4). Poza zastosowaniem tlenków glinu jako dyspersoidów, przeprowadzono proces mechanicznego stopowania proszków Ni oraz Al wraz z tlenkami itru [84].



**Rys. 4.** Krzywe pełzania NiAl otrzymanego w wyniku mechanicznej syntezy i skonsolidowanego różnymi technikami: 1. odlewany NiAl, 2. NGG - odlewany NiAl wygrzewany izotermicznie w celu doprowadzenia do rozrostu ziarna, 3. NGG+SRx – analogicznie jak w 2. z dodatkową wtórną rekrytalizacją, 4. NiAl po ekstruzji (wyciskaniu), 5. NiAl po prasowaniu na gorąco, 6. SRx - odlewany NiAl po przeprowadzeniu wtórną rekrytalizacji. Temperatura testu wynosiła 1123 K, naprężenie wstępne 110 MPa. Wykres reprodukowany z publikacji [25] za zgodą Wydawcy.

Podsumowując wyniki studiów literaturowych można stwierdzić, że wzrost odporności na kruche pękanie NiAl otrzymanego przez zastosowanie różnych metod produkcji nie

przekracza wartości  $K_{IC}$  dla polikryształów NiAl, tj. ok. 5-7 MPa $\sqrt{m}$ , [9]. Zastosowanie metod mechanicznej syntezy oraz prasowania na gorąco nie doprowadziło do znacznej poprawy kluczowych właściwości NiAl, gdyż nawet dla nanokrystalicznego NiAl (średnia wielkość ziarna  $<1\mu m$ ) uzyskano  $K_{IC} = 6$  MPa $\sqrt{m}$ , [74]. Monokryształy mogą wykazywać  $K_{IC}$  na poziomie 10 MPa $\sqrt{m}$ , jednak tylko dla wybranych kierunków krystalograficznych [9]. Można zatem stwierdzić, że przeanalizowane modyfikacje samego procesu wytwarzania nie spowodowały poprawy właściwości mechanicznych NiAl.

### 1.3.2. Metody poprawy właściwości NiAl poprzez dodatek drugiej fazy

Rozwiązaniem, które może prowadzić do uzyskania pożądanych właściwości NiAl jest wprowadzenie dodatkowej, co najmniej jednej fazy plastycznej. To założenie zostało potwierdzone licznymi modelami teoretycznymi oraz symulacjami numerycznymi [52], [85], [86], [87].

Zgodnie z tym założeniem, aby uzyskać zadowalającą ciągliwość i odporność na kruche pękanie NiAl w temperaturze pokojowej, należy aktywować dodatkowe systemy poślizgu. Głównym celem jest aktywacja systemów poślizgu w kierunku  $<111>$ , które występują w innych związkach o strukturze B2, np. CuZn oraz CeAg. W jednej z pierwszych prac teoretycznych na ten temat [88] wykazano, że dodatek chromu, manganu lub wanadu do struktury NiAl może obniżyć energię wiązania antyfazowego (ang. *antiphase boundary energy*). Eksperymentalnie zostało potwierdzone, że dodatek chromu lub manganu w ilości 5% at. pozwala na aktywację poślizgu w kierunku  $<111>$  [89]. Na podstawie wyników powyższych prac, aktywacja poślizgu w kierunku  $<111>$  wydaje się być najbardziej obiecującą drogą do uzyskania poprawy właściwości mechanicznych polikrystalicznego NiAl. W przypadku monokryształów, domieszkowanie NiAl chromem, wanadem, żelazem, molibdenem i galem nie prowadzi do aktywacji dodatkowych systemów poślizgu, choć ciągliwość materiału znacznie wzrasta [90], [91]. A zatem, domieszkowanie monokryształów NiAl nie wpływa bezpośrednio na aktywację dodatkowych systemów poślizgu, a ciągliwość NiAl zależy od wielu innych czynników, takich jak obecność zanieczyszczeń, obróbka cieplna, wewnętrzne defekty, struktura powierzchni, bądź odstępstwa od stechiometrii. Dowodem na to jest uzyskanie 25%

wydłużenia monokryształu NiAl podczas testu rozciągania [92] w temperaturze pokojowej, jednak przy zachowaniu wysokiej czystości monokryształu.

W pracach z obecnej dekady ponownie badano wpływ dodatków stopowych na aktywację dodatkowych systemów poślizgu w NiAl [52]. Analiza energii wiązania antyfazowego oraz naprężeń Peierlsa doprowadziła do ogólnego wniosku, że chrom, złoto, żelazo i mangan mogą powodować wzrost ciągliwości polikrystalicznego NiAl poprzez aktywację dodatkowych systemów poślizgu.

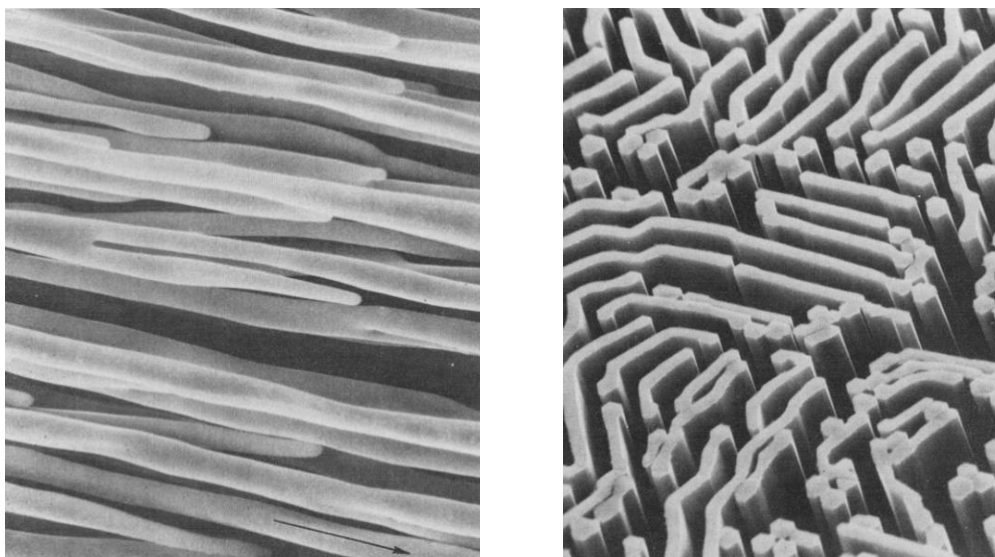
W pracy [85] stwierdzono, że skand i tytan obsadzają podsić glinu, natomiast ren i kobalt podsić niklu. Natomiast nie stwierdzono preferencji podstawiania sieci dla chromu, wolframu oraz wanadu. Co istotne dla niniejszej rozprawy, w wyniku przeprowadzonych w [88] obliczeń ustalono, że dodatek renu powinien poprawić ciągliwość NiAl bez znacznej zmiany modułu sprężystości. Wpływ dodatku renu na właściwości sprężyste oraz poprawę ciągliwości stopu NiAl został zbadany za pomocą metody EMTO (ang. *Exact Muffin-Tin Orbitals*) [86]. Trzy stałe sprężystości  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  i  $C_{44}$  w tym układzie uzyskują przyrost odpowiednio o 15%, 25% i 50%, jednak przy nieakceptowalnym z aplikacyjnego punktu widzenia poziomie dodatku  $Re = 30\%$  at. Zastosowanie polowego mikroskopu jonowego z sondą atomową (ang. *Atome Probe Field Ion Microscopy, APFIM*) pozwala potwierdzić preferencje metali przejściowych (Cr, Fe, Re) do obsadzania podsić NiAl, przy czym chrom zajmuje węzły podsić glinu [93]. Żelazo równomiernie obsadza zarówno podsić glinu jak i niklu, natomiast ren zajmuje miejsca w podsić niklu. Wyniki tych badań dowodzą, że dodatek metali przejściowych ma znaczący wpływ na właściwości mechaniczne i fizyczne NiAl. We wszystkich analizowanych przypadkach dodatek metali przejściowych (Cr, Mo, Re i W) poprawiał właściwości mechaniczne NiAl (np. odporność na pełzanie), a najlepszy wynik został uzyskany dla stopu NiAl-1.25% at. Re [18], [94].

#### 1.3.2.1. Metoda kierunkowego krzepnięcia

Przedstawione powyżej rozważania teoretyczne przełożyły się bezpośrednio na rozwój badań eksperymentalnych nad modyfikacją stopów NiAl. Znaczna część dotychczasowych badań dotyczy wytwarzania stopów NiAl metodą kierunkowego krzepnięcia. Metoda kierunkowego krzepnięcia należy do rodziny metod odlewniczych. Podczas odlewania do specjalnie

zaprojektowanej formy, kierunkowe krzepnięcie rozpoczyna się w części o najmniejszym przekroju, a krzepnący odlew jest cały czas w kontakcie z fazą ciekłą. Zanieczyszczenia są zwykle bardziej rozpuszczalne w fazie ciekłej niż stałej. Dlatego po zakończeniu procesu stygnięcia zanieczyszczenia są skoncentrowane w nadlewce, która zostaje usunięta. Dzięki możliwości uzyskania bardzo wysokiej czystości stopów, zastosowanie kierunkowego krzepnięcia jest wiodącą metodą wytwarzania łopatek turbin z nadstopów niklu. Również z tego powodu metodę kierunkowego krzepnięcia zastosowano do wytwarzania stopów NiAl [95].

Jako główne dodatki stopowe poprawiające właściwości mechaniczne NiAl stosuje się chrom oraz molibden. Badania nad stopami NiAl-Cr-Mo trwają od lat 1970-tych, kiedy to wytworzono eutektyczne stopy NiAl-Cr-Mo [95], [96], [97]. Dodanie molibdenu spowodowało znaczne zmiany w morfologii stopu, gdyż z obecnych w stopie NiAl-Cr pręcików chromu (Rys. 5a), po domieszce molibdenu na poziomie powyżej 0,6% at. powstała zróżnicowana struktura płytkowa (Rys. 5b). Także kierunek wzrostu kryształu zmienił się z  $\langle 100 \rangle$  na  $\langle 111 \rangle$ . Układ ten charakteryzuje się znaczącą poprawą zarówno odporności na kruche pękanie jak i odporności na pełzanie w podwyższonej temperaturze. Dalsze badania nad rozwojem stopów NiAl-Cr-Mo pozwoliły uzyskać odporność na kruche pękanie na poziomie 22 MPaVm, poprzez zastosowanie krzepnięcia kierunkowego w procesie odlewania bezzbiornikowego z zastosowaniem elektromagnetycznej lewitacji w atmosferze helu (ang. *containerless mode by the electro-magnetically levitated zone process*) [98]. Pomimo dobrego połączenia właściwości mechanicznych zarówno nisko- jak i wysokotemperaturowych, stopy NiAl-Cr-Mo nadal wymagają poprawy swoich właściwości, aby stać się konkurencją dla nadstopów niklu.



**Rys. 5.** Mikrostruktura stopów a) NiAl-Cr oraz b) NiAl-Cr-0.6Mo. Zdjęcia reprodukowane z publikacji [97] za zgodą Wydawcy.

Prace na rozwinięciu technologii wytwarzania stopów NiAl-Cr-Mo trwają już prawie 50 lat. Spore nadzieje pokładano w układzie Ni-33Al-33Cr-1Mo [99], [100]. W obydwu przypadkach uzyskano podobne wartości  $K_{IC}$  na poziomie 16-17 MPa $\sqrt{m}$ . Co istotne, zaobserwowano, iż zastosowanie odmiennej prędkości odlewania (ang. *withdrawal speed*), powyżej 127 mm/h, powoduje drastyczne obniżenie odporności na kruche pękanie z 17 do 6 MPa $\sqrt{m}$ . Jest to spowodowane przemianą mikrostruktury. Morfologia płytkowa zostaje zastąpiona przez włókna/ziarna Cr(Mo) zanurzone w osnowie NiAl. Natomiast zwiększając domieszkę molibdenu, struktura płytkowa staje się bardziej odporna na prędkość wzrostu odlewu.

W poszukiwaniu kolejnych rozwiązań dotyczących poprawy właściwości stopów NiAl-Cr wykorzystano wiele innych domieszek. Zastosowanie hafnu spowodowało poprawę właściwości w wysokich temperaturach oraz podniesienie temperatury przemiany kruche-na-ciągliwe [28], [101], [102]. Zastosowano także holm [103], dysporz i żelazo [30]. Jednak najlepsze właściwości stopu NiAl-Cr-Mo jakie dotychczas zostały uzyskane wykazuje jego stop nadeutektyczny [27]. Dla składu NiAl<sub>36</sub>Cr<sub>6</sub>Mo otrzymanego z zastosowaniem techniki ZMLMC (ang. *zone melted liquid metal cooling technique*) przy prędkości krzepnięcia 10  $\mu\text{m/s}$  i gradiencie temperatur wynoszącym 600 K/cm otrzymano materiał charakteryzujący się odpornością na kruche pękanie wynoszącą 26,15 MPa $\sqrt{m}$ . Tak dobry rezultat jest wynikiem zwiększenia objętości fazy wzmacniającej (chromu) i uzyskaniem zrównoważonej



mikrostruktury odpowiadającej składowi eutektycznemu (ang. *planar eutectic microstructure*). Zgodnie z diagramem fazowym, mikrostruktura eutektyczna może zostać uzyskana tylko dla składu eutektycznego. Jednak przy dużych gradientach temperatur, taką mikrostrukturę można również uzyskać dla składów nieeutektycznych. Natomiast zastosowanie nadeutektycznego składu wiąże się ze zwiększeniem fazy wzmacniającej, co bezpośrednio prowadzi do podniesienia właściwości mechanicznych [104].

Wartość odporności na kruche pękanie wynosząca 26,15 MPa√m jest jak dotąd najwyższą wartością uzyskaną dla stopu NiAl, jaka została opublikowana w dostępnej literaturze. Dotychczas nie powstały dalsze prace dotyczące badań nad materiałem NiAl36Cr6Mo w kontekście zastosowań lotniczych. Kolejne prace, poświęcone składom nadeutektycznym NiAlCr(Mo), związane są z analizą wpływu prędkości krzepnięcia na mikrostrukturę [105], oraz wpływie dodatku niobu [106]. Dodatek niobu do nadeutektycznego stopu w ilości 3% at. w znaczny sposób poprawił granicę plastyczności stopu NiAl32Cr6Mo, podnosząc ją z poziomu 1329 MPa do 2072 MPa, co stanowi najwyższy odnotowany wynik dla stopu NiAl. Niemniej jednak, próby badań aplikacyjnych dla tych stopów, które przekroczyły minimalną wymaganą wartość odporności na kruche pękanie (20 MPa√m) nie zostały przeprowadzone, bądź nie są udostępnione publicznie. Ponadto, autorzy pracy [27], w której uzyskano wartość  $K_{IC} = 26,15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  nie przedstawili istotnych szczegółów dotyczących samego badania i nie powołują się na istniejące normy pomiarowe.

#### 1.3.2.2. Metalurgia proszków

W przypadku związku międzymetalicznego NiAl jedną z głównych metod wytwarzania, alternatywnych wobec metod odlewniczych, jest metalurgia proszków. Wytwarzanie NiAl metodami odlewniczymi opiera się głównie na wariacjach składu NiAl-Cr-Mo, natomiast próby modyfikacji właściwości NiAl poprzez wprowadzenie drugiej (niekoniecznie plastycznej) fazy są związane właśnie z metalurgią proszków.

Wśród prac poświęconych wytwarzaniu NiAl metodą metalurgii proszków można wyróżnić sporą grupę publikacji dotyczących wpływu dodatku tlenku glinu na poprawę właściwości mechanicznych. W pracy Changa i in. [34] opisano technologię wytworzenia kompozytu NiAl z dodatkiem ceramiki przez prasowanie na gorąco. Zaobserwowano, że

dodatek ceramiki w znaczny sposób poprawia odporność na kruche pękanie. Jednak wartość  $K_{Ic} \approx 16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  uzyskana w pracy [34] dla NiAl+10% obj.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w próbie zginania z karbem jednostronnym SEVNB (ang. *Single Edge V-Notched Beam*) może być przeszacowana, gdyż nie przedstawiono statystyki wykonanych badań. W próbie SEVNB, omówionej dokładnie w podrozdziale 3.3. *Pomiary właściwości fizycznych i mechanicznych*, kluczową rolę odgrywa szczyt szczeliny i metoda jego wykonania. W artykule [34] stwierdzono jedynie, iż został on wykonany za pomocą tarczy diamentowej. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi w niniejszej rozprawie, nie ma możliwości wykonania ostrego, zgodnego z normami karbu za pomocą tarczy diamentowej (wymagana średnica karbu powinna być mniejsza od  $20 \mu\text{m}$ , zgodnie z normą ISO 23146 [107]). Co więcej, wyniki uzyskane przez autora niniejszej rozprawy w projekcie ReSFra („Wpływ resztkowych naprężeń cieplnych na proces pękania i wybrane właściwości mechaniczne kompozytów metalowo-ceramicznych – badania doświadczalne i modelowanie” NCN OPUS 8) pokazują, iż dla NiAl spiekane go z dodatkiem 10% obj.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  można uzyskać  $K_{Ic}$  na poziomie od 8 do  $11,50 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , w zależności od wielkości ziarna (wyższy wynik uzyskano dla uziarnienia NiAl  $<5\mu\text{m}$ ). Abstrahując jednak od samej wartości wyniku, tendencja wzrostowa daje bezpośrednią informację, iż wprowadzenie ceramiki do układu NiAl jest jak najbardziej zasadne. Pozostaje tylko dokładnie określić optymalną ilość dodatku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Poza wspomnianą pracą [34], istnieje także kilka innych prac poświęconych badaniom wpływu dodatku tlenku glinu na właściwości NiAl, np. [36], [108], [109].

Wspomnieć należy także o łączonych technikach wytwarzania. Połączenie samorozwijającej się wysokotemperaturowej syntezy (SHS) ze spiekaniem aktywowanym prądem elektrycznym (SPS) do wytworzenia kompozytu NiAl- $\text{Al}_2\text{O}_3$  zostało przedstawione w pracy [110]. Kombinacja tych dwóch metod pozwoliła na uzyskanie dobrze zagęszczonego materiału, udział fazy ceramicznej wynosił od 13 do 55% obj., odporność na kruche pękanie zmierzona za pomocą indentacji wgłębnikiem Vickersa wynosiła  $9,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  dla 38% obj. dodatku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W pracy Hyjka i in. [111] do otrzymania kompozytu NiAl-Ni<sub>3</sub>Al-TiB<sub>2</sub> zastosowano łączoną metodę SHS z SPS (tzw. *reactive SPS*, R/SPS) i porównano ją ze spiekaniem za pomocą SPS wcześniej wytworzonych proszków metodą SHS. Przeprowadzone badania wykazały przewagę łączonej metody R/SPS nad bardziej klasycznym podejściem spiekania wcześniej zsyntezowanych proszków aluminidków niklu. Należy zauważyć, że zastosowanie łączonej technologii R/SPS prowadzi do ograniczenia kosztów i czasu produkcji

w porównaniu do samego SPS, co ma znaczenie przy wdrożeniu technologii w skali przemysłowej.

Przy wykorzystaniu metody metalurgii proszków wytworzono materiał na bazie NiAl z dodatkiem żelaza, galu oraz molibdenu [31], przy czym mieszaninę proszków wyjściowych uzyskano za pomocą mechanicznej syntezy, a jej konsolidację przez prasowanie na gorąco. Dodatek metali przejściowych doprowadził do znacznej poprawy granicy plastyczności, w porównaniu z czystym NiAl otrzymanym analogiczną metodą. Granica plastyczności NiAl z 6% at. dodatkiem Mo wzrosła o ponad 30% , jednak całkowite odkształcenie wyniosło tylko 7,1%. Natomiast dla 6% dodatku żelaza całkowite odkształcenie podczas próby ściskania wyniosło ponad 22%, co oznacza dużą poprawę w porównaniu do ok. 1% dla czystego NiAl. Spiekanie przeprowadzono przy dwóch różnych temperaturach i czasach wygrzewania (1200 °C / 30 min oraz 1500 °C / 15 min). Zauważono, że właściwości mechaniczne oraz gęstości względne wytworzonych materiałów były wyższe przy zastosowaniu niższej temperatury spiekania. Należy także wspomnieć, iż w tych badaniach wykryto śladowe ilości tlenku glinu ( $Al_2O_3$ ) powstałego podczas procesu wytwarzania NiAl. W dalszej części pracy doktorskiej, przy omawianiu wyników badań własnych, ten efekt również się pojawi i zostanie przeanalizowany.

Idea wykorzystania dodatku innej niż  $Al_2O_3$  fazy ceramicznej została zaprezentowana w pracy [35], gdzie jako dodatku do proszku NiAl/Cr(Mo,Hf) wytworzonego metodą atomizacji gazowej użyto tlenku cyrkonu. Materiał został wytworzony w wyniku kombinacji prasowania na gorąco (HP) oraz izostatycznego prasowania na gorąco (HIP). Otrzymano kompozyt charakteryzujący się granicą plastyczności w temperaturze pokojowej wynoszącą 1410 MPa dla 2% wagowego dodatku  $ZrO_2$ , podczas gdy dla otrzymanego w ten sam sposób materiału NiAl/Cr(Mo,Hf) bez dodatku ceramiki granica plastyczności wyniosła 920 MPa.

Pozostałe badania z zastosowaniem metalurgii proszków zawierały szereg pomysłów dotyczących modyfikacji związku międzymetalicznego NiAl. Przykładowo, w pracy [33] zastosowano wzmocnienie NiAl poprzez dodatek SiC. Zbadano wpływ tego dodatku na pełzanie NiAl w podwyższonych temperaturach. Pomimo zauważalnej poprawy odporności na pełzanie, materiał wymagał jednak dalszej modyfikacji z uwagi na zbyt niską gęstość względną i relatywnie niewielki efekt umocnienia materiału poprzez wprowadzenie dodatku.

W ostatnich latach, zyskujące popularność metody druku 3D znalazły również zastosowanie w wytwarzaniu materiałów na bazie NiAl. Technika selektywnego stapiania

laserem SLM (ang. *selective laser melting*) pozwala na otrzymanie objętościowego materiału NiAl [112]. W niedawno opublikowanej pracy [113] technologia SLM w połączeniu z obróbką cieplną została zastosowana do wytworzenia gotowych łopatek turbin w skali laboratoryjnej z proszku stopu NiAl (Ni<sub>41</sub>Al<sub>41</sub>Cr<sub>12</sub>Co<sub>6</sub>). Prace te nie odnoszą się jednak do kluczowych, z punktu widzenia aplikacyjnego, właściwości mechanicznych w temperaturze pokojowej. Natomiast można przewidywać, że bardzo szybko rozwijająca się technologia druku 3D będzie coraz częściej stosowana do wytwarzania materiałów na bazie związków międzymetalicznych.

Wymienione powyżej prace poświęcone metalurgii proszków w zastosowaniu do NiAl zawierają wyniki dotyczące właściwości mechanicznych, które są w znacznym stopniu zbieżne z wartościami, jakie zostały uzyskane poprzez zastosowanie metod odlewniczych. Natomiast popularność metalurgii proszków w badaniach poświęconych wytwarzaniu NiAl jest znacznie mniejsza. Jednak potencjał metody metalurgii proszków oraz powtarzalność wyników uzyskiwanych tą metodą stanowi nadal istotny argument dla zastosowań przemysłowych. Co więcej, idea zastosowania metalurgii proszków do wytwarzania łopatek turbin silników lotniczych została z powodzeniem wdrożona do produkcji przy zastosowaniu innego związku międzymetalicznego - TiAl [114]. Z uwagi na potencjalne znaczenie tego faktu dla badań przeprowadzonych w niniejszej pracy, jego omówienie będzie kontynuowane w rozdziale 2. *Cel i teza pracy.* Analiza rozwoju technologii wytwarzania materiałów na bazie NiAl oraz szersze spektrum przeprowadzonych badań nt. poprawy właściwości NiAl zostały przedstawione w pracach przeglądowych [115], [116].

Należy także wspomnieć o innych mechanizmach mających wpływ na poprawę właściwości mechanicznych stopów NiAl, jak np. przemiana martenzytyczna zachodząca w stopach NiAl bogatych w nikiel podczas gwałtownego studzenia oraz obróbka cieplna, będąca często powiązana z homogenizacją mikrostruktury stopów NiAlCrMo. Jako przykład zastosowania obróbki cieplnej można wymienić pracę poświęconą stopowi NiAl–Cr(Mo)–(Hf,Dy/Ho)–4Fe [30]. Stop wytworzony z wykorzystaniem procesu kierunkowego krzepnięcia został poddany dalszej obróbce cieplnej w temperaturze 1250°C przez 48h. Poprzez zmianę mikrostruktury podczas obróbki cieplnej uzyskano poprawę odporności na kruche pękanie z 13,7 MPa√m na 18,4 MPa√m. Uzyskanie poprawy właściwości mechanicznych poprzez dodatkową obróbkę cieplną wydaje się atrakcyjne, jednak z uwagi na docelowe zastosowanie materiału, niestabilność właściwości mechanicznych w wysokich temperaturach będzie

efektem niepożądanym. W tak skomplikowanym układzie, jakim są silniki odrzutowe, gdzie każdy element konstrukcji współpracuje z innymi, zmiana właściwości mechanicznych jednego elementu może oddziaływać negatywnie na pozostałe elementy. Dlatego stabilność właściwości danego materiału w czasie przy zmianach temperatury jest kolejnym kluczowym kryterium, które musi zostać spełnione, aby można rozważać zastosowanie materiału w silnikach lotniczych.

## 1.4. Odporność NiAl na utlenianie

Skupiając się na poprawie właściwości mechanicznych materiałów na bazie NiAl przeznaczonych do zastosowań lotniczych, należy także kontrolować wpływ zastosowanych dodatków oraz technologii produkcji na pozostałe kluczowe parametry. Jedną z najistotniejszych właściwości, jeśli chodzi o zastosowanie w silnikach odrzutowych jest odporność na utlenianie. W przypadku związku międzymetalicznego NiAl jego dobra odporność na utlenianie jest niewątpliwą zaletą. Przyjmuje się, że wysoka odporność na utlenianie NiAl wynika z wysokiej zawartości glinu, która prowadzi do utworzenia ochronnej warstwy  $Al_2O_3$  na powierzchni NiAl podczas procesu utleniania. W wielu pracach, np. [7], [117], [118], odporność NiAl na utlenianie oceniana jest jako bardzo dobra. Jednak analizując szczegółowe badania utleniania NiAl w całym zakresie temperatur, od temperatury pokojowej do przewidywanej temperatury eksploatacji (ok. 1200 °C), należy podejść do tych wyników z pewnym dystansem. Jedną z ważniejszych prac dotyczących utleniania NiAl jest artykuł Grabke [7] opublikowany w 1999 r. Podczas utleniania NiAl tworzy się warstwa  $Al_2O_3$  na powierzchni. Kluczowe dla utleniania będzie więc określenie prędkości dyfuzji w tej warstwie. Kinetykę tego procesu można opisać równaniem Pillinga-Bedwortha [119]:

$$(\Delta m/A)^2 = k_p \cdot t + C \quad (2)$$

gdzie:

$\Delta m$  - oznacza zmianę masy próbki podczas utleniania [g]

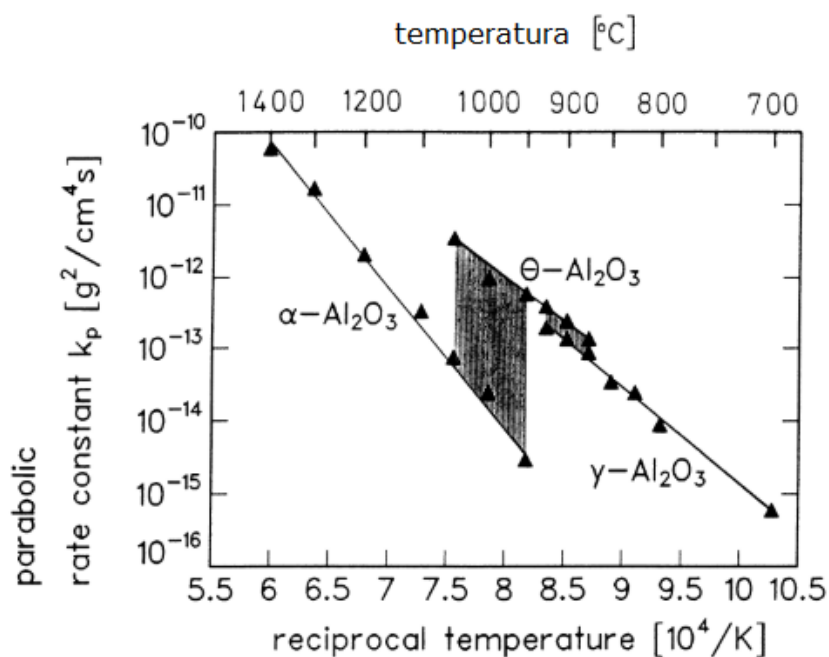
$A$  - powierzchnię próbki [cm<sup>2</sup>]

$k_p$  - paraboliczną stałą szybkości utleniania [g<sup>2</sup>·cm<sup>-4</sup>·s<sup>-1</sup>]

$C$  - stałą całkowania [g<sup>2</sup>·cm<sup>-4</sup>]

$t$  - czas.

Z uwagi na fakt, że w szerokim zakresie temperatur utleniania tworzą się różne formy tlenku glinu, równanie (2) znacznie odbiega od rzeczywistości. Zależność stałej  $k_p$  od temperatury dla tego układu w zakresie 700-1400 °C nie jest liniowa, co zostało przedstawione na Rys. 6. Równanie to jest poprawne dla zakresu temperatur 700-850 °C, gdzie można zaobserwować tylko narastanie warstw  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Wraz ze wzrostem temperatury, wartość stałej  $k_p$  ulega zmianie z uwagi na transformację  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na szybciej narastającą  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Natomiast w zakresie temperatur 950-1050 °C, stała  $k_p$  ponownie maleje z powodu tworzenia się bardziej stabilnej odmiany  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dalszy wzrost temperatury powoduje powolne narastanie ochronnej warstwy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , co z aplikacyjnego punktu widzenia jest najbardziej interesujące [120], [121]. Należy także zauważyć, iż  $k_p$  zmienia się w sposób nagły nawet o dwa rzędy wielkości.



**Rys. 6.** Wykres Arrheniusa utleniania czystego Ni50Al50  $\log k_p$  vs.  $1/T$  (a), zakreślone obszary odpowiadają transformacji  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wraz ze wzrostem temperatury. Wykres reprodukowany z publikacji [7] za zgodą Wydawcy.

Warstwa tlenku tworząca się na powierzchni przyczynia się do zubożenia w glin strefy pod tlenkiem. Powstają pustki, które prowadzą do dyfuzji atomów glinu z wnętrza struktury NiAl. Równolegle zachodzi dyfuzja atomów niklu w przeciwnym kierunku. Pustki i ubytki

powstające przy powierzchni powodują pogorszenie przyczepności warstwy tlenkowej do podłoża [117], [122]. Na przyczepność powierzchni negatywnie wpływa także obecność siarki, niepożądanego kontaminacji w stopie NiAl. Według przeprowadzonych badań [123], segregacja siarki następuje na powierzchni pustki lub na pęknięciu na granicy faz tlenek / metal. Obecność siarki zmniejsza energię powierzchniową tych defektów i tym samym prowadzi do przyspieszenia wzrostu warstwy tlenkowej. Zastosowanie jako dodatku stopowego reaktywnych pierwiastków, takich jak Ce, Y, Ti, Zr prowadzi do tworzenia się stabilnych siarczków, co znacznie ogranicza powyższy proces.

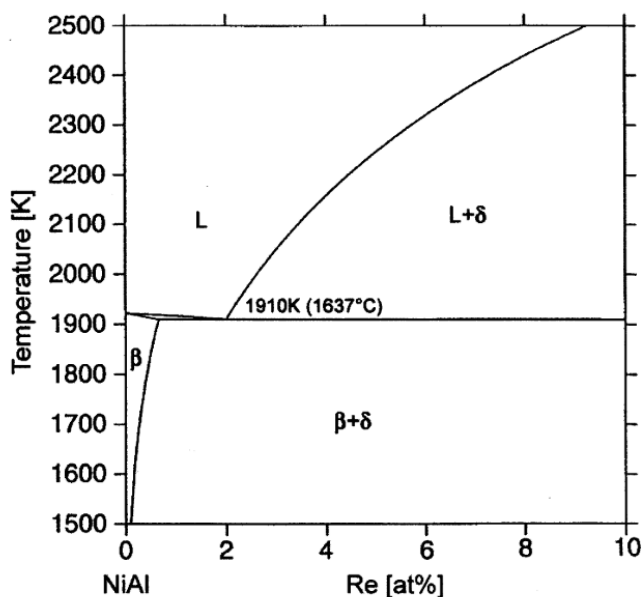
Warto także wspomnieć, że zastosowanie nanometrycznego proszku NiAl (średnia wielkość cząstek 100 nm) w procesie spiekania metodą SPS doprowadziło do uzyskania znacznie wyższej odporności na utlenianie otrzymanego spieku, w porównaniu do spieku z proszku mikrometrycznego (średnia wielkość cząstek 50  $\mu\text{m}$ ). Przyrost masy po 24h utleniania w 1050°C wyniósł ok.  $6 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2$  dla materiału wytworzonego z nanometrycznego proszku NiAl, wobec ok.  $13 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2$  dla materiału wytworzonego z proszku mikrometrycznego [118]. Jest to związane z szybszą przemianą fazową tlenku glinu w stabilną formę  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Szybka przemiana  $\theta \rightarrow \alpha$  jest wynikiem egzotermicznej relaksacji naprężeń w materiale o nanometrycznych ziarnach, co prowadzi do lepszej odporności na utlenianie.

## 1.5. Koncepcja dodatku renu do związku międzymetalicznego NiAl

Jak już wspomniano, ren stanowi jeden z pierwiastków mogących wpływać na poprawę ciągliwości NiAl, co zostało między innymi potwierdzone obliczeniami *ab initio* [86]. Sama idea dodatku renu do NiAl jest znana [124]. W wytwarzanych aktualnie nadstopach niklu, które są materiałami odniesienia dla analizowanych materiałów spiekanych NiAl-Re, ren stanowi jeden z kluczowych dodatków poprawiających zarówno odporność na pełzanie jak i stabilność układu w wysokich temperaturach z uwagi na swoją wysoką temperaturę topnienia wynoszącą 3180°C. Natomiast bardzo wysoka gęstość (21  $\text{g/cm}^3$ ) oraz wysoka cena ograniczają jego użycie w nadstopach niklu. Dodatek renu do nadstopów niklu mieści się w zakresie 1-5% at.

W materiale NiAl-Re, wytworzonym w niniejszej pracy metodą metalurgii proszków, podstawą do określenia udziału renu jest wykres (diagram) fazowy układu NiAl-Re (Rys. 7).

Materiały NiAl-Re wytworzone metodą stopową i metodą metalurgii proszków różnią się znacznie pod względem mikrostruktury i właściwości, jednak zależności fizyczne pozostają takie same. Dlatego też skład chemiczny materiału wytworzonego w pracy metodą metalurgii proszków został określony przy wykorzystaniu wykresu fazowego NiAl-Re. Na jego podstawie przyjęto udział atomowy renu w NiAl na poziomie 0,6%; 1,25%; 1,5% oraz 2,5% [125], [126]. Udział 0,6% at. Re odpowiada stopowi podeutektycznemu, jest zarazem zbieżny z maksymalną rozpuszczalnością renu w NiAl w jego temperaturze topnienia. Udział 1,25% at. Re odpowiada punktowi eutektycznemu na diagramie fazowym. Natomiast udział 1,5% at. Re odpowiada wcześniejszym badaniom nad opracowaniem diagramu dwufazowego NiAl-Re [127]. Z kolei udział 2,5% at. Re odpowiada nadeutektycznemu stopowi NiAl-Re. Warto nadmienić, że niska rozpuszczalność renu w NiAl w porównaniu, np. do rozpuszczalności chromu ( $c_{eut} = 34\%$  at. Cr [128]) wynika z dużej średnicy atomowej oraz właściwości elektrycznych – wartościowości, energii wiązania oraz preferencji w obsadzaniu podsieci Ni- lub Al-.



**Rys. 7.** Diagram fazowy NiAl-Re. Wykres reprodukowany z publikacji [126] za zgodą Wydawcy.

Eutektyczny stop NiAl-Re charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia oraz wynikającą z niej doskonałą stabilnością termiczną. Jednak, pomimo ewidentnego potencjału aplikacyjnego tego układu, liczba powstałych na ten temat prac jest znikoma. Główne prace poświęcone wytwarzaniu materiałów na bazie NiAl-Re skupiają się na analizie defektów



powstałych poprzez dodatek renu oraz podstawowej charakterystyce właściwości mechanicznych [18], [124]. Jak wskazują badania, ren rozpuszczony w sieci NiAl charakteryzuje się silną preferencją do obsadzania podsieci niklu. Znaczna różnica wielkości pomiędzy atomami w sieci NiAl a atomami renu wpływa pozytywnie na właściwości sprężyste materiału przez wzmocnienie roztworu stałego (ang. *solid solution strengthening*).

Opublikowano również badania opisujące wpływ renu na układ NiAl(Mo) [129] oraz na odporność korozyjną układu NiAl-Hf otrzymywanego metodą odlewania z zastosowaniem kierunkowego krzepnięcia [130]. Istotne jest także to, że dodatek metali ziem rzadkich do NiAl nie wywołuje znacznego pogorszenia odporności na utlenianie. Badania przedstawione przez Swadźbę [131] dowodzą, że niewielki dodatek hafnu (0,25-0,5% wag. do stopu NiAl wywołuje niewielkie zmiany masy (na poziomie 15 mg/cm<sup>2</sup>) po przeprowadzeniu ok. 45 23-godzinnych cykli w temperaturze 1150 °C. Stwierdzono ponadto, że dodatek hafnu poprawia adhezję powstającej ochronnej warstwy tlenkowej (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). W pracy Frommeyera i Rablbauera [18] opisano wytworzenie stopu NiAl-1.25Re, jednak charakterystyka właściwości mechanicznych nie obejmuje wyznaczenia odporności na kruche pękanie. Poza pracą [18] nie znaleziono w dostępnej literaturze innych doniesień poświęconych wytwarzaniu objętościowych materiałów NiAl z dodatkiem renu.

## 2. Cel i teza pracy

Tematyka pracy doktorskiej dotyczy opracowania podstaw technologii wytwarzania związku międzymetalicznego NiAl z dodatkiem renu oraz tlenku glinu metodą metalurgii proszków. Wybór metody metalurgii proszków ma na celu poprawę głównych wad NiAl, czyli niskiej odporności na kruche pękanie i niskiej ciągliwości w temperaturze pokojowej, oraz może stanowić alternatywę dla technik stopowych.

Motywacją podjęcia tej tematyki jest przekonanie badaczy i inżynierów praktyków, że mimo niskiej odporności na kruche pękanie i niskiej ciągliwości w temperaturze pokojowej, NiAl pozostaje jednym z materiałów mogących zastąpić nadstopy niklu w zastosowaniach lotniczych (np. łopatki turbin), z uwagi na inne doskonałe właściwości, które posiada. Usunięcie powyższych wad NiAl wymaga kontynuacji i pogłębienia badań naukowych w odniesieniu do tego związku międzymetalicznego.

**Celem pracy** jest zaprojektowanie składu chemicznego i wytworzenie metodą metalurgii proszków materiału kompozytowego na bazie NiAl z dodatkiem renu i tlenku glinu o wysokiej gęstości względnej, zbadanie kluczowych pod względem aplikacyjnym właściwości mechanicznych wytworzonego materiału, analiza mikrostruktury oraz wpływu dodatków na odporność materiału na utlenianie w wysokich temperaturach.

**Teza pracy:** Ściśle określone ilości dodatków Re i  $Al_2O_3$  wynikające z analizy diagramu fazowego i ustalony w wyniku badań zestaw parametrów procesu technologicznego spowodują znaczący wzrost wybranych właściwości mechanicznych NiAl bez znacznego pogorszenia odporności na utlenianie w wysokich temperaturach.

Zgodnie z przedstawioną analizą stanu wiedzy można stwierdzić, że zainteresowanie nowymi materiałami na bazie NiAl jest nadal wysokie, mimo wątpliwości dotyczących możliwości zastosowania NiAl w silnikach lotniczych, sformułowanych m.in. w pracach Darolii [15] oraz Lasalmonie [132]. Zastosowana w niniejszej rozprawie, alternatywna wobec dominujących w przypadku tych materiałów metod odlewniczych, metoda metalurgii proszków może mieć istotne znaczenie z punktu widzenia produkcji gotowych elementów z NiAl. Pouczający może być tu przykład innego związku międzymetalicznego (TiAl), który od ok. 2006 roku jest stosowany jako materiał konstrukcyjny do produkcji niskociśnieniowych łopatek turbin w silnikach odrzutowych za pomocą metod odlewniczych [133]. Otóż wraz z rozwojem badań i technologii wytwarzania możliwe stało się również wykonanie łopatek turbin na bazie TiAl metodą metalurgii proszków [114]. Metoda metalurgii proszków umożliwia zastosowanie form, których kształt odpowiada gotowemu elementowi konstrukcji, co znacznie obniża koszty dalszej obróbki materiału. Metalurgia proszków pozwala także na uzyskanie powtarzalnych jakościowo wyprasek, których skład chemiczny oraz mikrostruktura zależą będzie w głównej mierze od składu mieszaniny proszków użytych do spiekania. Brak fazy ciekłej podczas procesu spiekania sprawia, że nie zachodzą niekontrolowane zjawiska mogące mieć wpływ na właściwości mechaniczne gotowego elementu.

Z punktu widzenia zastosowań przemysłowych, za największe wady metod odlewniczych stosowanych do otrzymywania stopów NiAl można uznać:

- wysoką temperaturę podczas procesu odlewania, wywołującą reakcję na granicy forma-stop;

- konieczność przeprowadzenia dodatkowych procesów wygrzewania w celu homogenizacji stopu, co podnosi całkowity koszt produkcji;
- konieczność wykonania obróbki mechanicznej po procesie odlewania.

Metalurgia proszków również nie jest pozbawiona wad (np. mniejsza wydajność podczas seryjnej produkcji w porównaniu z odlewaniem), jednak ww. zalety technologiczne i ekonomiczne przemawiają za wykorzystaniem tej metody w produkcji elementów konstrukcyjnych na bazie związków międzymetalicznych, w tym z NiAl.

Analizując doniesienia literaturowe należy zaznaczyć, że technologia otrzymywania materiału bazującego na związku międzymetalicznym NiAl z dodatkiem renu jest tematem wyjątkowo skąpo opisanym, a prace dotyczące tego materiału skupiają się na analizie samego układu NiAl-Re [93], [124], [125]. Można wskazać jedną pracę, w której otrzymany stop NiAl-Re został poddany badaniom mechanicznym [18], jednak wyniki w niej przedstawione nie odnoszą się bezpośrednio do kluczowych właściwości związanych z zastosowaniem NiAl. Mała liczba tych prac zaskakuje, szczególnie gdy zwróci się uwagę na pozytywne wyniki uzyskane w pracach teoretycznych [85], [86], wskazujące na wysoki potencjał aplikacyjny układu NiAl-Re.

W świetle istniejącego stanu wiedzy, osiągnięcie głównego celu rozprawy, tzn. opracowania technologii wytwarzania materiału na bazie NiAl umocnionego dodatkiem renu i tlenku glinu wykazującego podwyższone właściwości mechaniczne, oprócz wkładu w rozwój dyscypliny inżynierii materiałowej, może mieć znaczenie dla uznania NiAl jako materiału konstrukcyjnego do zastosowań wysokotemperaturowych w lotnictwie.

## 2.1. Program badań

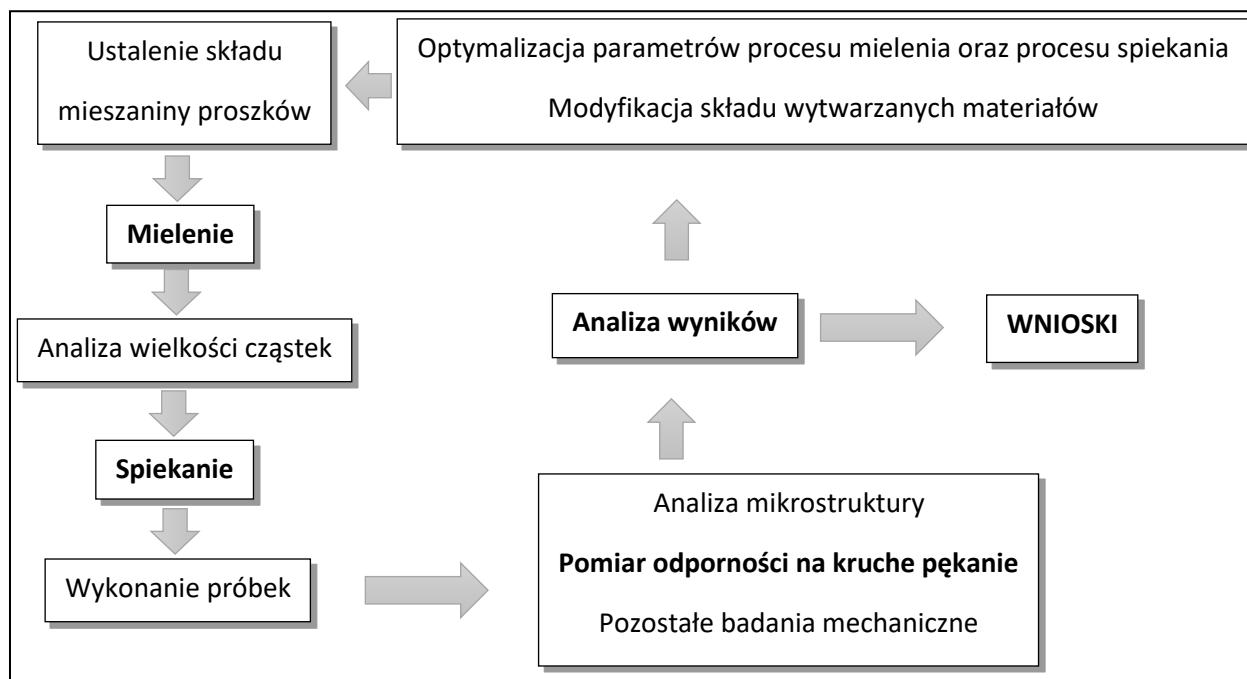
Program badań, który stanowił podstawę niniejszej rozprawy przedstawia się następująco:

- a) analiza literatury pod kątem wytwarzania materiałów na bazie NiAl metodą metalurgii proszków i zaproponowanie składu materiałów do wytworzenia w ramach badań własnych;
- b) optymalizacja procesu mielenia proszków przy użyciu młyna planetarnego wraz z kontrolą wielkości cząstek przed / w trakcie / po procesie mielenia;

- c) optymalizacja parametrów procesu wytwarzania; zastosowanie różnych metod konsolidacji – spiekania pod ciśnieniem (HP) oraz spiekania aktywowanego polem elektrycznym (SPS).
- d) analiza mikrostruktury – badania SEM, EDS, WDS, XRD, TEM;
- e) badania właściwości mechanicznych – wytrzymałości na zginanie, odporności na kruche pękanie, wytrzymałości na rozciąganie, twardości i mikrotwardości (nanoindentacja);
- f) badania odporności na utlenianie w wysokich temperaturach;
- g) analiza wyników oraz sformułowanie wniosków.

### 3. Metodyka badań

Metody badawcze zostały tak dobrane, aby w bezpośredni sposób móc kontrolować i modyfikować parametry technologiczne procesów oraz wpływ dodatków na właściwości mechaniczne wytworzonych materiałów. Metodykę badań można przedstawić na uproszczonym schemacie (Rys. 8).



**Rys. 8.** Schemat prac technologicznych i badań przeprowadzonych w pracy doktorskiej.

Głównym wyzwaniem technologicznym było wyprodukowanie materiału na bazie NiAl o jak najwyższej wartości  $K_{IC}$ . Dlatego też pomiar tego parametru stanowił podstawę doboru materiałów wyjściowych i modyfikacji składu chemicznego kompozytu oraz decydował o przejściu do kolejnych etapów planu badań przedstawionych schematycznie na Rys. 8. Równolegle prowadzona była analiza mikrostruktury oraz badania pozostałych właściwości mechanicznych. Jednak wstępna selekcja materiałów następowała po pomiarze odporności spieków na kruche pękanie. Poniżej omówiono techniki produkcyjne i badawcze, wraz z uzasadnieniem celowości ich zastosowania w niniejszej pracy.

### 3.1. Proces technologiczny wytwarzania materiałów NiAl-Re oraz NiAl-Re-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- **Pomiar średniej wielkości cząstek proszków**

Jedną z podstawowych właściwości wymagających charakteryzacji w metalurgii proszków jest określenie średniej wielkości cząstek proszku użytego w procesie. Informacja ta pozwala w dalszym etapie na optymalizację procesu mielenia poprzez dobór odpowiedniej prędkości mielenia, średnicy młynków bądź zastosowania atmosfery ochronnej. W tym celu zastosowano metodę opartą na dyfrakcji laserowej przy wykorzystaniu urządzenia Malvern Mastersizer 3000 (Rys. 9), pozwalającą określić średnią wielkość cząstek.

Technika pomiaru opiera na zastosowaniu dwóch różnych źródeł światła (o długości fali 470 nm oraz 633 nm), pozwalając na detekcję cząstek od 0,01  $\mu\text{m}$  do 3000  $\mu\text{m}$ . Do określenia wielkości cząstek wykorzystuje się, mówiąc w dużym uproszczeniu, zjawisko fizyczne polegające na tym, że na małej cząstce światło załamuje się pod dużym kątem, a na dużej pod małym – co rejestruje detektor. Z uwagi na obecność w zawiesinie pomiarowej kształtów znacznie odbiegających od kuli, algorytm obliczeniowy opiera się na analizie spektrum natężenia światła na poszczególnych detektorach przy zastosowaniu modeli optycznych. Zaletą tej techniki pomiarowej jest niewielka ilość proszku potrzebna do analizy (ok. 200 mg na pomiar) oraz wysoka powtarzalność. Najistotniejszym wynikiem pomiaru za pomocą tego urządzenia jest wykres procentowego udziału objętościowego próbki badanego proszku w zależności od wielkości cząstki. Do dalszej analizy wykorzystywane są wyniki  $D_{v10}$ ,  $D_{v50}$  oraz  $D_{v90}$ , które określają tzw. przepad, czyli objętość badanej próbki, w której wielkości cząstek

nie jest większa od podanej wartości. Przykładowo,  $Dv90 = 30\mu\text{m}$  oznacza, że 90% objętości próbki zawiera cząstki mniejsze od 30 mikronów.  $Dv50$  jest medianą i przyjmowana jest jako średnia wielkość cząstek.



**Rys. 9.** Analizator wielkości cząstek Malvern Mastersizer 3000 (IPPT PAN).

Dzięki zastosowaniu tego urządzenia możliwa była kontrola średniej wielkości cząstek proszków wyjściowych, co w konfrontacji z uzyskanymi później wynikami badań mechanicznych miało wpływ na optymalizację procesu mielenia.

- **Mielenie proszków**

Kluczowym elementem metalurgii proszków jest etap wytworzenia jednorodnej mieszaniny proszków przeznaczonych do spiekania. W tym celu wykorzystuje się różne typy młynów, np. bębnowe, mieszadłowe, misowo-rolkowe. Dla potrzeb mieszania / mielenia proszków o uziarnieniu  $<100\ \mu\text{m}$  najefektywniejsze są młyny planetarne. Poprzez odpowiednią kontrolę parametrów mielenia, możliwe jest osiągnięcie warunków, w których proszki dwóch różnych związków ulegają głównie mieszaniu (wykorzystanie niskich prędkości obrotowych) oraz warunków, w których proszek materiału / materiałów ulega dodatkowo znacznemu rozdrobnieniu / mieleniu (przy zastosowaniu odpowiednich parametrów procesu średnia wielkość proszku może zmniejszyć się nawet 100-krotnie). Aby uzyskać homogeniczną

mieszaninę proszków oraz w pełni kontrolować średnią wielkość cząstek zastosowano laboratoryjny młynek planetarny Fritsch Pulverisette 5 (Rys. 10).



**Rys. 10.** Młynek planetarny Fritsch Pulverisette 5 (IPPT PAN).

Urządzenie to pozwala na jednoczesną pracę czterech komór mielących, o pojemności 0,25 dm<sup>3</sup> każda. Zastosowane komory oraz mielniki wykonane były z węgla wolframu. Urządzenie umożliwia osiągnięcie maksymalnej prędkości obrotowej 450 obr./min oraz programowania czasu mielenia i przerw niezbędnych do ograniczenia nagrzewania się komór podczas mielenia. Dodatkowo, urządzenie umożliwia zastosowanie atmosfery ochronnej wewnątrz komory poprzez specjalne pokrywki pozwalające na wprowadzenie gazu obojętnego. Wykorzystując układ analizator cząstek – młynek planetarny uzyskano pełną kontrolę tego etapu procesu technologicznego i ustalono optymalne warunki procesu mielenia, co bezpośrednio przełożyło się na właściwości mechaniczne końcowego spieku.

- **Spiekanie pod ciśnieniem (prasowanie na gorąco) HP**

Spiekanie pod ciśnieniem, nazywane również prasowaniem na gorąco (ang. *hot pressing*, HP) stanowi jedną z alternatywnych metod wytwarzania wobec metod odlewniczych. Naturalne wydają się próby adaptacji tej technologii do materiałów bazujących na NiAl, w odniesieniu do których metody odlewnicze nadal nie przynoszą oczekiwanego rezultatu.

Do konsolidacji proszków użyto prasy wysokotemperaturowej firmy Thermal Technologies HP-20-4650 (Rys. 11). Maksymalny nacisk prasy wynosi 10 Ton, natomiast maksymalna temperatura pracy może osiągnąć 2300 °C. Urządzenie pozwala także na zastosowanie atmosfery ochronnej gazu (np. argon, hel) oraz przeprowadzania procesu w wysokiej próżni. Do wytwarzania materiałów zastosowano formę o średnicy 50 mm. Dla ochrony stempli oraz formy zastosowano folię grafitową oraz azotek boru w formie spray-u, który dodatkowo zabezpieczał elementy prasy przed uszkodzeniem. Bazując na doświadczeniu i wstępnych testach dotyczących kontroli gęstości względnej uzyskanych materiałów, temperaturę procesów spiekania ustalono na 1400 °C, przy ciśnieniu wynoszącym 30 MPa. W każdym procesie stosowano atmosferę ochronną argonu.



**Rys. 11.** Prasa wysokotemperaturowa HP-20-4650 Thermal Technologies LLC (IPPT PAN).

- **Spiekanie aktywowane prądem elektrycznym (SPS)**

Oprócz klasycznego spiekania pod ciśnieniem (HP) zastosowano także technikę spiekania aktywowaną polem elektrycznym (ang. *spark plasma sintering*, SPS). W przypadku wielu materiałów metalicznych i ceramicznych zastosowanie techniki SPS prowadzi do uzyskania lepszych właściwości spieku, z uwagi na bardziej jednorodny rozkład temperatury podczas procesu spiekania. Jest to wynikiem przepływu prądu przez grafitową formę, co prowadzi do

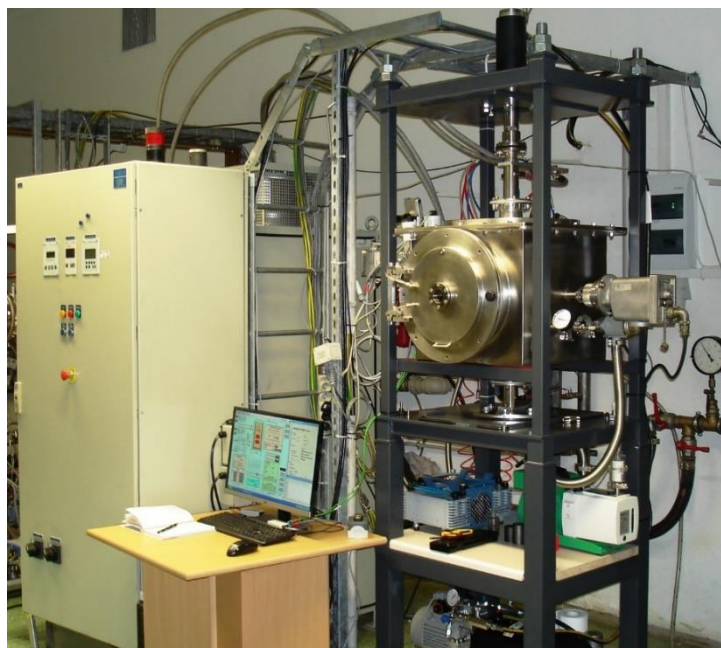


spiekania materiału zgodnie z prawem Joule’a-Lenza. Natomiast podczas spiekania metodą HP, ciepło dostarczane jest przez konwekcję (elementem grzejnym jest grzałka, nie forma) co powoduje mniej jednorodny rozkład temperatury [134]. Stosując technologię SPS uzyskuje się zwykle lepsze zagęszczenie materiału już przy niższych temperaturach [135].

Spiekanie mieszanin proszków NiAl-Re za pomocą techniki SPS zostało wykonane we współpracy z Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME). Parametry procesu SPS były zbliżone do procesu HP, jednak z powodu ograniczeń technicznych urządzenia SPS ciśnienie zostało zredukowane do 20 MPa. Główną zaletą techniki SPS jest szybkość procesu grzania, przeważnie znacznie powyżej 100 °C/min. Urządzenie wykorzystane na potrzeby niniejszej pracy charakteryzuje się następującymi parametrami:

**Tabela 2.** Parametry prasy do spiekania za pomocą techniki SPS (ITME).

Parametr	Wartość	Jednostka
Siła nacisku	0 – 100	kN
Przesuw stempla	0 – 100	mm
Maksymalna średnica próbki	40	mm
Średnica matrycy	50 – 100	mm
Maksymalna temperatura pracy ciągłej	1100	°C
Maksymalna chwilowa temperatura	1600	°C
Maksymalna prędkość grzania	200	°C/min
Próżnia końcowa	$1 \cdot 10^{-5}$	mbar
Atmosfera ochronna: argon, azot; atmosfera redukująca (np. Ar-5%H <sub>2</sub> )	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^{-3}$	mbar
Maksymalne natężenie prądu	2500	A
Maksymalne napięcie	24	V



**Rys. 12.** Stanowisko do spiekania proszków techniką SPS (ITME), [136].

### 3.2. Badania mikroskopowe i analiza składu chemicznego

- **Skaningowa mikroskopia elektronowa wraz z analizą składu chemicznego**

Wykonanie analizy mikrostruktury zostało przeprowadzone za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej we współpracy z Instytutem Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk (IMIM PAN) w Krakowie na urządzeniu El Quanta 3D FEGSEM. Do określenia składu chemicznego zostały wykorzystane spektrometry EDAX Genesis oraz WDS Genesis LambdaSpec. Zastosowanie spektrometru WDS (ang. *wavelength dispersive spectroscopy*) pozwoliło uzyskać znacznie większą rozdzielczość (dokładność) pomiaru. Metoda ta jest dokładniejsza od metody EDS (ang. *energy dispersive spectroscopy*) stosowanej przeważnie w analizie SEM. Jednak jest ona bardziej czasochłonna niż EDS i wymaga zastosowania monokrystalicznych monochromatorów. Przystępując do analizy z zastosowaniem detektora WDS muszą zostać określone pierwiastki, jakie mają zostać poddane analizie ilościowej (wymagany jest dobór odpowiednich monochromatorów). Przedmiotem analizy były materiały wytworzone w procesie spiekania oraz proszki po procesie mielenia. Autor pracy doktorskiej uczestniczył w badaniach SEM/WDS przeprowadzonych w IMIM PAN. Część zdjęć mikrostruktury została wykonana w IPPT PAN na nowozainstalowanym mikroskopie skaningowym Zeiss Crossbeam 350.

- **Transmisyjna mikroskopia elektronowa**

W celu dokładnej analizy materiałów, a w szczególności do określenia położenia renu w układzie NiAl zastosowano transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM). Do przeprowadzania badania zostało wykorzystane urządzenie Tecnai G2 F20 znajdujące się w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie. Przygotowanie folii do obserwacji mikroskopowych zostało przeprowadzone za pomocą techniki FIB (ang. *Focused Ion Beam*) na urządzeniu Quanta 3D. Mikroskop wyposażony był w działło z emisją polową FEG, wysokorozdzielczą kamerę UltraScan Gatan oraz szerokokątną EMSIS Megaview III. Analizę składu chemicznego wykonano za pomocą spektrometru EDAX. Urządzenie wyposażone jest także w detektor HAADF umożliwiający zastosowanie techniki skaningowo transmisyjnej STEM. Autor uczestniczył w badaniach TEM przeprowadzonych w IMIM PAN.

- **Analiza rentgenowska**

Analiza rentgenowska (XRD) została wykonana w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie na urządzeniu Bruker D8 Discovery. Urządzenie to jest wyposażone w nowoczesny detektor pasmowy umożliwiający detekcję szerszego spektrum wiązki odbitej ( $2.5^\circ$ ) co skutkuje znacznie szybszym pomiarem, w porównaniu do urządzenia poprzedniej generacji. Autor uczestniczył w badaniach XRD przeprowadzonych w IMIM PAN.

### 3.3. Pomiary właściwości fizycznych i mechanicznych

- **Pomiar gęstości**

Dla materiałów wytwarzanych metodą metalurgii proszków, określenie gęstości stanowi jeden z kluczowych elementów pozwalających na optymalizację samego procesu spiekania. Dzięki analizie gęstości względnej otrzymywanych materiałów, możliwe było dokładne określenie warunków procesu. Głównym celem było takie dobranie parametrów procesu, aby uzyskać jak największą gęstość względną materiału, przy jak najkrótszym czasie procesu spiekania oraz możliwie niskiej temperaturze. Przyjęcie takich założeń wstępnych przy określaniu parametrów procesu, pozwoliło zarówno ograniczyć rozrost ziaren, zmniejszyć porowatość,

jak i obniżyć koszty wytwarzania materiału, co jest istotne z punktu widzenia zastosowań materiału NiAl w silnikach lotniczych.

Do określenia gęstości wytworzonych materiałów zastosowana została metoda hydrostatyczna. Masa próbki została wyznaczona w powietrzu oraz w wodzie, a gęstość została obliczona zgodnie ze wzorem:

$$\rho = \frac{m_p}{m_p - m_w} \rho_w \quad (4)$$

gdzie:

$m_p$  – masa próbki w powietrzu,

$m_w$  – masa próbki w wodzie,

$\rho_w$  – gęstość wody w temperaturze pomiaru.

- **Badanie właściwości mechanicznych**

Do przeprowadzenia testów mechanicznych (odporność na kruche pękanie, wytrzymałość na zginanie, moduł Younga) została wykorzystana uniwersalna maszyna wytrzymałościowa Zwick Proline Z050 o głowicy pomiarowej zdolnej do osiągnięcia maksymalnej siły 50 kN z dokładnością do 0,1 N. Natomiast statyczna próba rozciągania została przeprowadzona na hydraulicznej maszynie wytrzymałościowej MTS 858. Preparatyka próbek do badań wytrzymałościowych przebiegała następująco: spieczony materiał (dysk o średnicy 48 mm i grubości ok. 5 mm) poddawany był wstępnej obróbce na szlifierce Presi Mecatech 334 w celu usunięcia pozostałości folii grafitowej i uzyskania równoległości powierzchni. Po uzyskaniu zadanej grubości (4 mm) wycinano beleczki o wymiarach zgodnych z normami (zależnie od testu) za pomocą przecinarki drutowej z dokładnością do 0,01 mm. Następnie powierzchnie każdej próbki zostały wstępnie przeszlifowane na papierze o gradacji od 180 do 1200. Ostatnim etapem było polerowanie powierzchni próbek z wykorzystaniem sukien oraz zawiesin diamentowych o różnych gradacjach 9/3/1  $\mu\text{m}$  w celu wyeliminowania zarysowań. Na Rys. 13 przedstawiono przykładowy zestaw próbek do badań mechanicznych (tj. odporności na kruche pękanie oraz wytrzymałości na zginanie).



**Rys. 13.** Zdjęcie próbek do badań mechanicznych wykonanych ze spieczonego krążka.

- **Odporność na kruche pękanie**

Głównym celem technologicznym pracy było wytworzenie materiału na bazie NiAl o podwyższonej odporności na kruche pękanie w temperaturze pokojowej. Spośród wielu prób i modyfikacji składu NiAl-Re, przedstawione zostaną wyniki uzyskane dla materiałów, których odporność na pękanie okazała się znacząco wyższa w stosunku do czystego NiAl. Badanie odporności na kruche pękanie w teście 4-punktowego zginania próbki z karbem jednostronnym SEVNB (ang. *Single Edge V-Notched Beam*) zostały przeprowadzone zgodnie z normą ISO 23146 [107], a wartości  $K_{IC}$  obliczono z poniższego wzoru:

$$K_{IC} = \frac{F}{b\sqrt{w}} \cdot \frac{S_2 - S_1}{w} \cdot \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{1.5}} \cdot Y, [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}] \quad (5)$$

gdzie:

$F$  – siła maksymalna [MN];

$b$  – szerokość próbki [m];

$w$  – wysokość próbki [m];

$S_1$  – rozstaw podpór dolnych [m];

$S_2$  – rozstaw podpór górnych [m];

$\alpha$  – względna głębokość karbu;

$Y$  – współczynnik kształtu intensywności naprężeń (ang. *stress intensity shape factor*), obliczany ze wzoru:

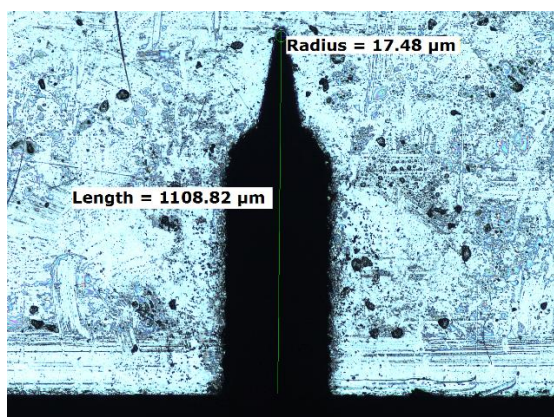
$$Y = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \quad (6)$$

Zgodnie z normą [107] wykonane zostały pryzmatyczne próbki o wymiarach 3x4x25 mm<sup>3</sup> wraz z nacięciem karbu. Dokładne wykonanie karbu na głębokość od 1/3 do 1/4 wysokości próbki jest kluczowe dla wiarygodności wyników pomiaru  $K_{IC}$ . Z tego względu karby były wykonywane zgodnie z dwustopniową procedurą, a mianowicie: wstępnie wykonano nacięcie na głębokość ok. 1/3 wysokości próbki przy użyciu elektrodrążarki drutowej (średnica drutu wynosiła 50 μm), a następnie wykonano precyzyjne nacięcie szczytu szczeliny za pomocą specjalnej nacinarki do karbów (Rys. 14), która umożliwia wytworzenie karbu z wykorzystaniem ostrza żyletki przemysłowej i pasty diamentowej o wielkości cząstek 6 i 3 μm.

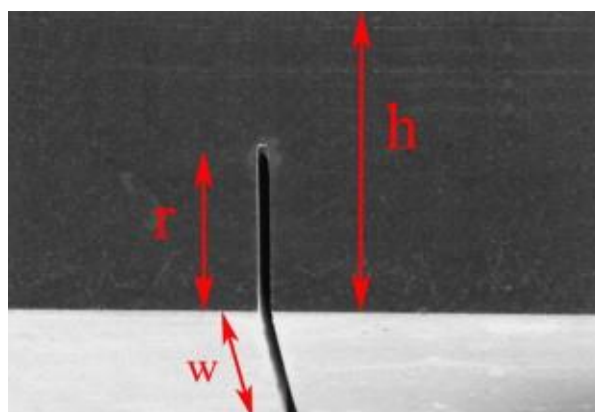
Zdjęcie karbu wykonanego zgodnie z tą procedurą przedstawiono na Rys. 15a. Analiza jakości wykonania próbek do badania odporności na kruche pękanie w dostępnych publikacjach budzi sporo wątpliwości. Przykładowo, Rys. 15b przedstawia próbkę wykonaną na potrzeby badania SEVNB z publikacji [74], w której pominięto uzyskanie ostrego (średnica poniżej 20 μm) szczytu karbu. Zgodnie z mechaniką pękania oraz na podstawie własnych prób doświadczalnych, pozostawienie nacięcia bez wprowadzenia ostrego szczytu szczeliny prowadzi do zawyżenia wartości  $K_{IC}$ . Dlatego, porównując uzyskane wyniki  $K_{IC}$  z wynikami innych autorów badających materiały na bazie NiAl, należy zwrócić uwagę na precyzję wykonania karbu oraz samych pomiarów.



**Rys. 14.** Nacinarka do karbów wykorzystywana do przygotowania próbek SEVNB przy pomiarach odporności na kruche pękanie w czteropunktowym zginaniu (IPPT PAN).



a)



b)

**Rys. 15.** Przykłady wykonania karbów do testów SEVNB: a) obraz z mikroskopu optycznego karbu wykonanego za pomocą elektrodrążarki drutowej (wstępne nacięcie) oraz precyzyjnego wykończenia szczytu karbu za pomocą nacinarki do karbów (IPPT PAN), [57]; b) karb nacięty za pomocą piły diamentowej bez uzyskania dopracowanego szczytu karbu. Zdjęcie 15b reprodukowane z publikacji[74] za zgodą Wydawcy.

- **Moduł Younga**

Pomiar modułu Younga został przeprowadzony na próbkach o wymiarach 4 x 1 x 40 mm<sup>3</sup> w teście trójpunktowego zginania. Dla każdego składu zostały wykonane co najmniej trzy próbki. Moduł E został wyliczony zgodnie ze wzorem:

$$E = \frac{(F_1 - F_2)L^3}{4BH^3(d_c - d_s)} \quad (7)$$

gdzie:

$F_1$  – siła początkowa 20N

$F_2$  – siła końcowa 80N

$L$  – odległość pomiędzy podporami (21,5 mm)

$B$  – szerokość próbki

$H$  – grubość próbki

$d_c$  –maksymalne ugięcie próbki w zakresie zastosowanych obciążeń

$d_s$  –ugięcie wzorcowej sztywnej stalowej belki w zakresie zastosowanych obciążeń.

Dla każdej próbki wykonano sześć cykli obciążenia. Pierwszy cykl miał na celu ułożenie próbki na podporach i nie został wzięty pod uwagę przy analizie wyników. Prędkość obciążania wynosiła 0,5 mm/min.

- **Wytrzymałość na zginanie**

Pomiar wytrzymałości na zginanie został przeprowadzony w próbie czteropunktowego zginania zgodnie z normą ISO 14704 [137]. Powyższa norma przeznaczona jest dla materiałów ceramicznych. Zastosowano ją do badania materiałów na bazie NiAl z uwagi na niską odporność na kruche pękanie tego związku międzymetalicznego, zbliżoną do kruchych materiałów ceramicznych. Pomiar wykonany został na próbkach pryzmatycznych o wymiarach 3 x 4 x 25 mm<sup>3</sup>. Prędkość obciążania wynosiła 0,5 mm/min. Dla każdego badanego składu chemicznego wykonano co najmniej 7 próbek.

Wytrzymałość na zginanie została obliczona przy wykorzystaniu klasycznego wzoru:

$$\sigma = \frac{3Pl}{4wb^2}, [\text{MPa}] \quad (8)$$

gdzie:

$P$  – maksymalna siła potrzebna do zniszczenia próbki [N]

$l$  – rozstaw podpór dolnych [mm]

$w$  – szerokość próbki [mm]

$b$  – wysokość próbki [mm].

- **Statyczna próba rozciągania**

Statyczna próba rozciągania została przeprowadzona na nienormatywnych próbkach wiosełkowych wykonanych na elektrodrązarce drutowej, zgodnie z poniższym rysunkiem (Rys. 16). Dobór wymiarów geometrycznych próbki bazował na próbach wstępnych, tak aby zerwanie następowało w centralnej strefie części roboczej próbki. Z racji dużych trudności z wykonaniem próbek, testy rozciągania zostały przeprowadzone tylko dla trzech różnych



składów. Jako materiały referencyjne wybrano czysty NiAl oraz NiAl mielony 8h. Natomiast z grupy materiałów z dodatkiem Re i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wybrano ten, który charakteryzował się najwyższymi wartościami odporności na pękanie i wytrzymałości na zginanie. Poprzez dobór geometrii próbki i opracowanie odpowiedniej techniki wycinania próbek, po procesie spiekania z jednej kształtki możliwe było uzyskanie min. 10 próbek dla każdego składu.

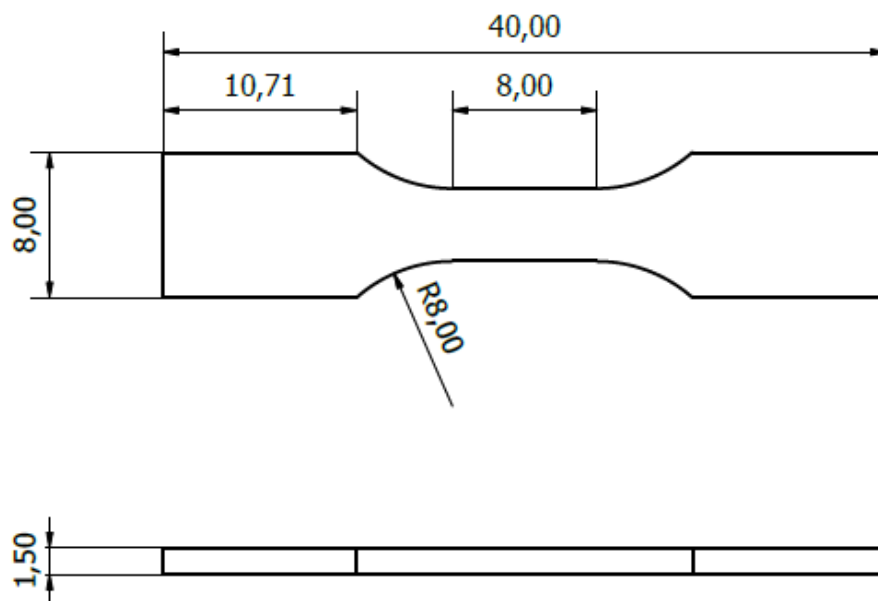
Wytrzymałość na rozciąganie została wyznaczona ze wzoru:

$$R_m = \frac{F}{S}, [\text{MPa}] \quad (9)$$

gdzie:

$F$  – maksymalna wartość siły rozciągającej niepowodująca przewężenia próbki [N]

$S$  – przekrój poprzeczny próbki przed obciążeniem [mm<sup>2</sup>].



**Rys. 16.** Wymiary geometryczne próbki do jednoosiowego rozciągania.

Pomiar przemieszczenia próbki podczas testu rozciągania został przeprowadzony z wykorzystaniem metody cyfrowej korelacji obrazów (ang. *Digital Image Correlation*, DIC). Metoda DIC dzięki możliwości zastosowania wirtualnego tensometru, pozwala na bezkontaktowy pomiar przemieszczeń. Do pomiaru wykorzystano szybką kamerę Manta G-

125B. Algorytm zastosowany do wyznaczenia odkształcenia na bazie informacji uzyskanych z pomiarów DIC jest autorskim programem obliczeniowym opracowanym przez Nowaka i Maja [138].

- **Makrotwardość**

Pomiar twardości został przeprowadzony na twardościomierzu Struers Dura Scan 10 System z zastosowaniem wgłębnika Vickersa przy obciążeniu 10 kG. Celem tego badania było wyznaczenie wpływu dodatku renu na twardość wytworzonych materiałów. Badanie twardości nie prowadzi do istotnych wniosków z punktu widzenia celu rozprawy, jednak poznanie tej jednej z podstawowych właściwości materiałowych oraz zbadanie jej zmian pod wpływem wprowadzonych dodatków jest ważną informacją, która powinna być podana dla każdego nowowytworzonego materiału. Twardość  $H$  została zmierzona na wypolerowanych powierzchniach próbek. Dla każdego składu wykonano po 10 odcisków przy obciążeniu  $P = 98,1$  N.

Wartości  $H$  obliczono na podstawie poniższego wzoru [139]:

$$H = 1,8544 \frac{P}{(2a)^2} \quad (10)$$

gdzie:  $a$  oznacza połowę długości przekątnej odcisku [mm], a  $P$  zastosowane obciążenie [N].

- **Nanoindentacja**

Testy nanoindentacji zostały przeprowadzone na urządzeniu CSM Microindenter wyposażonym we wgłębnik Vickersa. Głównym celem zastosowania tej metody pomiarowej była próba identyfikacji rozpuszczalności renu w pobliżu granicy ziaren NiAl-Re. Z uwagi na fakt, że zastosowanie mikroskopii elektronowej nie dało jednoznacznej odpowiedzi, czy ren uległ rozpuszczeniu w pobliżu granicy ziaren czy nie, podjęto próbę fizycznej detekcji tego zjawiska. Przyjęto hipotezę, zgodnie z którą rozpuszczalność renu może zostać zidentyfikowana poprzez zmianę twardości w ziarnach NiAl w pobliżu ziaren renu. Za pomocą nanoindentera została zmierzona twardość wzdłuż linii przebiegającej przez ziarno NiAl oraz Re. Jeśli ren rozpuścił się w ziarnie NiAl, jego obecność powinna wpłynąć na zmianę twardości, co najmniej w okolicy

granicy międzyziarnowej. Jeśli natomiast liniowy przebieg twardości pomiędzy ziarnem NiAl a renem będzie charakteryzował się ostrą, skokową zmianą, a następnie w obrębie ziarna będzie stały, świadczyć to będzie o tym, iż ren nie rozpuścił się w NiAl, bądź rozpuścił się w takiej ilości, która nie wpływa na zmianę twardości.

### 3.4. Test odporności na utlenianie

Odporność na utlenianie wytworzonych materiałów została zbadana w piecu rurowym Czylok PRC1800. Maksymalna temperatura pracy pieca wynosi 1800 °C. Badanie polegało na wykonaniu pięćdziesięciu jednogodzinnych testów w temperaturach 900 °C, 1100 °C oraz 1300 °C. Przed przystąpieniem do testów wykonana została weryfikacja temperatur za pomocą krążków PTCR (ang. *Process Temperature Control Rings*) firmy Ferro. Na podstawie przeprowadzonej kalibracji pieca przy użyciu krążków PTCR stwierdzono, że dla zadanych temperatur odchyłki wynoszą poniżej 5%.

Po osiągnięciu przez piec zadanej temperatury, próbki były umieszczane w nim w czasie poniżej 5 sekund. Po godzinie utleniania próbki były wyjmowane z pieca w czasie krótszym niż 10 sekund. Szybkość tych czynności była spowodowana potrzebą ochrony elementów pieca przed wpływem dużych gradientów temperatur. Cykl powtórzono 50 razy dla każdej z trzech temperatur. Próbki pomiędzy cyklami były studzone przez 10 minut. Masa próbek była mierzona na wadze analitycznej. Proces grzania był przeprowadzany w atmosferze powietrza wtłaczanego do pieca ze stałą prędkością 2 l/min. Próbki do badań zostały wykonane analogicznie do próbek do testów mechanicznych (3 x 4 x 25 mm<sup>3</sup>) włączając w to szlifowanie i polerowanie powierzchni.

Ideą tego testu było wstępne rozpoznanie zachowania się wytworzonych materiałów w podwyższonych temperaturach. Odporność na utlenianie stanowi kolejną, po odporności na kruche pękanie, kluczową właściwość materiałów stosowanych w silnikach lotniczych. Zaproponowana procedura badawcza jest niestandardowa, jednak umożliwia ocenę wpływu dodatku renu na utlenianie w podwyższonych temperaturach oraz pozwala zrealizować gwałtowne wahania temperatury, imitujące szoki cieplne.

## 4. Wyniki badań i ich dyskusja

### 4.1. Wytworzenie materiałów

Prace technologiczne przeprowadzone w niniejszej pracy bazowały na komercyjnie dostępnych proszkach wyjściowych. Do wytworzenia materiałów zastosowano następujące proszki:

- NiAl Goodfellow, 99,0% czystości;
- Re KGHM Metraco, 99,7% czystości;
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NewMetKoch α-form, 99,9% czystości (proszek mikrometryczny);
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NewMetKoch γ-form, 99,99% czystości (proszek nanometryczny).

Skład chemiczny proszku NiAl podany przez producenta przedstawia Tabela 3.

**Tabela 3.** Skład chemiczny proszku NiAl w stanie otrzymanym od producenta (Goodfellow).

	Al	C	Co	Cu	Fe	Mg	Ni	Si	SiO
Udział (% wag.)	31,45	0,05	0,05	0,02	0,15	0,02	68,47	0,22	0,3

Pierwszym etapem technologii wytworzenia materiałów na bazie NiAl metodą metalurgii proszków było przygotowanie mieszanin proszków.

**Uwaga:** Do tego miejsca pracy, zwłaszcza w przeglądzie literatury, udziały dodatków przedstawiano w procentach atomowych (% at.), wagowych (% wag.) lub objętościowych (% obj.), zgodnie z tym jak były one podawane w materiałach źródłowych. Dla ujednoczenia nomenklatury, w dalszej części pracy ilości wprowadzonych dodatków będą przedstawiane w procentach objętościowych.

Na podstawie analizy badań innych autorów [125], [127] oraz własnych badań wstępnych, przyjęto następujące składy mieszanin proszków:

- NiAl + 0,73% obj. Re (NiAl + 0,6% at. Re) – oznaczony dalej jako NiAl 0.7Re
- NiAl + 1,53% obj. Re (NiAl + 1,25% at. Re) – oznaczony dalej jako NiAl 1.5Re
- NiAl + 1,83% obj. Re (NiAl + 1,5% at. Re) – oznaczony dalej jako NiAl 1.8Re
- NiAl + 3,06% obj. Re (NiAl + 2,5% at. Re) – oznaczony dalej jako NiAl 3Re.

Powyższe udziały objętościowe proszków wyjściowych, zastosowane w procesach spiekania, zostały dobrane na podstawie analizy diagramu dwufazowego stopu NiAl-Re. Odpowiadają one następującym sytuacjom: a) skład analogiczny do stopu podeutektycznego, udział objętościowy 0,73% obj. (0,6% at.) renu odpowiada całkowitej rozpuszczalności Re w temperaturze topnienia stopu [125]; b) udział renu w mieszaninie proszków jest równy udziałowi renu w stopie eutektycznym określonym przez Rablbauera i in. [125]; c) stop eutektyczny określony przez Webbera i Van Akena [127]; d) stop nadeutektyczny [125]. Należy zauważyć, że składy eutektyczne podane przez autorów prac [125] i [127] różnią się między sobą. Aby sprawdzić, który z tych składów prowadzi do uzyskania lepszych właściwości końcowego materiału, przy projektowaniu części technologicznej rozprawy uwzględniono obie wartości udziału renu, tzn. 1,5 i 1,8% obj.

Jak już wspomniano, głównym kryterium selekcji wytworzonych spieków w układzie NiAl-Re do szczegółowych badań mikrostruktury i właściwości była analiza wyników pomiarów odporności na kruche pękanie. Ponadto, materiały NiAl-Re charakteryzujące się najwyższą odpornością na pękanie były przedmiotem drugiego etapu prac technologicznych i badawczych w niniejszej rozprawie, polegającego na modyfikacji składu chemicznego NiAl-Re przez dodatek tlenku glinu w celu dalszego podwyższenia właściwości mechanicznych otrzymanych spieków. Analiza literatury wskazuje, że z punktu widzenia poprawy odporności na kruche pękanie kompozytu NiAl- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bez dodatku Re) optymalny udział fazy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powinien być rzędu 10% obj. [34]. Według autorów pracy [34] dla materiału NiAl  $10\text{Al}_2\text{O}_3$  uzyskano  $K_{IC} = 16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Bazując na własnym doświadczeniu i testach wstępnych, oprócz 10% obj. dodatku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do układu NiAl-Re, wykonano serię procesów spiekania przy zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od 0,5 do 2% obj. W końcowej fazie wykonano także próby z zastosowaniem nanometrycznego proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Należy jednak zaznaczyć, że nie doprowadziło to do poprawy badanych właściwości z powodu pojawienia się aglomeratów  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w mikrostrukturze materiału. Wstępny pomiar właściwości mechanicznych spieków z dodatkiem nanometrycznej ceramiki (Tab. 8) wykazał, że odbiegają one znacznie od wartości uzyskanych dla pozostałych materiałów NiAl-Re- $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonych w ramach pracy doktorskiej. Dlatego też zdecydowano się nie kontynuować prac technologicznych z wykorzystaniem nanometrycznego proszku tlenku glinu.

Z uwagi na istotne znaczenie mielenia proszków dla właściwości końcowego spieku, zastosowano kilka modyfikacji samego procesu mielenia. Między innymi zastosowano różne czasy mielenia proszków wyjściowych. Badania przeprowadzone w ramach projektu ReSFra (proj. NCN UMO-2014/15/B/ST8/04314) wykazały, że zastosowanie proszku NiAl o mniejszej wielkości cząstek (redukcja z 45  $\mu\text{m}$  do 5  $\mu\text{m}$  po 8h mielenia) prowadzi do ok. 25% wzrostu odporności na kruche pękanie. Redukcja wielkości ziarna nie jest jedynym czynnikiem odpowiadającym za wzrost  $K_{IC}$ . Na podstawie analizy doniesień literaturowych i badań własnych stwierdzono, że mielenie NiAl w powietrzu prowadzi do powstania *in-situ* tlenku glinu, co może stanowić jeden z mechanizmów umocnienia materiału, tzw. ODS (*oxide dispersion strengthening*) [25]. Aby potwierdzić lub wykluczyć występowanie powyższego mechanizmu, zastosowano warunki ochronne podczas mielenia. Ograniczenie kontaktu proszku NiAl z powietrzem zostało zrealizowane przez zastosowanie medium ciekłego – heptanu oraz specjalnej pokrywy do komory mielącej, umożliwiającej napełnienie komory gazem obojętnym (argonem). Wyniki tych badań zostaną przedstawione w rozdziale 4.2.1.

#### 4.1.1. Mielenie proszków

Mielenie proszków przeprowadzono w młynku planetarnym Fritsch Pulverisette 5. Objętość komór wykonanych z węgla wolframu wynosiła 0,25 dm<sup>3</sup>, a średnica kulek (mielników) wykonanych również z WC wynosiła 3 mm. Przed przystąpieniem do wytworzenia materiału wykonano optymalizację procesu mielenia czystego NiAl, tj. dobranie odpowiednich parametrów procesu. Dla czystego NiAl zastosowano czasy mielenia od 1 do 8h przy użyciu różnych wielkości mielników (3 i 10 mm). Prędkość obrotowa wynosiła 200 obr./min. Na podstawie prób stwierdzono, że niższe prędkości obrotowe (tj. ok. 100 obr./min) prowadzą głównie do mieszania materiału, a nie do jego rozdrobnienia, stąd nie podjęto prób mielenia z zastosowaniem niższych prędkości.

Po weryfikacji rozkładu wielkości cząstek za pomocą analizatora Malvern Mastersizer 3000 (Tab. 4) wybrano do dalszych badań mielniki o średnicy 3 mm, z uwagi na bardziej efektywne rozdrobnienie proszku. Dla wszystkich mieszanin ustalono stosunek masy mielników do proszku wynoszący 5:1. Bazując na wcześniejszych próbach, czysty NiAl był wstępnie mielony bez wprowadzania dodatków przez 4 godziny i 8 godzin (oznaczenie: NiAl

4h oraz NiAl 8h). Natomiast dalsze wydłużenie procesu mielenia prowadziło do zbrylania się proszku podczas mielenia. Efekt ten nie występował po wprowadzeniu dodatku renu, bądź renu i ceramiki.

**Tabela 4.** Zestawienie wyników pomiarów wielkości cząstek proszku NiAl w trakcie mielenia z zastosowaniem różnych wielkości kul mielących.

Czas mielenia	Komora A: NiAl – kule 3 mm			Komora B: NiAl – kule 10 mm		
	Dv <sub>10</sub>	Dv <sub>50</sub>	Dv <sub>90</sub>	Dv <sub>10</sub>	Dv <sub>50</sub>	Dv <sub>90</sub>
1h	9,78	33,7	79,0	11,7	35,8	83,1
2h	6,51	22,3	45,3	10,1	32,0	74,2
3h	3,90	13,4	24,5	8,45	30,4	69,9
4h	2,23	7,19	16,8	8,67	28,4	64,0
5h	2,21	7,00	16,6	9,10	28,0	60,1
6h	2,20	6,94	15,9	7,21	25,9	55,4
7h	2,20	6,75	15,0	6,62	23,6	54,2
8h	2,18	6,56	14,2	6,00	23,2	51,9

Po wstępnym rodzrobnieniu proszku NiAl, do komory mielącej wprowadzany był dodatek renu lub renu i ceramiki. Z uwagi na duży wpływ procesu mielenia na właściwości spieku wykonano także próbę, w której NiAl został mielony od samego początku z domieszką renu oraz renu i ceramiki (oznaczony dalej jako NiAl 1.5Re 8h oraz NiAl 1.5Re 10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8h). Zabiegi te miały na celu precyzyjne określenie parametrów mielenia, które bezpośrednio wpływają na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne kompozytu. Odmierzone na wadze analitycznej ( $d = 0,001$  g) proszki NiAl, renu oraz tlenku glinu zostały umieszczone w komorach mielących o pojemności 0,25 dm<sup>3</sup>. Podobnie jak w przypadku proszków NiAl-Re, mielnikami były kulki WC o średnicy 3 mm. Wstępnie nie stosowano atmosfery ochronnej.

Proces mielenia określony w tekście jako „mielenie w atmosferze ochronnej” prowadzono zgodnie z poniższymi schematami:

- a) odmierzone naważki proszku/proszków umieszczano wewnątrz komory mielącej razem z mielnikami;

- b) proszki i mielniki zalewano heptanem do ok.  $\frac{1}{2}$  wysokości komory, którą następnie zamykano specjalną pokrywką z wbudowanymi dwoma zaworami Schradera;
- c) po umieszczeniu komory w młynku planetarnym przedmuchiwano ją argonem przez ok. 120 s, po czym przystępowano do mielenia (Rys. 17);
- d) suszenie proszku odbywało się w suszarce próżniowej w temperaturze 50 °C przez 6h .



**Rys. 17.** Komora do mielenia proszków w atmosferze ochronnej. Fotografia przedstawia moment przedmuchiwania argonem wnętrza zamkniętej komory .

#### 4.1.2. Analiza wielkości cząstek

Analiza wielkości cząstek została przeprowadzona przy wykorzystaniu urządzenia Malvern Mastersizer 3000. Wyznaczenie średniej wielkości cząstek na tym urządzeniu opiera się na pomiarze ugięcia wiązki lasera na zawieszynie proszku przepływającej przez celę pomiarową. Dobór parametrów pomiaru polega na takim ustaleniu warunków (prędkości obrotowej mieszadła, mocy sondy ultradźwiękowej oraz medium dyspergującego), aby uzyskać stabilną w czasie zawiesinę, tj. taką, która daje niezmiennie wyniki podczas całego cyklu pomiarowego. Dla badanych proszków, doskonałą stabilność uzyskano stosując wodę, bez dodatku środków powierzchniowo czynnych (nie obserwowano rozdyspergowania bądź aglomeracji proszków podczas pomiaru). W przypadku pomiaru wielkości cząstek czystego proszku renu należało jedynie zastosować maksymalną prędkość obrotową mieszadła (tj. 3500 obr./min.), gdyż przy niższych prędkościach cząstki o dużej średnicy, a tym samym masie, opadały na dno urządzenia.

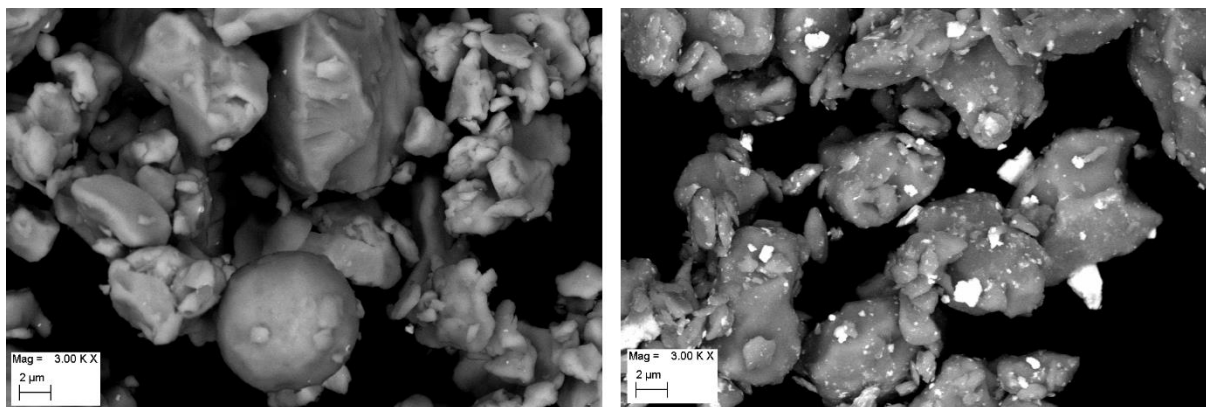


Wyniki pomiarów dla poszczególnych proszków umieszczono w Tabeli 5. Z uwagi na bardzo małe różnice w samym składzie zaproponowanych materiałów (zmiany dodatków ~1% obj.), zaprezentowano jedynie najistotniejsze wyniki. Przykładowo, różnica średnich wielkości cząstek dla zbliżonych składów NiAl 8h 0.7Re i NiAl 8h 1.5Re zawiera się w granicach błędów pomiarowych, więc wskazanie realnych różnic pomiędzy średnimi wielkościami cząstek jest niemożliwe przy zastosowaniu tej techniki pomiarowej.

**Tabela 5.** Wyniki pomiarów wielkości cząstek proszków wyjściowych (1-3) i proszków po procesie mielenia (4-9).

Materiał	Średnia wielkość cząstek		
	Dv10 [ $\mu\text{m}$ ]	Dv50 [ $\mu\text{m}$ ]	Dv90 [ $\mu\text{m}$ ]
1. NiAl (Goodfellow)	11,80	35,80	96,00
2. Ren (Ecoren)	32,30	82,10	206,00
3. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NewMetKoch)	0,54	1,12	2,62
4. NiAl 4h	2,23	7,19	16,80
5. NiAl 8h	2,18	6,56	14,20
6. NiAl 4h (heptan)	1,20	3,46	6,24
7. NiAl 4h 0.7Re	2,07	7,67	17,50
8. NiAl 8h 0.7Re	1,62	5,38	10,90
9. NiAl 8h 0.7Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,65	5,29	10,50

W celu zbadania zachowania się renu podczas procesu mielenia została przeprowadzona analiza mikrostruktury proszku po zakończonym procesie. Na mikrofotografii SEM (Rys. 18b) widać cząstki renu „rozsmarowane” na powierzchni NiAl. Dla porównania, Rys. 18a przedstawia obraz SEM czystego proszku NiAl po 4h mielenia. Opracowując procedurę mielenia proszków przypuszczano, że podczas wysokoenergetycznego procesu mielenia ren może zostać częściowo rozpuszczony w NiAl. Jednak analiza SEM-EDX nie wykazała obecności tego zjawiska.



a)

b)

**Rys. 18.** Obrazy SEM mikrostruktury wybranych proszków po 4h mielenia: a) proszek NiAl 4h bez dodatku Re; b) proszek NiAl 4h 1.8Re. Jasna faza została zidentyfikowana jako ren rozdyspergowany po powierzchni cząstek NiAl, [57].

W sposób syntetyczny, cały program wytwarzania materiałów na bazie NiAl zrealizowany w pracy można ująć w formie powiązanych ze sobą etapów 1-6, a pełną listę wytworzonych materiałów przedstawia Tabela 6:

Etap 1. Wyprodukowanie spieków z materiałów referencyjnych NiAl, NiAl 4h, NiAl 8h.

Etap 2. Wytworzenie materiałów NiAl z dodatkiem renu wynoszącym 0,7; 1,5; 1,8; 3% obj.

Etap 3. Wprowadzenie do NiAl-Re dodatku tlenku glinu w postaci proszku mikrometrycznego (NewMetKoch), a dla wybranych składów również w postaci proszku nanometrycznego;

Etap 4. Zastosowanie dla wybranych składów alternatywnej metody spiekania - SPS (w celach porównawczych)

Etap 5. Zastosowanie środowiska heptanu i atmosfery ochronnej argonu podczas mielenia (w celu ograniczenia powstawania tlenku glinu *in-situ*)

Etap 6. Analiza wpływu momentu wprowadzenia dodatku renu do NiAl. W tym celu w jednym ze składów (NiAl 1.5Re 8h), w odróżnieniu od wszystkich innych materiałów z Tabeli 6, ren został dodany przed rozdrobnieniem proszku NiAl. Całkowity czas mielenia/mieszania NiAl-Re wynosił 8h.

**Tabela 6.** Zestawienie materiałów na bazie NiAl wytworzonych metodą metalurgii proszków. Oznaczenia 4h i 8h odpowiadają czasom mielenia składników. Materiały oznaczone gwiazdką \* wykonano zarówno przy użyciu mikrometrycznego jak i nanometrycznego proszku tlenku glinu. Określenie (heptan) przy niektórych składach oznacza, że proszki były mielone w środowisku ciekłym heptanu, natomiast (SPS) oznacza, że materiał został zagęszczony techniką SPS. Numeracja materiałów z Tabeli 6 jest zachowana w kolejnych tabelach.

Materiał	
1. NiAl	*15. NiAl 8h 1.8Re 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2. NiAl 4h	*16. NiAl 8h 0.7Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3. NiAl 8h	*17. NiAl 8h 1.5Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4. NiAl 8h (heptan)	18. NiAl 8h 1.8Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5. NiAl 4h 0.7Re	19. NiAl 8h 0.7Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SPS)
6. NiAl 4h 1.5Re	20. NiAl 0.7Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8h (heptan)
7. NiAl 4h 1.8Re	21. NiAl 0.7Re 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8h (heptan)
8. NiAl 4h 3Re	22. NiAl 4h 0.7Re 10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9. NiAl 1.5Re 4h (heptan)	23. NiAl 1.5Re 10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8h
10. NiAl 8h 0.7Re	24. NiAl 4h 1.8Re 10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11. NiAl 8h 1.8Re	25. NiAl 4h 3Re 10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12. NiAl 8h 1.8Re (SPS)	26. NiAl 4h 1.5Re 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
13. NiAl 8h 0.7Re 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27. NiAl 1.5Re 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4h (heptan)
14. NiAl 4h 1.5Re 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28. NiAl 1.5Re 8h

### 4.1.3. Metalurgia proszków

#### 4.1.3.1. Prasowanie na gorąco

Spiekanie proszków przeprowadzono pod ciśnieniem w prasie wysokotemperaturowej HP. Na podstawie badań wstępnych oraz wyników uzyskanych w projektach badawczych (ReSFra<sup>1</sup> oraz MUSINT<sup>2</sup>), tak dobrano warunki procesu spiekania, aby uzyskana gęstość spieku NiAl była zbliżona do zagęszczenia teoretycznego.

<sup>1</sup> ReSFra „Wpływ resztkowych naprężeń cieplnych na proces pęknięcia i wybrane właściwości mechaniczne kompozytów metalowo-ceramicznych - badania doświadczalne i modelowanie” NCN OPUS 8.

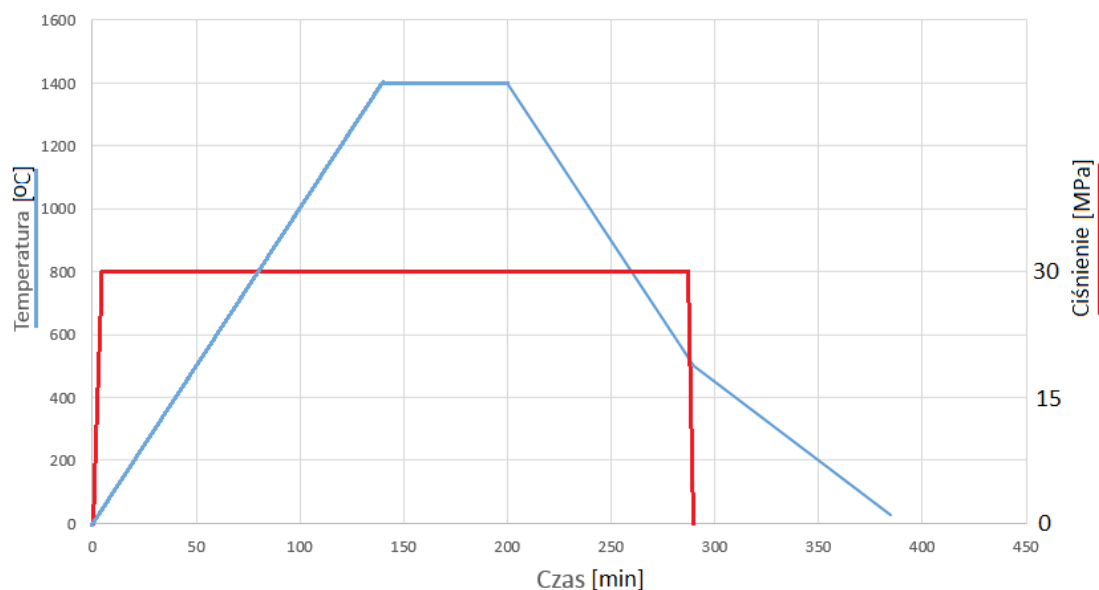
<sup>2</sup> MUSINT “Multiscale numerical modeling of sintering processes” NCN OPUS 6.

Na podstawie analizy stopnia zagęszczenia spieków NiAl otrzymywanych przy różnych wartościach parametrów procesu spiekania, określono optymalne warunki procesu, a mianowicie:

- temperatura spiekania 1400 °C;
- ciśnienie 30 MPa;
- atmosfera ochronna - argon;
- prędkość grzania 10 °C/min;
- prędkość chłodzenia (do 500 °C) 10 °C/min, poniżej 500 °C chłodzenie swobodne pieca (początkowo 20 °C /min, poniżej 200 °C < 5 °C /min);
- średnica formy grafitowej 50 mm.

Temperatura procesu była kontrolowana do ok. 1200 °C przez termoparę typu K, natomiast od ok. 1000 °C do 1400 °C pomiar temperatury był kontrolowany przez pirometr. Prędkość grzania oraz chłodzenia wynikała głównie z przepisów bezpieczeństwa podanych przez producenta prasy HP, co pozwoliło ograniczyć uszkodzenia elementów grzejnych z powodu gradientów temperatur mogących powstać wewnątrz komory grzewczej. Dodatkowo, umiarkowana prędkość nagrzewania formy prowadziła do jednorodnego rozkładu temperatur, co miało bezpośredni wpływ na strukturę otrzymywanych materiałów.

Charakterystykę procesu spiekania przedstawia poniższy wykres (Rys. 19).



**Rys. 19.** Przebieg procesu grzania-chłodzenia oraz zmiany ciśnienia w czasie.

Dla ochrony stempli grafitowych podczas procesu spiekania stosowano przekładki z folii grafitowej. Ponadto stemple były każdorazowo pokrywane azotkiem boru poprzez natrysk sprayem (ESK BN Ekamold®).

#### 4.1.3.2. Technika spiekania aktywowanego polem elektrycznym (SPS)

Jak wspomniano w rozdziale 3.1, parametry procesu SPS były zbliżone do procesu HP, jednak z uwagi na możliwości urządzenia, przyłożone ciśnienie w SPS zostało zredukowane do 20 MPa, natomiast czas wygrzewania wynosił 30 minut. Główną zaletą tej techniki jest szybkość procesu grzania, przekraczająca 100 °C/min., co zwykle zapobiega rozrostowi ziaren podczas spiekania. Próbkę wykonaną za pomocą techniki SPS uzyskały gęstość względną powyżej 99%.

#### 4.1.4. Pomiar gęstości wytworzonych materiałów

Pomiar gęstości został przeprowadzony wykorzystując klasyczną metodę Archimedesesa. Dla materiałów wyjściowych przyjęto następujące wartości gęstości teoretycznych: NiAl – 5,913 g/cm<sup>3</sup> [140], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,97 g/cm<sup>3</sup> [141], Re – 21,02 g/cm<sup>3</sup> [142]. Na tej podstawie wyliczono gęstość teoretyczną poszczególnych spieków, a wyniki przedstawiono w Tabeli 7. Uzyskane wyniki gęstości w większości przypadków przekraczały 99% gęstości teoretycznej, co oznacza, że wytworzone materiały były bardzo dobrze zagęszczone. Warto przy tym zwrócić uwagę, iż podczas mielenia NiAl w atmosferze powietrza powstała niewielka ilość tlenku glinu (lub był on obecny w proszku NiAl otrzymanym od producenta). Zawartość powstałego *in-situ* tlenku glinu została z pewnym przybliżeniem określona jako 0,5-1 % obj. (poprzez analizę mikrostruktury oraz wyników właściwości mechanicznych w rozdziale 4.2.). Biorąc pod uwagę różnicę w gęstościach (tlenek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest ok. 30% lżejszy od NiAl), wyniki gęstości względnej mogą być niedoszacowane o ok. 0,35% z uwagi na obecność Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jednak poprawka ta, której uwzględnienie oznaczałoby, że wytworzone materiały kompozytowe mają gęstość bliską wartości teoretycznej, jest na granicy błędu pomiarowego wagi analitycznej i w dalszej interpretacji wyników wpływ dodatku powstałego *in-situ* tlenku glinu na gęstość zostanie pominięty.

**Tabela 7.** Wyniki pomiarów gęstości wytworzonych materiałów.

Materiał	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Gęstość teoretyczna [g/cm <sup>3</sup> ]	Gęstość względna [%]
1. NiAl	5,896	5,913	99,71
2. NiAl 4h	5,886	5,913	99,54
3. NiAl 8h	5,889	5,913	99,59
4. NiAl 4h (heptan)	5,860	5,913	99,10
5. NiAl 4h 0.7Re	5,952	6,020	98,87
6. NiAl 4h 1.5Re	6,111	6,143	99,48
7. NiAl 4h 1.8Re	6,140	6,189	99,21
8. NiAl 4h 3Re	6,331	6,372	99,36
9. NiAl 1.5Re 4h (heptan)	6,124	6,143	99,69
10. NiAl 8h 0.7Re	5,969	6,020	99,15
11. NiAl 8h 1.5Re	6,126	6,189	98,98
12. NiAl 8h 1.5Re (SPS)	6,144	6,189	99,27
13. NiAl 8h 0.7 Re 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,985	6,000	99,75
14. NiAl 8h 1.5 Re 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,102	6,100	98,56
15. NiAl 8h 1.8 Re 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,124	6,167	99,30
16. NiAl 8h 0.7Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,002	6,010	99,87
17. NiAl 8h 1.5Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,124	6,132	99,86
18. NiAl 8h 1.8Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,130	6,178	99,22
19. 18. NiAl 8h 0.7Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SPS)	5,988	6,010	99,63
20. NiAl 0.7Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8h (heptan)	5,981	6,010	99,52
21. NiAl 0.7Re 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8h (heptan)	5,990	6,000	99,83
22. NiAl 4h 0.7Re 10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,798	5,815	99,71
23. NiAl 1.5Re 10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8h	5,855	5,926	98,80
24. NiAl 4h 1.8 Re 10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,945	5,967	99,63
25. NiAl 4h 3Re 10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,083	6,100	99,72
26. NiAl 4h 1.5Re 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,085	6,121	99,41
27. NiAl 1.5Re 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4h (heptan)	6,053	6,143	98,53
28. NiAl 1.5Re 8h	6,125	6,143	99,70

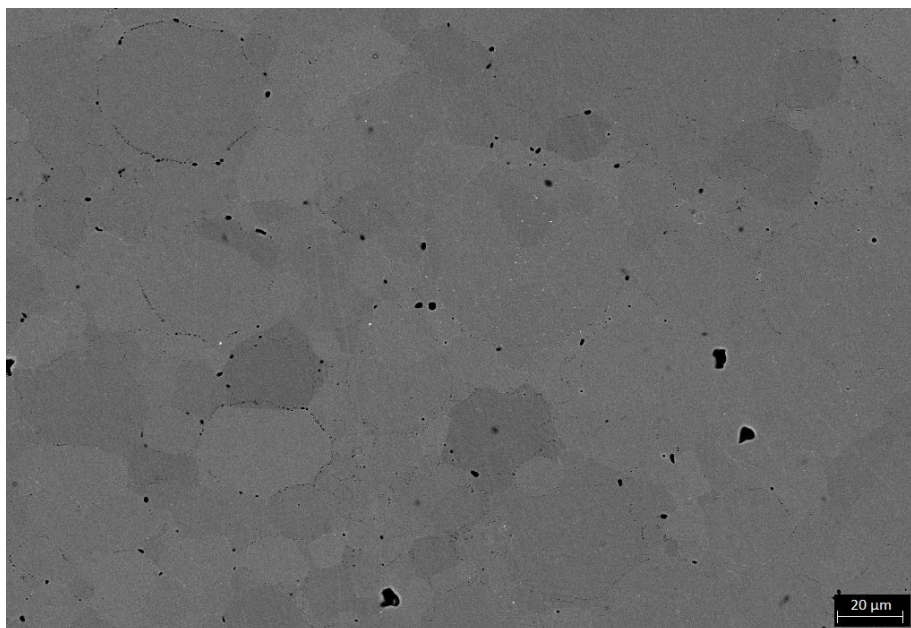
## 4.2. Analiza mikrostruktury i składu chemicznego

W celu przeprowadzenia analizy mikrostruktury wykonano zgłady metalograficzne wytworzonych spieków. Do uzyskania wysokiej jakości powierzchni wymaganej w mikroskopii elektronowej zastosowano wstępne wyrównanie powierzchni papierem ściernym o gradacji do 1200, a następnie sukno polerskie wraz z zawiesiną diamentową o wielkości cząstek 9, 3 i 1  $\mu\text{m}$ . Wykonanie analizy mikrostruktury miało na celu poznanie morfologii materiałów wytworzonych na drodze spiekania pod ciśnieniem: czystego NiAl, serii materiałów NiAl-Re o różnej zawartości renu oraz w dalszym etapie - kompozytów na osnowie NiAl-Re z dodatkiem fazy ceramicznej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dokładna analiza składu chemicznego poprzez zastosowanie spektroskopii WDS oraz mikroskopii transmisyjnej miała na celu określenie stopnia rozpuszczenia renu w NiAl, gdyż zgodnie z diagramem fazowym [125], rozpuszczalność w temperaturze procesu powinna wynosić ok. 0,3 - 0,4% at. Re.

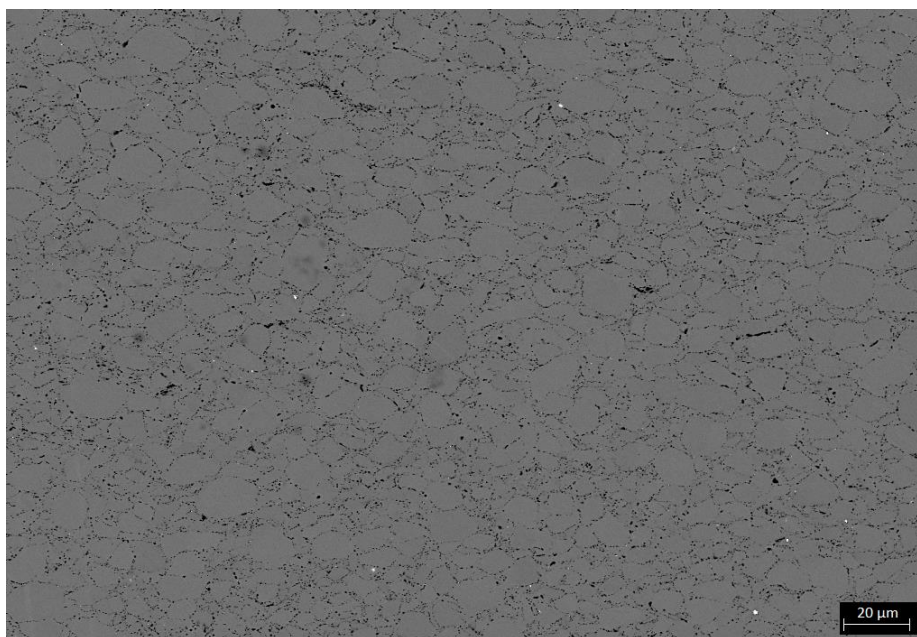
### 4.2.1. Wyniki analizy SEM

Do analizy struktury za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) materiałów powstałych w pierwszym etapie badań został wybrany materiał referencyjny NiAl (czysty niemielony) oraz NiAl po 8h mielenia (NiAl 8h).

Przykładowe zdjęcia SEM mikrostruktury materiałów NiAl oraz NiAl 8h przedstawione są na Rys. 20 i 21. Pierwszym istotnym wynikiem analizy mikrostruktury jest zaobserwowanie obecności dodatkowej fazy na granicach ziaren NiAl. Szare ziarna NiAl są „otoczone” bardzo drobnymi ziarnami ( $< 1\mu\text{m}$ ) o ciemniejszym odcieniu szarości. W wyniku analizy składu chemicznego ziarna te zostały zidentyfikowane jako  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Jednym z powodów powstania tlenku glinu było zastosowanie atmosfery powietrza podczas mielenia w młynku planetarnym. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, powstawanie tlenku glinu podczas mielenia NiAl może pozytywnie wpływać na właściwości mechaniczne. Przykładowo, w pracy [25] wykazano, że ceramika powstała *in-situ* podczas mielenia stanowi jeden ze znanych mechanizmów umocnienia NiAl, tzw. ODS (ang. *oxide dispersion strengthening*). Obecność tlenku glinu w spieku NiAl może być także związana z zanieczyszczeniami samego proszku NiAl.



**Rys. 20.** Mikrostruktura (SEM) czystego NiAl (niemielony), [143].



**Rys. 21.** Mikrostruktura (SEM) materiału NiAl 8h, [143].

Zdjęcie SEM materiału NiAl 8h (Rys. 21) przedstawia bardziej drobnoziarnistą mikrostrukturę w stosunku do materiału NiAl (Rys. 20).

Na Rys. 22 przedstawiono mikrostrukturę spieku NiAl 4h (heptan), w przypadku którego mielenie zostało przeprowadzone z zastosowaniem ciepłego środowiska (heptanu) w celu

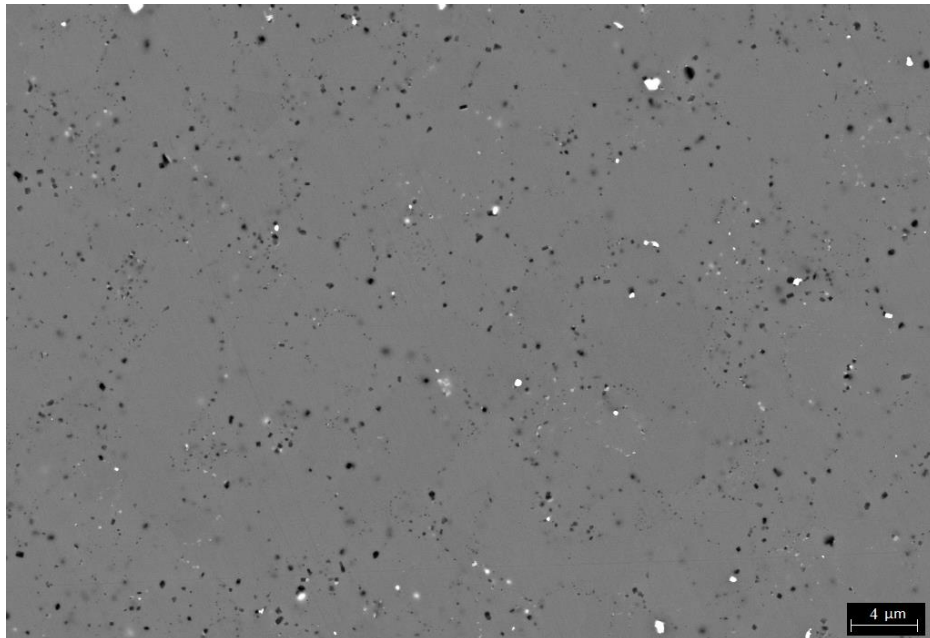


ograniczenia powstania *in-situ* tlenku glinu. Co istotne, zastosowanie warunków ochronnych nie wyeliminowało całkowicie tlenku glinu na granicach ziaren. Może to być związane z kilkoma czynnikami. Po pierwsze, proszek NiAl mógł być w niewielkim stopniu zanieczyszczony tlenkiem glinu, bądź z uwagi na warunki przechowywania proszku na jego powierzchni pozostał związany tlen z powietrza. Należy mieć także na uwadze bardziej prozaiczny powód, mianowicie możliwą nieszczelność komory mielącej lub to, że proszek nie został umieszczony w komorze w warunkach beztlenowych (ang. *glove-box*).

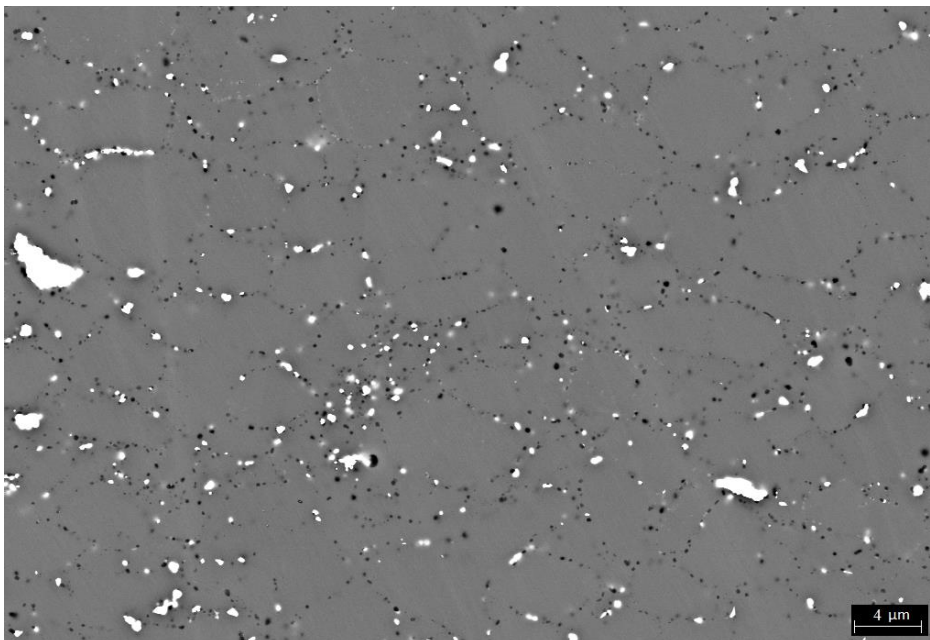
Zgodnie z wynikami uzyskanymi podczas analizy wielkości cząstek samego proszku, wielkość ziaren w spiekach bazujących na proszkach mielonych w heptanie jest znacznie mniejsza w porównaniu z materiałami otrzymanymi poprzez mielenie proszków w atmosferze powietrza. Należy także zaznaczyć, że nie wszystkie „ciemne ziarna” na granicach NiAl zostały zidentyfikowane jako tlenek glinu. Część z nich powinny stanowić pory, których udział w materiale oszacowano na podstawie pomiarów gęstości na ok. 0,9 % (gęstość względna NiAl 4h (heptan) = 99,10 %), albo zanieczyszczenia pochodzące z proszku NiAl.

Interesujący efekt zaobserwowano po zastosowaniu atmosfery ochronnej podczas procesu mielenia. Na zdjęciu SEM (Rys. 22) materiału NiAl 4h (heptan) widoczne wtrącenia (jasne ziarna na granicach NiAl) zostały zidentyfikowane jako węgiel wolframu. Jest to bezpośrednio związane z wycieraniem się kulek mielących oraz powłoki samej komory podczas mielenia. W przypadku czystego NiAl 8h mielonego w powietrzu (Rys. 21) ilość węgla była mniejsza i obserwowana jedynie lokalnie. Warto dodać, że dla czystego NiAl mielonego bez zastosowania heptanu, i w heptanie, obecność węgla wolframu została również wykryta poprzez dyfrakcję rentgenowską. Natomiast dla pozostałych składów (z dodatkiem renu i ceramiki) obecności WC nie stwierdzono (por. rozdział 4.2.3. *Dyfrakcja rentgenowska*). Powyższy efekt można powiązać ze zwiększoną efektywnością procesu mielenia w medium ciekłym, wynikającą ze statystycznie częstszych kontaktów kula-proszek-komora (w trakcie ruchu obrotowego młynka nie występuje unoszenie się lżejszych cząstek, stąd redukcja wielkości cząstek jest większa). Prowadzi to także bezpośrednio do intensywniejszego zużycia węgla wolframu niż podczas klasycznego mielenia w powietrzu. Natomiast wprowadzenie dodatku renu podczas mielenia w heptanie powoduje, iż zanieczyszczenie węglikiem maleje (bądź jest poniżej możliwości detekcji zastosowanych technik analitycznych). Rys. 23 przedstawia mikrostrukturę spieku NiAl 1.5Re 4h (heptan). Analiza chemiczna tego materiału

nie wykazała obecności węgla wolframu w formie ziaren. W tym układzie jasne ziarna są identyfikowane jako ziarna renu. Obserwacje te pozwalają na postawienie hipotezy, że dodatek renu podczas procesu mielenia NiAl może działać jako środek smarny, zmniejszający tarcie.

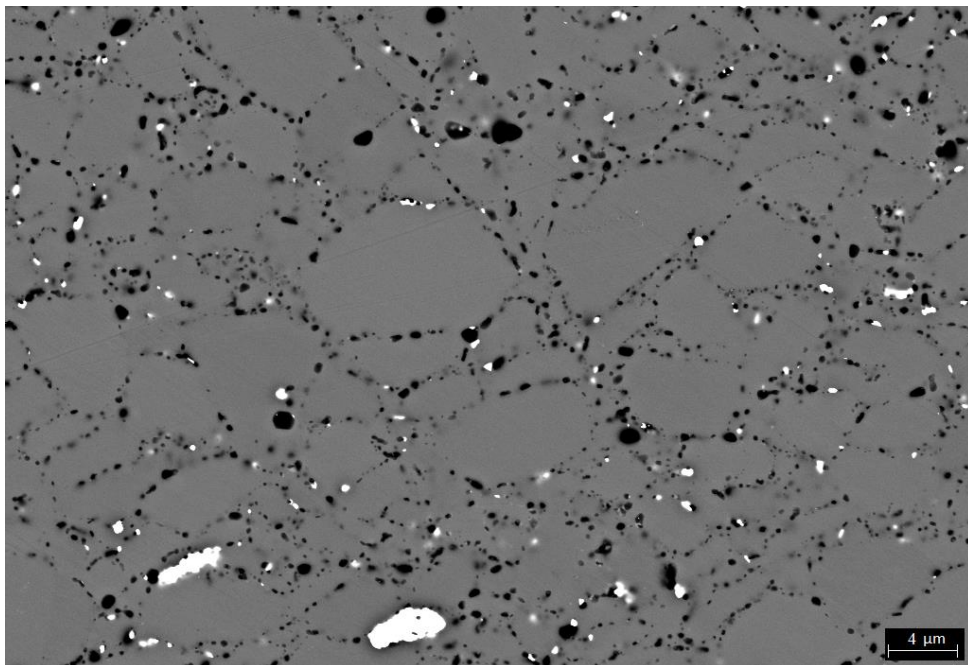


**Rys. 22.** Mikrostruktura (SEM) materiału NiAl 4h (heptan), [143].



**Rys. 23.** Mikrostruktura (SEM) materiału NiAl 1.5Re 4h (heptan), [143].

Mikrostruktura materiału NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (jest to materiał charakteryzujący się najlepszymi właściwościami mechanicznymi - por. rozdział 4.3. *Badanie właściwości mechanicznych wytworzonych materiałów*) została przedstawiona na Rys. 24. Można dostrzec różnice pomiędzy wprowadzoną ceramiką (ziarna ~1 μm) oraz ceramiką powstałą *in-situ* (nanometryczne wtrącenia na granicach ziaren NiAl). Zarówno w przypadku NiAl 1.5Re 4h (heptan) (Rys.23), jak i NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rys. 24) ren rozproszony jest równomiernie po granicach ziaren NiAl; w obu przypadkach obecne są losowo rozmieszczone większe ziarna renu (>2 μm). Znacząca jest natomiast różnica pomiędzy ilością oraz wielkością wtrąceń tlenku glinu na granicach ziaren.

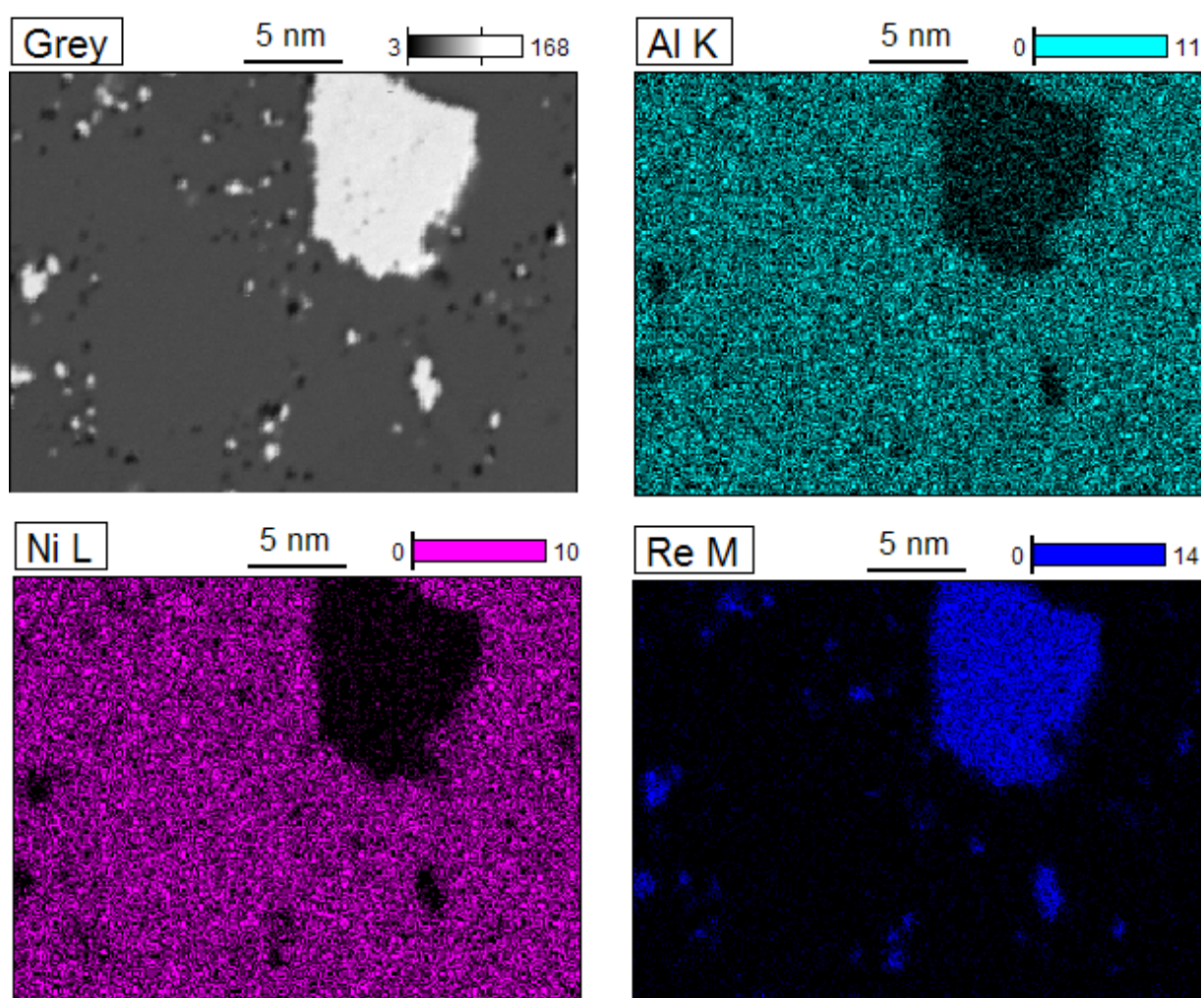


**Rys. 24.** Mikrostruktura (SEM) materiału NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [143].

#### 4.2.1.1. Analiza składu chemicznego EDS oraz WDS

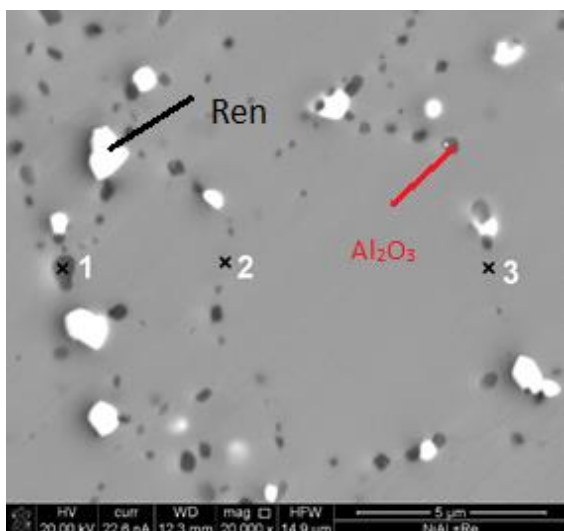
Dokładna analiza składu chemicznego przez zastosowanie detektorów WDS i EDS miała przede wszystkim na celu zidentyfikowanie obecności renu rozpuszczonego w ziarnach NiAl oraz innych nowopowstałych faz. Analiza składu chemicznego potwierdziła brak innych pierwiastków niż te, których obecność wynikała ze składu proszków wyjściowych. Jedynym niezamierzonym dodatkiem był wspomniany wcześniej węgiel wolframu, obserwowany w

próbkach bez dodatku renu jako drobne wydzielenia na granicach międzyziarnowych. Należy zauważyć, że przy zastosowaniu zaproponowanej technologii produkcji nie da się wyeliminować jego obecności. Teoretycznie można zmienić kulki mielące z WC na  $Al_2O_3$ , jednak z racji znacznie niższej masy nie będą one generować tak efektywnych warunków mielenia jak kulki z WC. Naturalnie, zaobserwowano także tlen, jako składową tlenku glinu powstałego podczas mielenia w powietrzu. Wyniki analizy z zastosowaniem detektora EDS zostały przedstawione na Rys. 25.



**Rys. 25.** Analiza EDS spieku NiAl 4h 1.8Re.

Dokładniejsza analiza za pomocą detektora WDS miała na celu określenie składu chemicznego na granicach ziaren. Na Rys. 26. przedstawiono wynik analizy WDS.



% at.	Punkt 1	Punkt 2	Punkt 3
O K	39,27	0,15	2,09
AlK	35,02	52,10	53,13
ReM	0,41	0	0,25
NiK	25,3	47,75	44,53
Razem	100	100	100

**Rys. 26.** Wyniki analizy z zastosowaniem detektora WDS dla materiału NiAl 4h 1.8Re, [57].

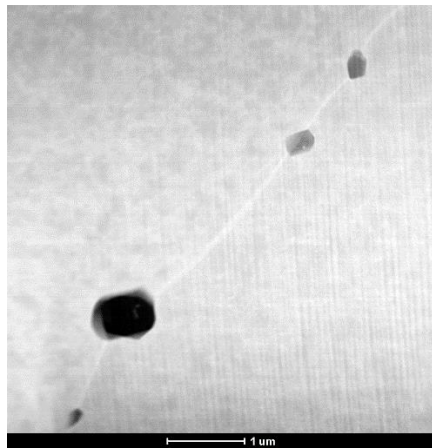
Zastosowanie detektorów EDS jak i WDS nie pozwoliło jednoznacznie potwierdzić obecności atomów renu w strukturze NiAl. Opierając się na diagramie dwufazowym NiAl-Re [125], przez prostą interpolację rozpuszczalności renu w NiAl w temperaturze spiekania, jego rozpuszczalność powinna wahać się w granicach 0,4-0,5 % obj. Analizując wyniki należy uwzględnić fakt, iż „punkt” pomiarowy podczas analizy WDS stanowi w rzeczywistości pewna objętość materiału o głębokości kilku mikronów. Stąd informacja o składzie chemicznym pochodzi z pewnego skończonego obszaru pod punktem pomiarowym. Na podstawie przeprowadzonych badań, trudno jest jednoznacznie określić poziom rozpuszczenia renu w NiAl. Jest to bezpośrednio związane z ograniczoną czułością zastosowanych metod analitycznych.

#### 4.2.2. Wyniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM)

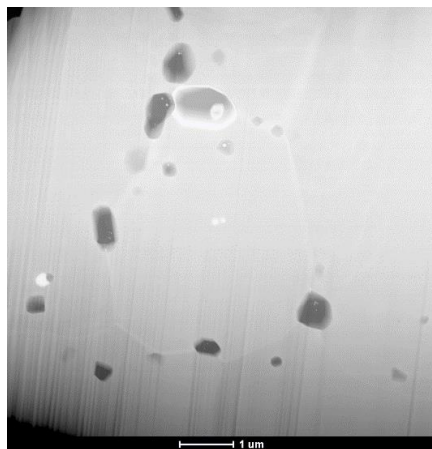
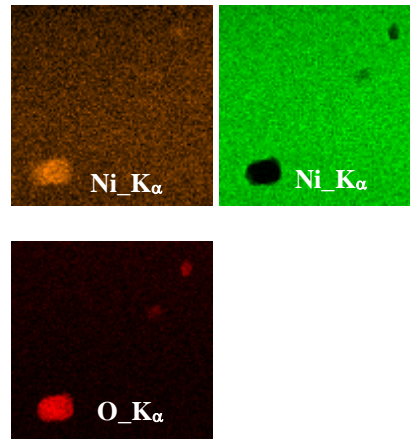
Badania TEM zostały przeprowadzone dla próbek NiAl 4h oraz NiAl 4h 1.8Re (Rys. 27). Folie zostały wycięte za pomocą skupionej wiązki jonów (ang. *Focused Ion Beam*, FIB) i umieszczone w komorze obserwacyjnej mikroskopu transmisyjnego. Poza zobrazowaniem mikrostruktury wykonano analizę składu chemicznego. Analiza składu chemicznego podczas badań TEM przyniosła analogiczne wnioski do tych uzyskanych przy pomocy mikroskopii skaningowej



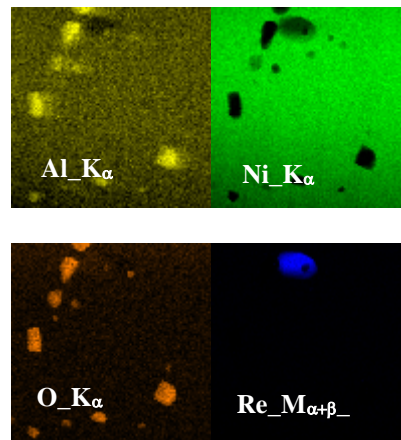
(SEM). Pomimo znacznie wyższej rozdzielczości TEM, nie udało się przy pomocy tej metody zidentyfikować renu rozpuszczonego w ziarnach NiAl. Natomiast potwierdziła się wcześniejsza obserwacja z analizy SEM mówiąca o tym, że wtrącenia  $\text{Al}_2\text{O}_3$  są rozmieszczone losowo, zarówno na granicach ziaren NiAl jak i Re (Rys. 27b).



a) NiAl 4h

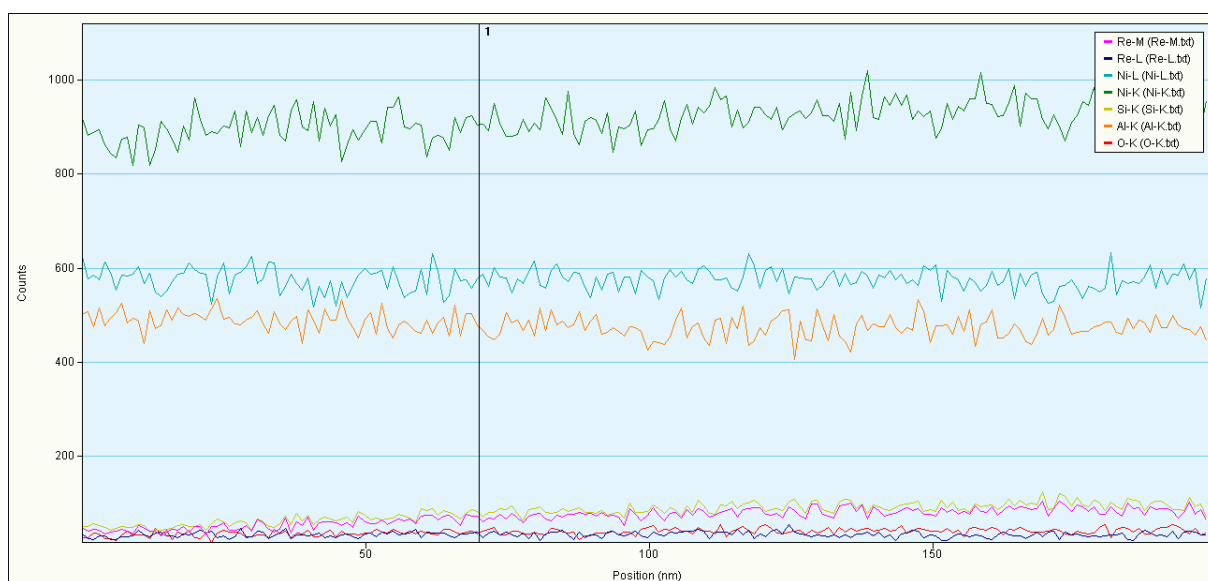
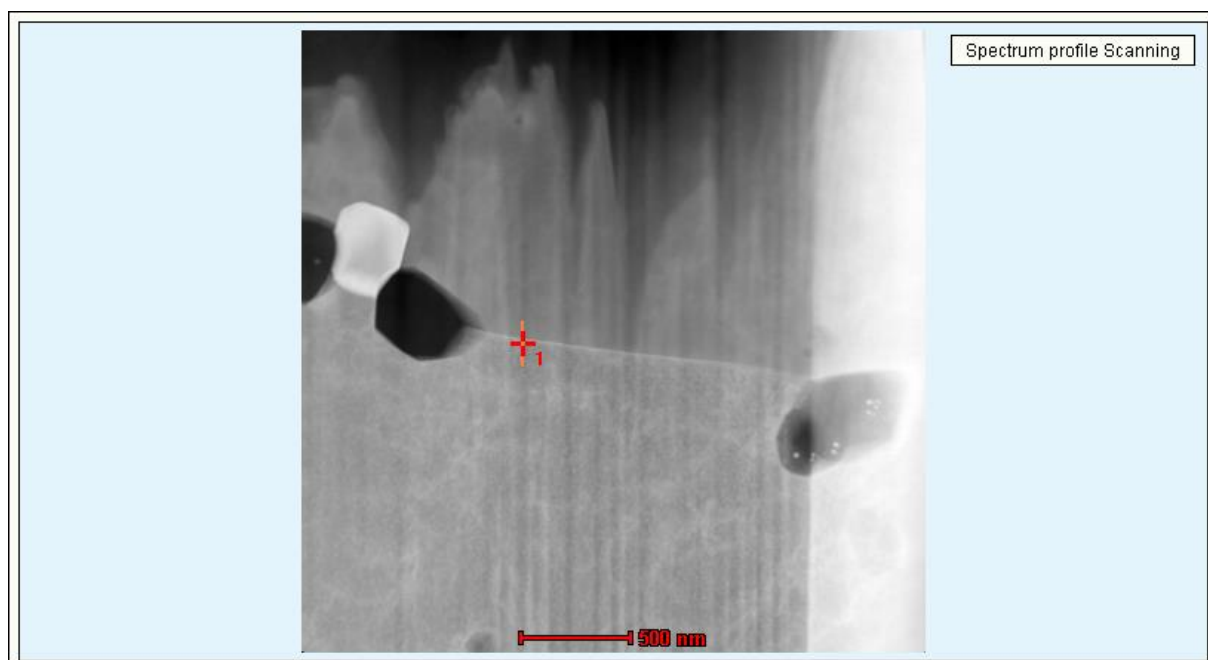


b) NiAl 4h 1.8Re



**Rys. 27.** Obrazy struktury materiałów wykonane za pomocą TEM: a) NiAl 4h, b) NiAl 4h 1.8Re, [57].

Wykonano również dokładne spektrum rozkładu pierwiastków (Rys. 28) na granicy między ziarnami NiAl. Analiza nie wykazała obecności zanieczyszczeń, nie stwierdzono również obecności renu w ziarnie NiAl. Można przyjąć, iż granice międzyziarnowe są czyste i pozbawione innych zanieczyszczeń.



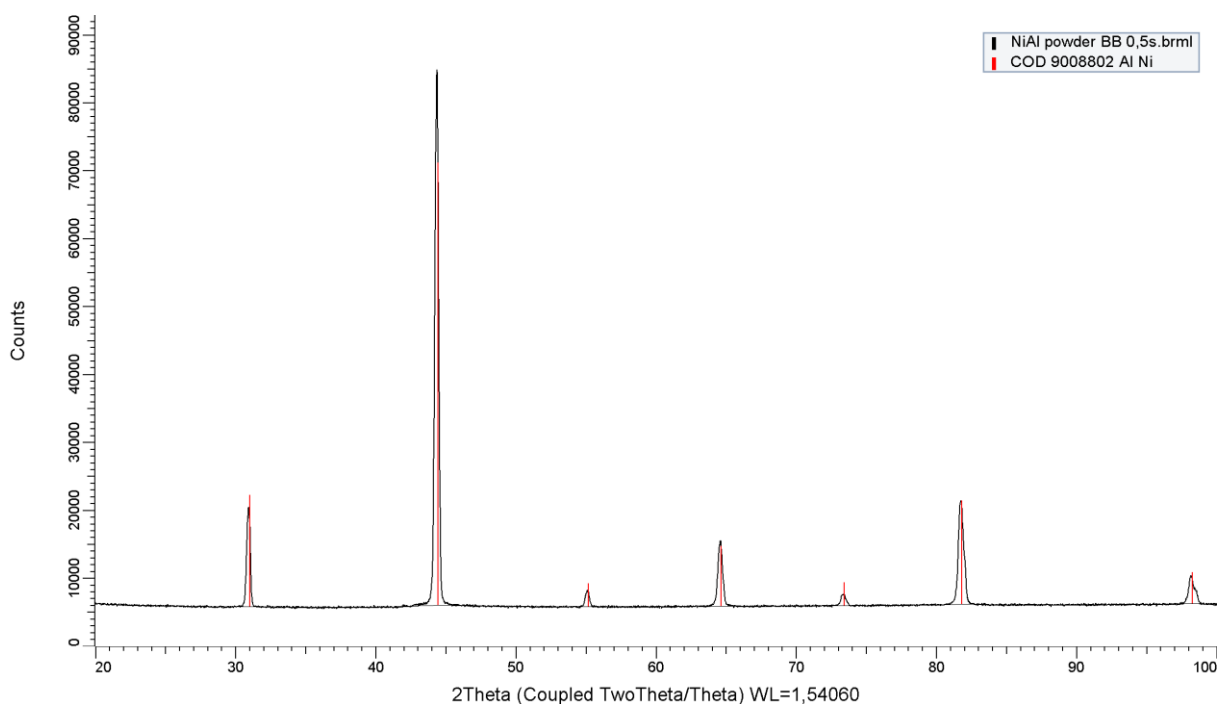
**Rys. 28.** Spektrum rozkładu pierwiastków na granicy między ziarnami NiAl (TEM).

Interpretując schemat zachowania się renu w układzie NiAl-Re, należy mieć na uwadze, że rozpuszczanie renu podczas procesu spiekania zachodzi zgodnie z diagramem dwufazowym NiAl-Re. Otrzymana mikrostruktura (Rys. 23, 24, 26), w której ren jest równomiernie rozmieszczony po granicach ziaren NiAl, może wynikać z dwóch powodów: (i) część ziaren renu jest pozostałością po procesie mielenia (duże ziarna  $>2\ \mu\text{m}$ ), która nie uległa rozpuszczeniu podczas spiekania, (ii) pozostała część jest efektem wytrącania się

rozpuszczonego renu w formie drobnych dyspersji na granicach ziaren podczas chłodzenia układu.

### 4.2.3. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Czystość wyjściowego materiału NiAl ma istotny wpływ na przebieg procesu oraz na właściwości końcowego spieku, dlatego proszek NiAl w stanie otrzymanym od producenta został poddany analizie rentgenowskiej. Analiza widma promieniowania rentgenowskiego wykonana na dyfraktometrze Bruker D8 nie wykazała obecności innych faz, poza NiAl (Rys. 29).

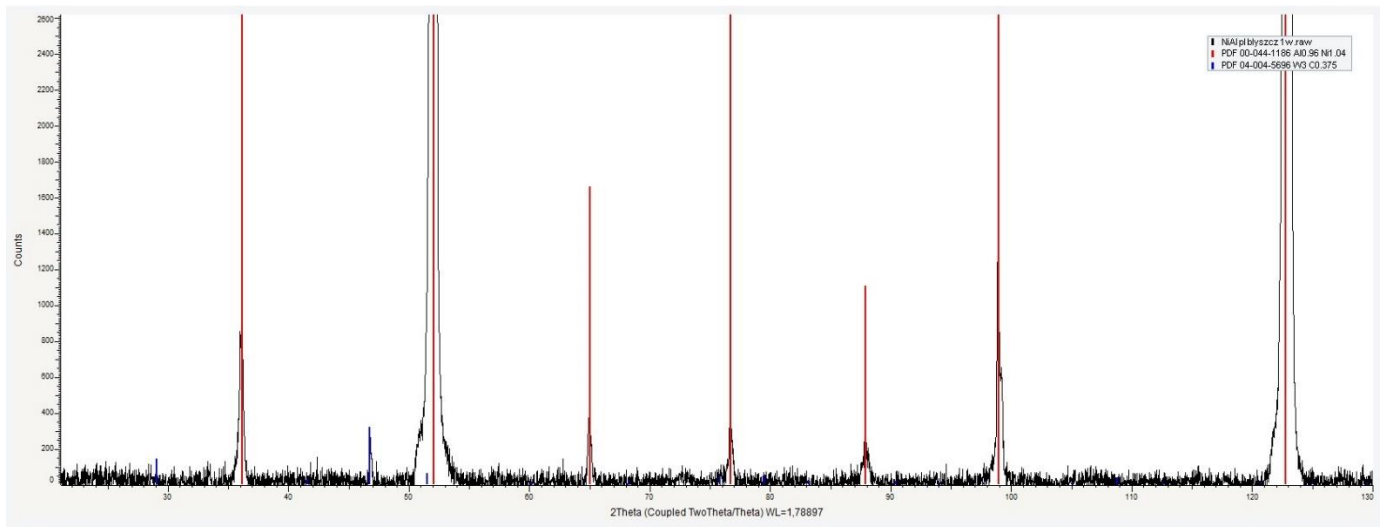


**Rys. 29.** Dyfraktogram wyjściowego proszku NiAl.

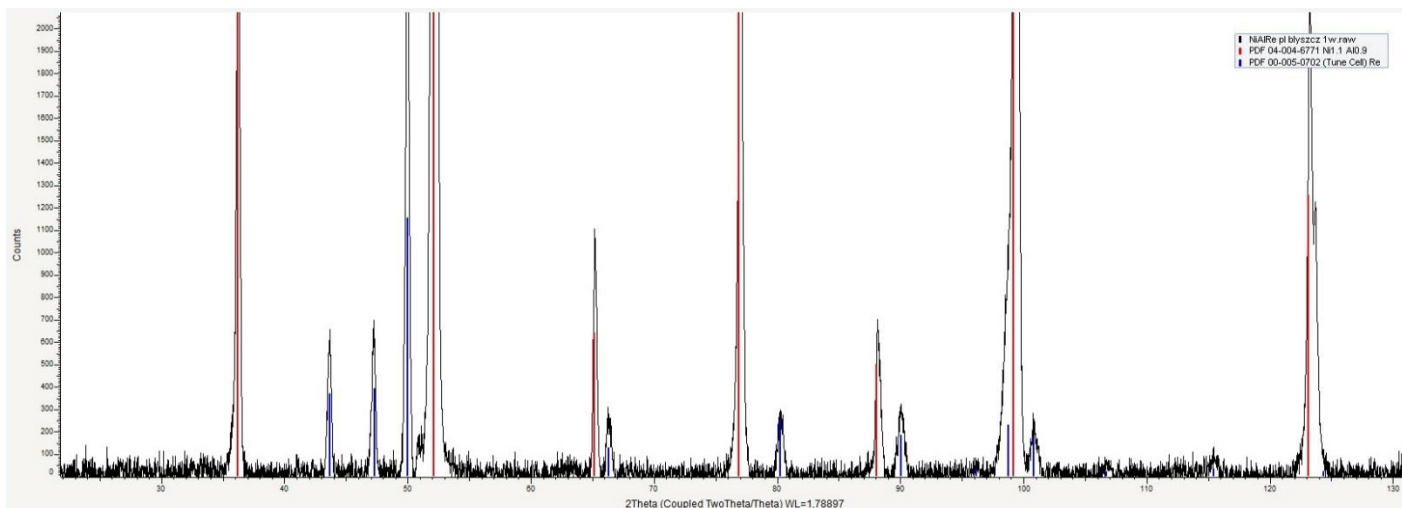
Zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) miało na celu, w głównej mierze, identyfikację faz powstałych w procesie utleniania w piecu rurowym (por. rozdział 4.4. *Odporność na utlenianie*). Badanie NiAl 4h przed utlenianiem wykazało obecność Ni<sub>1.04</sub>Al<sub>0.96</sub> (JCPDS-PDF 00-044-1186). Ponadto, wykryto śladową ilość węgla wolframu W<sub>3</sub>C<sub>0.375</sub> (JCPDS-PDF 04-004-5696), która jest wynikiem wycierania się kul mielących podczas mielenia w młynku planetarnym (Rys. 30).



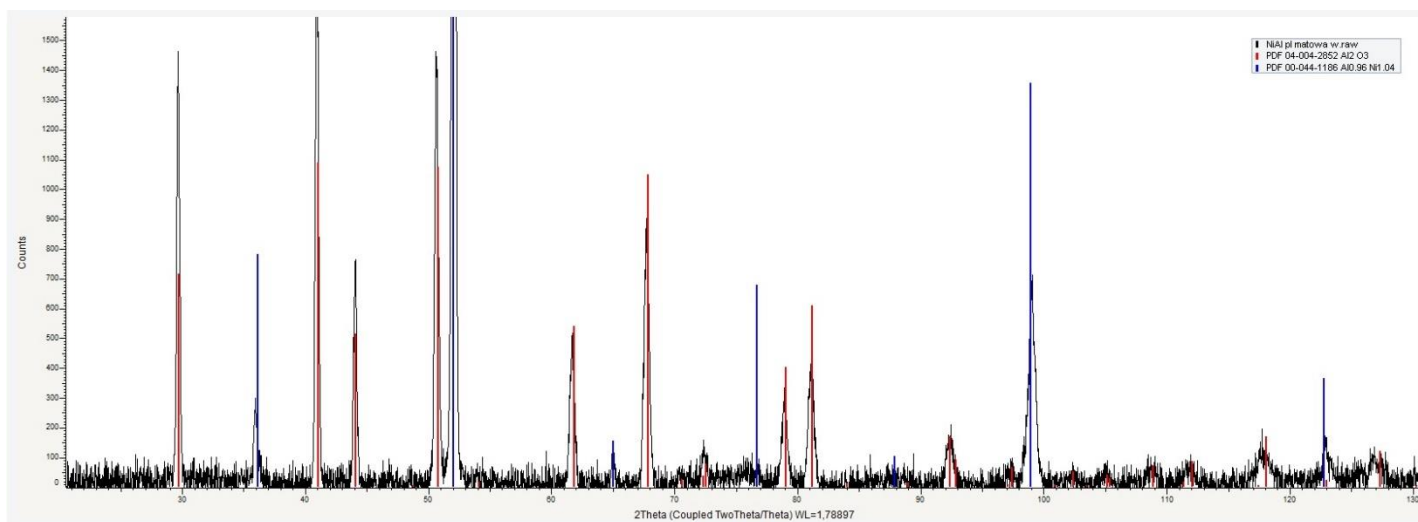
Analogiczna analiza została wykonana dla próbki NiAl 4h 1.8Re, gdzie wykryte zostały piki dla Ni<sub>1.1</sub>Al<sub>0.9</sub> (JCPDS-PDF 04-004-6771) oraz Re (JCPDS-PDF 00-005-0702) (Rys. 31). Po utlenianiu, zarówno dla NiAl 4h jak i NiAl 4h 1.8Re, wykryto dodatkowy pik odpowiadający Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS-PDF 00-046-1212). Dyfrakcja rentgenowska dobrze oddaje proces zubożenia podłoża NiAl podczas procesu utleniania. Przed procesem utleniania stosunek Ni do Al wynosił 55:45 (Rys. 32), natomiast po procesie utleniania, z powodu tworzenia się tlenku glinu stosunek ten zmienia się na 58:42 (Rys. 33). Mimo śladowej ilości, węgiel wolframu jest widoczny dzięki charakterystycznemu i intensywnemu widmu. Przeprowadzono również analizę materiałów NiAl 4h (heptan) oraz NiAl 1.5Re 4h (heptan). Istotnym wynikiem z tej analizy jest stwierdzenie obecności węgla wolframu w materiale NiAl 4h (heptan), natomiast w NiAl 1.5Re 4h (heptan) widomo charakterystyczne dla WC nie zostało zaobserwowane, co potwierdza tezę, iż ren działa jak środek smarny podczas procesu mielenia.



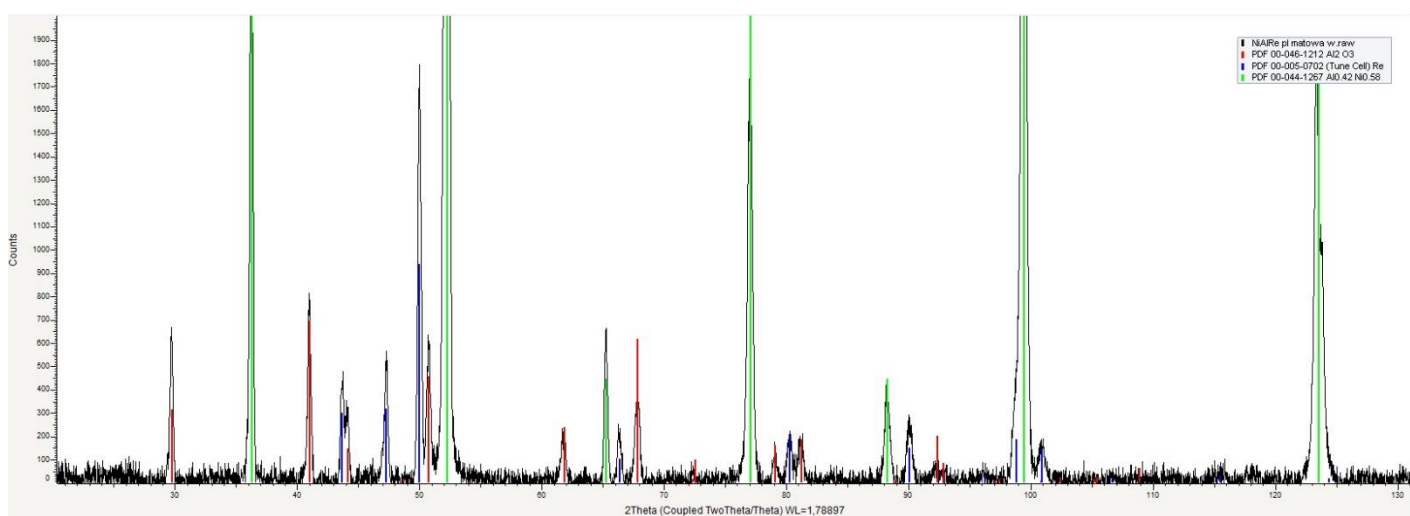
**Rys. 30.** Dyfraktogram dla próbki NiAl4h przed procesem utleniania.



**Rys. 31.** Dyfraktogram dla próbki NiAl 4h 1.8Re przed procesem utleniania.



**Rys. 32.** Dyfraktogram dla próbki NiAl 4h po procesie utleniania.



**Rys. 33.** Dyfraktogram dla próbki NiAl 4h 1.8Re po procesie utleniania.

### 4.3. Badanie właściwości mechanicznych wytworzonych materiałów

W świetle przyjętego celu pracy, kluczowym badaniem materiałów wytworzonych na bazie NiAl było wyznaczenie odporności na kruche pękanie. Wyniki testów pękania były głównym czynnikiem brany pod uwagę przy optymalizacji składu materiału. Przeprowadznie dodatkowych testów mechanicznych, takich jak pomiar wytrzymałości na zginanie, wyznaczenie modułu Younga oraz wytrzymałości na rozciąganie pozwoliło zbadać wpływ wprowadzonych dodatków oraz technologii produkcji na finalne właściwości spieków. Większość badań mechanicznych została wykonana na maszynie wytrzymałościowej Zwick ProLine Z050. Testy rozciągania zostały wykonane na hydraulicznej maszynie wytrzymałościowej MTS 858. Preparatyka próbek do wyznaczenia odporności na kruche pękanie oraz wytrzymałości na zginanie obejmowała następujące czynności:

- spieczone krążki z prasy HP o średnicy 48 mm i grubości ok. 4,5 mm zostały wstępnie oszlifowane na szlifierce Presi Mecatech 334.
- za pomocą elektrodrążarki drutowej Mitsubishi MV1200R zostały wycięte beleczki o wymiarach 25 x 4 x 3 mm<sup>3</sup>, których powierzchnie po cięciu zostały wypolerowane (do wielkości zawiesiny diamentowej 1 μm);
- w próbkach przeznaczonych do pomiarów odporności na kruche pękanie w czteropunktowym zginaniu wykonano jednostronne karby zgodnie z normą ISO 23146 [107], na głębokość od ¼ do 1/3 wysokości próbki. Wstępne nacięcie zostało wykonane za pomocą elektrodrążarki drutowej, natomiast szczyt karbu został wykonany za pomocą nacinarki do karbów (por. rozdział 3.3) Wytworzone w ten sposób karby spełniały wymagania normy [107], tzn. średnica szczytu szczeliny była mniejsza od 20 μm.

#### 4.3.1. Odporność na kruche pękanie i wytrzymałość na zginanie

Wytworzone materiały zostały poddane badaniu wytrzymałości na zginanie w teście czteropunktowym zgodnie z normą ISO 14704 [137]. Odporność na kruche pękanie została zmierzona zgodnie z normą ISO 23146 [107] w próbie czteropunktowego zginania z karbem (SEVNB) opisanej w rozdziale 3.3. *Pomiar właściwości fizycznych i mechanicznych.*

W zbiorczej Tabeli 8 zestawiono wyniki pomiarów właściwości mechanicznych materiałów na bazie NiAl wytworzonych w pracy.

**Tabela 8.** Zestawienie wyników badań z testów czteropunktowego zginania: odporności na kruche pękanie (próba SEVNB) oraz wytrzymałości na zginanie. Materiał oznaczony jako \*16 wykonano z zastosowaniem nanometrycznego proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dla wybranych materiałów (nr 1-2, 5-8, 12, 16) zmierzono również moduł Younga w próbie trójpunktowego zginania.

Materiał	Odporność na kruche pękanie, $K_{IC}$ [MPaVm]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Moduł Younga [GPa]
1. NiAl [36]	7,20 +/- 0,40	345,6 +/- 53,8	186,40 +/- 2,75
2. NiAl 4h	8,08 +/- 0,53	428,9 +/- 71,8	188,30 +/- 3,53
3. NiAl 8h	9,08 +/- 1,03	856,1 +/- 129,1	
4. NiAl 4h (heptan)	12,39 +/- 2,05	869,0 +/- 138,6	
5. NiAl 4h 0.7Re	11,58 +/- 0,88	758,3 +/- 123,1	190,83 +/- 5,33
6. NiAl 4h 1.5Re	12,69 +/- 0,58	882,6 +/- 128,7	198,17 +/- 4,21
7. NiAl 4h 1.8 Re	12,27 +/- 0,76	824,3 +/- 108,7	207,13 +/- 3,03
8. NiAl 4h 3Re	11,80 +/- 0,67	833,3 +/- 99,1	203,70 +/- 6,59
9. NiAl 1.5Re 4h (heptan)	12,61 +/- 1,33	855,5 +/- 160,2	
10. NiAl 8h 0.7Re	12,35 +/- 1,50	880,2 +/- 169,5	
11. NiAl 8h 1.8Re	12,54 +/- 1,49	862,2 +/- 183,3	
12. NiAl 8h 1.8Re (SPS)	10,98 +/- 1,01	675,0 +/- 112,2	198,77 +/- 1,03
13. NiAl 8h 0.7Re $1\text{Al}_2\text{O}_3$	13,89 +/- 2,42	991,5 +/- 100,3	
14. NiAl 8h 1.5Re $1\text{Al}_2\text{O}_3$	13,22 +/- 2,11	876,2 +/- 92,6	
15. NiAl 8h 1.8Re $1\text{Al}_2\text{O}_3$	11,26 +/- 2,30	1024,8 +/- 108,8	
16. NiAl 8h 0.7Re $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	15,19 +/- 2,51	1065,1 +/- 48,2	231,83 +/- 0,73
*16. NiAl 8h 0.7Re $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	10,62 +/- 1,49	902,1 +/- 89,6	
17. NiAl 8h 1.5Re $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	13,73 +/- 1,46	978,3 +/- 87,4	
18. NiAl 8h 1.5 Re $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	11,30 +/- 1,69	720,6 +/- 46,2	
19. NiAl 8h 0.7Re $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (SPS)	13,35 +/- 1,09	902,2 +/- 76,4	
20. NiAl 0.7Re $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 8h (heptan)	13,57 +/- 2,02	920,8 +/- 89,8	
21. NiAl 0.7Re $1\text{Al}_2\text{O}_3$ 8h (heptan)	11,18 +/- 0,79	963,6 +/- 102,5	
22. NiAl 4h 0.7Re $10\text{Al}_2\text{O}_3$	10,19 +/- 1,35	639,5 +/- 261,2	
23. NiAl 1.5Re $10\text{Al}_2\text{O}_3$ 8h	12,21 +/- 1,52	857,9 +/- 72,2	
24. NiAl 4h 1.5Re $10\text{Al}_2\text{O}_3$	12,19 +/- 1,61	576,7 +/- 167,3	
25. NiAl 4h 3Re $10\text{Al}_2\text{O}_3$	12,87 +/- 1,85	316,3 +/- 30,3	
26. NiAl 4h 1.5Re $2\text{Al}_2\text{O}_3$	12,02 +/- 1,76	736,4 +/- 125,3	
27. NiAl 1.5Re $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 4h (heptan)	12,48 +/- 2,34	858,2 +/- 134,0	
28. NiAl 1.5Re 8h	12,74 +/- 1,55	925,1 +/- 27,7	

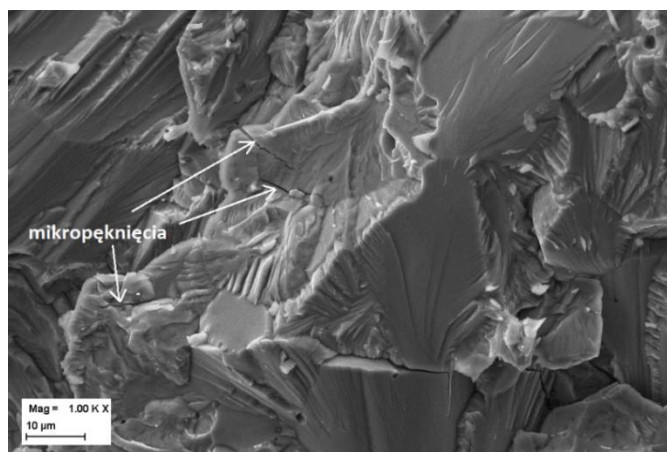
Wyniki przedstawione w Tabeli 8 pozwalają na wyciągnięcie kilku istotnych wniosków. Po pierwsze, dla czystego NiAl obserwuje się wzrost właściwości mechanicznych, który jest związany z dwoma efektami: (i) zmniejszaniem się średniej wielkości cząstek proszku w wyniku mielenia oraz (ii) tworzeniem się rozdypergowanych tlenków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na powierzchni NiAl w przypadku mielenia bez medium ochronnego (heptanu). Synergia tych dwóch efektów prowadzi do ponad 100% poprawy wytrzymałości czystego NiAl na zginanie. Po drugie, po zastosowaniu medium ochronnego (heptanu) przy wytwarzaniu proszku, wytrzymałość spieku na zginanie pozostała na zbliżonym poziomie, przy czym należy dodać, że średnia wielkość cząstek po 4h mielenia w heptanie jest ok. 40% niższa niż po 8h mielenia w powietrzu. Z kolei odporność na kruche pękanie jest o 30% wyższa dla materiału bazującego na proszkach mielonych w atmosferze ochronnej. Wielkość ziarna w spieczonych materiałach nie została zmierzona. Zaobserwowano jednak prostą zależność - im drobniejszy proszek zastosowano do procesu spiekania, tym mniejsza była wielkość ziarna po spieczeniu. Zależność tę obrazuje mikrostruktura NiAl (Rys. 20), NiAl 8h (Rys. 21) oraz NiAl 4h (heptan) (Rys. 22).

Można zatem przyjąć, że dla czystego NiAl głównym czynnikiem wpływającym na wytrzymałość spieku jest wielkość ziarna (mechanizm Halla-Petcha). Mechanizm Halla-Petcha dobrze sprawdza się w przypadku materiałów o ziarnach mikrometrycznych, ale przestaje obowiązywać dla materiałów nanometrycznych [79], [144], [145]. Dodatkowo, co potwierdza analiza mikrostruktury, zastosowanie heptanu nie wyeliminowało całkowicie obecności ryzdypergowanych tlenków glinu na granicach ziaren NiAl. Kolejnym elementem który może mieć wpływ na właściwości spieku czystego NiAl 4h (heptan), jest obecność węgla wolframu, działającego podobnie jak ren (jako faza zbrojąca na granicach ziaren), stąd odporność na kruche pękanie tego materiału jest bardzo zbliżona do właściwości materiałów z dodatkiem renu (materiałów bazujących na proszku NiAl rozdrobnionym 4h w powietrzu tj. NiAl 4h 1.5 Re). Warto nadmienić, że wprowadzenie dodatku węgla wolframu do NiAl jest jednym z alternatywnych sposobów poprawy właściwości mechanicznych NiAl otrzymywanego metodą metalurgii proszków [146], [147].

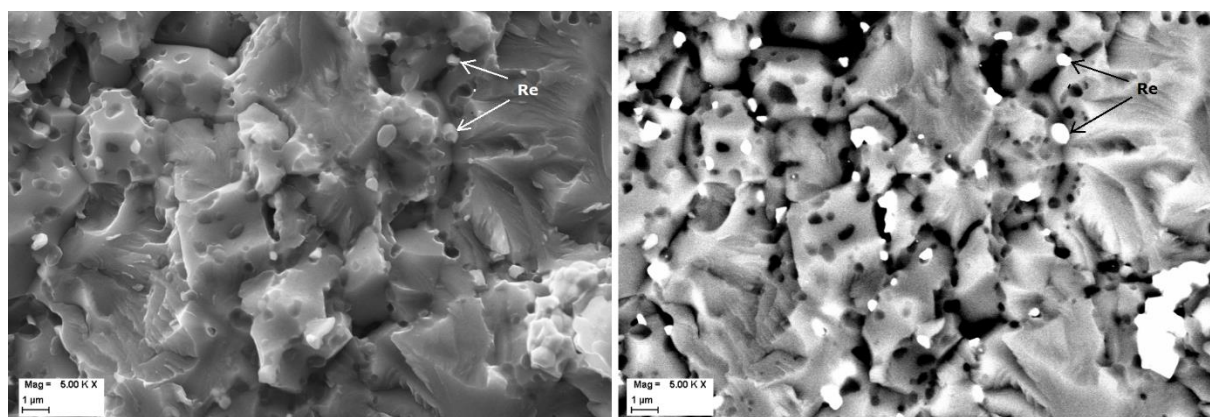
Analiza wyników pomiarów odporności na kruche pękanie prowadzi do wniosku, że najwyższą odporność na pękanie w układzie NiAl-Re wykazuje materiał o składzie NiAl 4h 1.5Re przy zastosowaniu 4h mielenia ( $K_{IC} = 12,69 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ). Jednak wartość  $K_{IC}$  dla materiału

NiAl 4h 1.5Re niewiele się różni od wartości 12,39 MPaVm otrzymanej dla materiału NiAl 4h (heptan) bez dodatku renu. Trudno jednoznacznie stwierdzić, co było główną przyczyną takich odpowiedzi obu materiałów w próbach SEVNB. Wstępnie zakładano, że próbka NiAl 1.5Re 4h (heptan) z dodatkiem 1.5 Re wytworzona z zastosowaniem środowiska ochronnego heptanu, będzie charakteryzowała się znacznie wyższymi właściwościami mechanicznymi, niż próbka bez dodatku renu NiAl 4h (heptan). Jeśli jednak za główny czynnik wpływający na właściwości mechaniczne przyjmiemy umocnienie powierzchni międzyfazowej (interfejsu) NiAl-Re, które odpowiada za przenoszenie naprężeń powstających podczas testów mechanicznych, to w przypadku próbki NiAl 4h (heptan) niezawierającej renu, obecność węgla wolframu, potwierdzona w badaniach SEM (por. rozdział 4.2.3), może umacniać interfejs w podobnym stopniu, co ren w materiale NiAl 1.5Re 4h (heptan). Należy także dodać, że nie zaobserwowano wpływu wprowadzonych dodatków (Re, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na rozrost ziaren. Przykładowo, analiza obrazów mikrostruktury NiAl 4h (heptan) (Rys. 22) oraz NiAl 1.5Re 4h (heptan) (Rys. 23) nie wykazuje znacznych różnic w odniesieniu do wielkości ziaren NiAl.

Analizując zdjęcia przetomu czystego NiAl (Rys. 34) można zaobserwować klasyczną strukturę typu "rzeka" (ang. *river-type morphology*). Wskazuje to bezpośrednio na kruche zniszczenie materiału. Co więcej, z powodu zastosowania 4-punktowego zginania widoczne są także dodatkowe mikropęknięcia w pobliżu powierzchni przetomu, co może wynikać ze znacznie wyższych sił (energii) w porównaniu z klasycznym testem 3-punktowym (siły stosowane w 4-punktowym zginaniu dla NiAl są średnio trzykrotnie wyższe, niż w układzie 3-punktowym). Wprowadzenie dodatku renu podnosi odporność NiAl na kruche pękanie, działając jako faza umacniająca na granicach ziaren (Rys. 35).



**Rys. 34.** Przełom powierzchni NiAl bez dodatku renu po badaniu wytrzymałości na zginanie w układzie czteropunktowym. Mikropęknięcia wewnątrz ziaren zaznaczone są strzałkami, [57].



a)

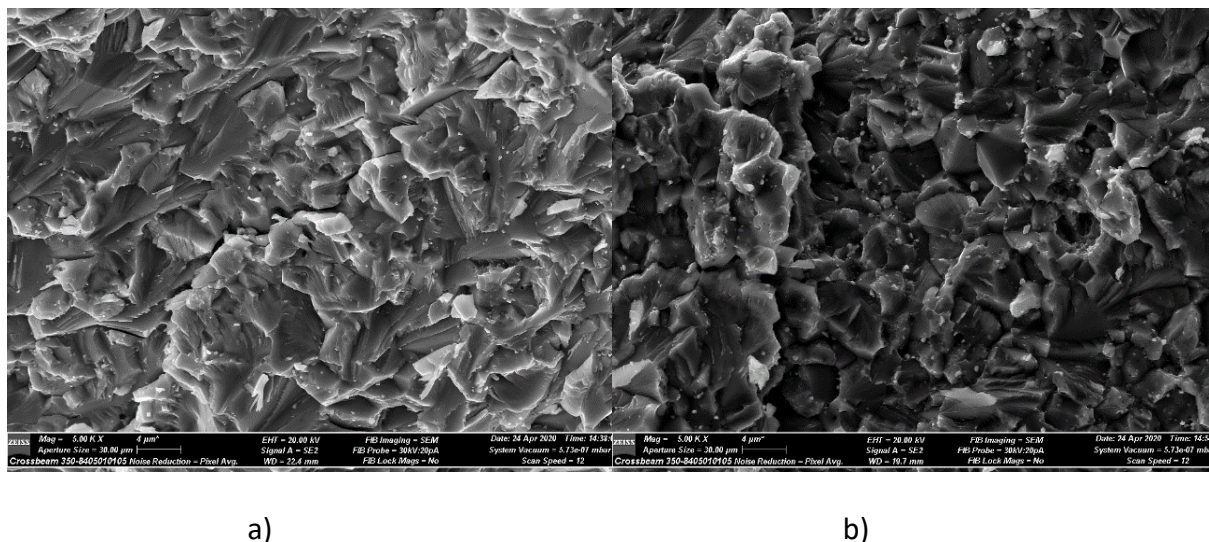
b)

**Rys. 35.** Przełom powierzchni NiAl 4h 1.8 Re po badaniu wytrzymałości na zginanie w układzie 4-punktowym. Mikropęknięcia widoczne na Rys. 34 są nieobecne na zdjęciu (a) z uwagi na umacniający efekt dodatku renu. Na obrazie (b) uzyskanym przy pomocy detektora BSE przedstawiono rozkład renu na powierzchni przełomu (białe ziarna), [57].

Zastosowanie heptanu podczas mielenia proszków oraz związane z tym zmniejszenie średniej wielkości cząstek, doprowadziło do znacznego zwiększenia objętościowego udziału granic międzyziarnowych w materiale. Głównym czynnikiem warunkującym wzrost właściwości mechanicznych w tym przypadku była redukcja wielkości cząstek NiAl. Natomiast dodatek renu nie spowodował poprawy właściwości mechanicznych, gdyż pęknięcie przebiegało po najłabszych granicach (NiAl-NiAl). Duże rozwinięcie powierzchni granic międzyziarnowych oraz możliwość łatwiejszego ominięcia inkluzji renu skutkowało zbliżonymi



wynikami  $K_{IC}$  dla składów NiAl 4h (heptan) oraz NiAl 1.5Re 4h (heptan), wynoszącymi odpowiednio 12,39 i 11,80 MPaVm (Rys. 36).



**Rys. 36.** Przełom powierzchni a) NiAl 4h (heptan) oraz b) NiAl 1.5Re 4h (heptan) po badaniu wytrzymałości na zginanie w układzie czteropunktowym.

Wprowadzenie tlenku glinu wywołało kilka nieoczekiwanych efektów. Optymalny dodatek  $Al_2O_3$  (10% obj.) zaproponowany przez Changa i in. [34] nie przyniósł spodziewanej poprawy  $K_{IC}$  i wytrzymałości na zginanie. Dodając 10% obj. proszku  $Al_2O_3$  uzyskano  $K_{IC}$  wynoszące ok. 13 MPaVm przy 1,5% dodatku Re. W przypadku innych składów zaobserwowano podobne wartości  $K_{IC}$ , jednak znacznie niższą wytrzymałość na zginanie. Natomiast bardzo dobre wyniki uzyskano dla dodatku ceramiki  $Al_2O_3$  na poziomie 0,5-1% obj. - w większości przypadków wytrzymałość na zginanie przekraczała 900 MPa. Najwyższą wartość odporności na pęknięcie wynoszącą 15,19 MPaVm (Tab. 8) uzyskano dla składu NiAl 8h 0.7Re 0.5 $Al_2O_3$  (wytrzymałość tego materiału na zginanie wyniosła 1065 MPa). Wynik ten różni się znacząco od wyników  $K_{IC}$  dla serii próbek NiAl-Re bez dodatku ceramiki, gdzie najwyższą wartość  $K_{IC} = 12,69$  MPaVm odnotowano dla składu NiAl 4h 1.5Re (skład analogiczny do stopu eutektycznego NiAl-Re [125]). Wyraźny wzrost badanych właściwości mechanicznych zaobserwowany przy 0,5% dodatku tlenku glinu może oznaczać, że jest to optymalna ilość tego związku, niezbędna do równomiernego obsadzenia wszystkich granic międzyziarnowych w materiale, a niepowodująca aglomeracji  $Al_2O_3$ . Przekroczenie tej wartości prowadzi do



osłabienia struktury, a w konsekwencji do niższych właściwości mechanicznych, co potwierdzają wyniki testów dla składów nr 21-27 (Tab. 8). Analizując obrazy mikrostruktury w rozdziale 4.2.1, trudno dostrzec jakiegoś znaczące różnice w samej morfologii tej próbki. Można zatem stwierdzić, że za najlepsze właściwości mechaniczne materiału NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, spośród wszystkich 28 zbadanych składów (Tab. 8), odpowiada optymalnie dobrany stosunek objętości materiałów składowych NiAl: Re: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Jednoczesna analiza wartości odporności na pękanie i wytrzymałości na zginanie w grupie trzech materiałów: NiAl 8h, NiAl 8h 0.7Re, NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tab. 8) pozwala zauważyć, że wzrostowi  $K_{IC}$  wywołanemu zastosowaniem dodatków Re i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> towarzyszy jednoczesny wzrost wytrzymałości na zginanie. Zakładając, że w przypadku składów NiAl 8h 0.7Re i NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> średnia wielkość ziarna NiAl jest zbliżona (Tab. 5), można zaryzykować stwierdzenie, że ten sam mechanizm fizyczny umocnienia materiału w mikroskali odpowiada za wzrost obu badanych właściwości mechanicznych, mimo obecności makroskopowego karbu w próbie SEVNB i jego braku w badaniu wytrzymałości na zginanie.

#### 4.3.2. Wytrzymałość na rozciąganie

Wytrzymałość na rozciąganie została zmierzona na próbkach wykonanych zgodnie z Rys. 16. Porównano trzy reprezentatywne składy materiału: NiAl niemielony (w stanie otrzymanym od producenta), NiAl 8h (mielony 8 godzin) oraz NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (materiał charakteryzujący się najwyższym  $K_{IC}$ ). Wybór ten miał na celu przedstawienie wpływu optymalnego dodatku renu i ceramiki na wytrzymałość kompozytu na rozciąganie. Należy także wspomnieć, że wstępne testy przeprowadzono dla innej geometrii próbki (mniejsza średnica podcięcia, większa część robocza próbki). Prowadziło to jednak do pęknięcia próbek poza strefą roboczą. W celu dokładnego pomiaru przemieszczeń próbek podczas testu zastosowano metodę cyfrowej korelacji obrazu (DIC, *digital image correlation*) [138].

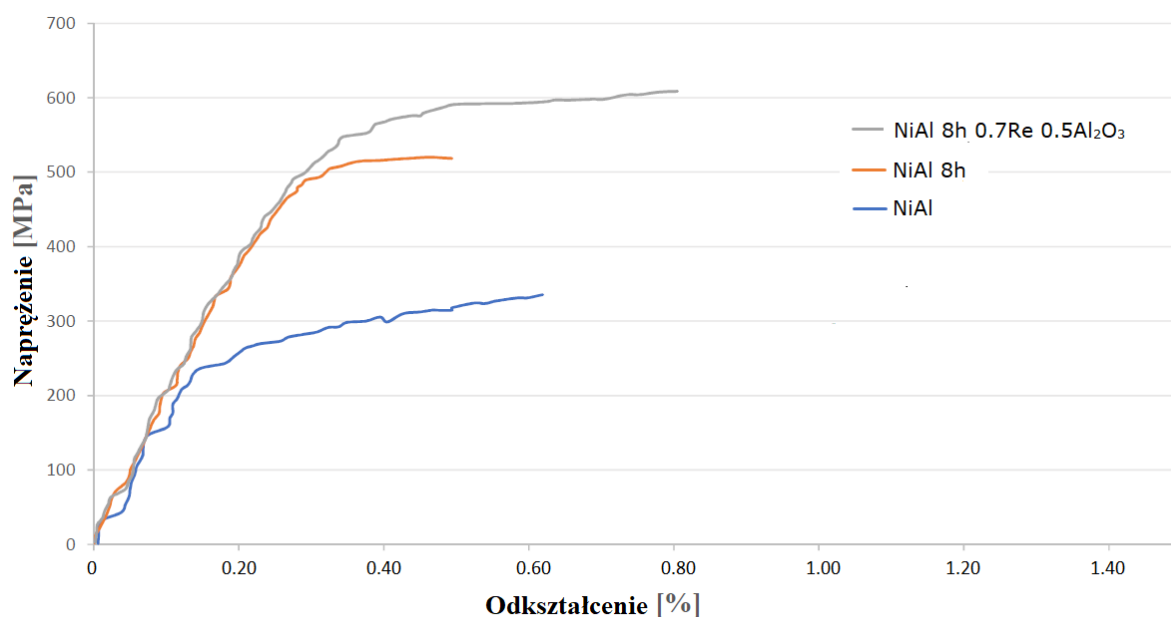
Wprowadzenie dodatku renu oraz tlenku glinu spowodowało wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 338 MPa dla czystego NiAl do 605 MPa dla materiału NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, charakteryzującego się także najwyższą wartością odkształcenia przy zerwaniu wynoszącą 0,78% (Tab. 9).

**Tabela 9.** Wytrzymałość na rozciąganie materiałów NiAl, NiAl 8h oraz NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Materiał	Odształcenie do zerwania (%)	Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)
NiAl	0,66 +/- 0,023	338 +/- 2,0
NiAl 8h	0,52 +/- 0,048	520 +/- 3,5
NiAl 8h 0.7Re 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,78 +/- 0,040	605 +/- 4,0

Krzywe przedstawione na Rys. 37 mają zbliżony przebieg dla wszystkich materiałów do poziomu naprężenia ok. 200 MPa. Powyżej tej wartości, niemielony NiAl zaczyna odkształcać się plastycznie, natomiast dwa pozostałe materiały (NiAl8h oraz NiAl8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zachowują się w sposób liniowo sprężysty do ok. 500 MPa, wykazując praktycznie identyczne moduły sprężystości, co można tłumaczyć bardzo małymi dodatkami renu oraz tlenku glinu do NiAl. Niewątpliwie jednak, dodatek renu oraz tlenku glinu przyczynił się do podniesienia umownej granicy plastyczności NiAl (przy odkształceniu 0,2%). Rozdrobnienie ziaren NiAl także ma wpływ na wzrost wytrzymałości na rozciąganie, co jest widoczne w przypadku krzywych NiAl 8h oraz NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Precyzyjne wyznaczenie odkształcenia plastycznego przy tak małej deformacji jest bardzo trudne, jednak dla materiału NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> można przyjąć, iż odkształcenie plastyczne w próbie jednoosiowego rozciągania w temperaturze pokojowej wynosi ok. 0,5% (Rys. 37). Wartość ta jest znacznie niższa, niż 1-2% wymagane od materiałów konstrukcyjnych przeznaczonych do zastosowań lotniczych [8]. Jednak w odniesieniu do wyników literaturowych, obserwujemy wzrost zarówno odporności na kruche pękanie jak i poprawę ciągliwości oraz wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej. Badania właściwości mechanicznych przeprowadzone przez Ramasundarama i in. [148] dla NiAl spiekanego z dodatkiem molibdenu<sup>3</sup> wykazały odmienne zachowanie się materiału NiAl-Mo w porównaniu z NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mianowicie, wraz ze wzrostem odporności na pękanie, wytrzymałość NiAl-Mo na rozciąganie jak i zarejestrowane odkształcenia uległy pogorszeniu. Autorzy pracy [148] powiązali niższą wytrzymałość na rozciąganie spieku NiAl-Mo (nawet w porównaniu do czystego NiAl) z ograniczonymi odkształceniami plastycznymi w okolicach ziaren Mo przed pęknięciem próbki.

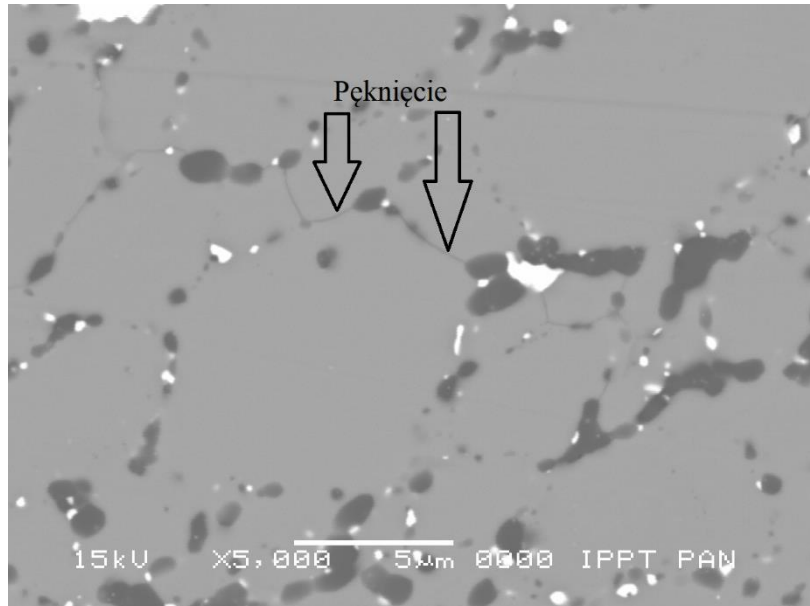
<sup>3</sup> Materiał ten charakteryzował się podobną wielkością odporności na pękanie ( $K_{IC} = 16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ), jak badany materiał NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Rys. 37.** Wykres naprężenie-odkształcenie dla trzech materiałów na bazie NiAl, [143].

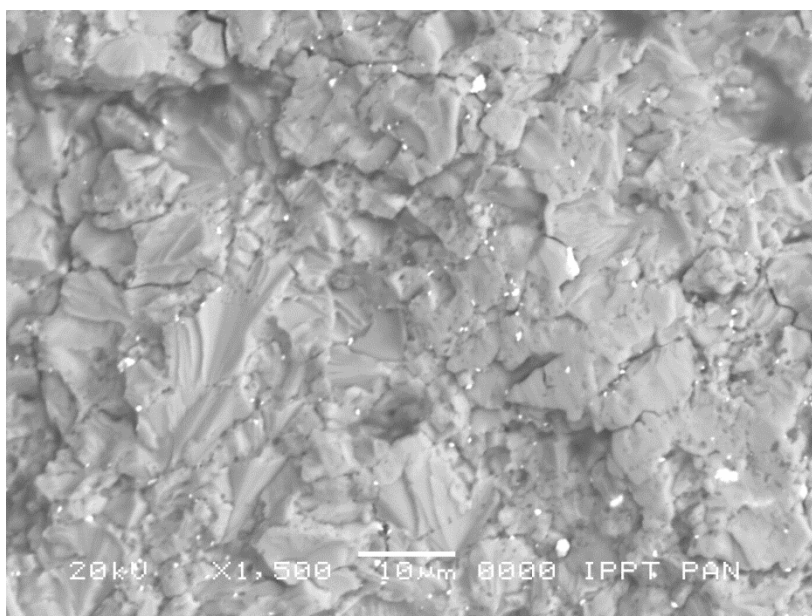
Przyrost wytrzymałości na rozciąganie oraz spadek całkowitego odkształcenia przy zerwaniu w przypadku materiału NiAl 8h może być związany ze wzrostem ilości granic międzyziarnowych, które w miarę wydłużania czasu mielenia były dodatkowo obsadzone przez dyspersoidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . To zjawisko zostało także zaobserwowane podczas mechanicznego stopowania NiAl, w którym równomiernie rozłożone wtrącenia  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powstające podczas procesu, prowadziły do znacznego ograniczenia ruchu dyslokacji [25]. Należy mieć również na uwadze fakt, że  $\text{Al}_2\text{O}_3$  występuje w strukturze badanych spieków w postaci zarówno ziaren mikrometrycznych jak i nanometrycznych (por. Rys. 24). Gęsto rozłożone nanometryczne ziarna twardej ceramiki mogą powodować ugięcia dyslokacji, a w rezultacie podwyższenie granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie (mechanizm umocnienia Orowana, [149]), widoczne na Rys. 37. Ten wątek analizy wymaga dalszych badań z wykorzystaniem mikroskopii transmisyjnej (TEM). Wprowadzenie renu do układu pozwoliło na stworzenie koherentnego interfejsu NiAl-Re działającego jako potencjalne źródło dyslokacji. Mogło to spowodować wzrost względnego wydłużenia próbki z materiału NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w momencie zerwania (0,78%). Ta wielkość całkowitego odkształcenia w próbie rozciągania jest jednak znacznie poniżej akceptowalnego poziomu dla materiałów konstrukcyjnych w zastosowaniach lotniczych.

Interesujący efekt zaobserwowano na powierzchni próbki NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po zerwaniu (Rys. 38). Kształt pęknięć może sugerować, że powstały one wskutek działania fali sprężystej generowanej w trakcie zerwania, a krętość szczeliny (ang. *crack tortuosity*) [148] może mieć również wpływ na wzrost wytrzymałości tego materiału.



**Rys. 38.** Mikrofotografia SEM powierzchni próbki NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po zerwaniu.

Morfologia przełomu wybranej próbki NiAl 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> została przedstawiona na Rys. 39. Wskazuje ona na międzyziarnowy rodzaj zniszczenia wraz z widocznymi miejscami, w których doszło do zatrzymania pęknięcia (ang. *crack arrest markings*) przez ziarna o wyższej odporności na kruche pękanie (tu – ziarna Re). Można przyjąć, że trajektoria propagacji szczeliny zależy tu głównie od wytrzymałości interfejsu. W wyniku dodania renu wysoka energia kohezji pomiędzy ziarnem renu a ziarnem NiAl oraz jego plastyczność skutkuje wyższymi wartościami zarówno wytrzymałości jak i odkształceń zmierzonych podczas testu rozciągania.



**Rys. 39.** Obraz SEM powierzchni przełomu NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po rozciąganiu.

#### 4.3.3. Makrotwardość

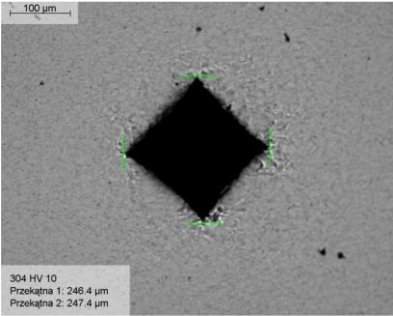
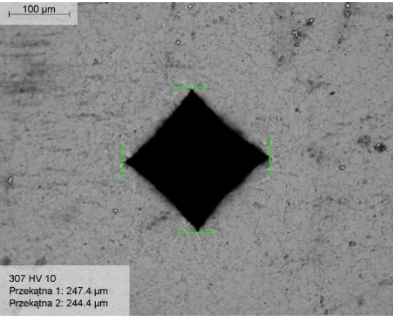
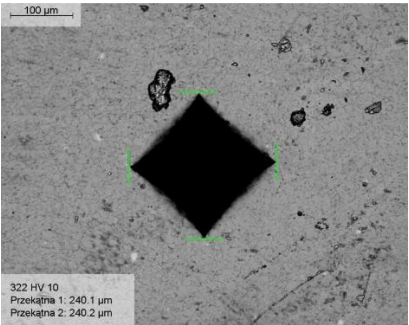
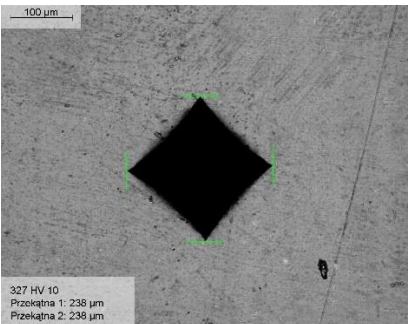
Pomiar makrotwardości z zastosowaniem węgelnika Vickersa na urządzeniu Struers Dura Scan 10 został przeprowadzony na 4 próbkach:

- a) NiAl (niemielony);
- b) NiAl 4h;
- c) NiAl 8h 1.5Re;
- d) NiAl 1.5Re 4h (heptan).

Średnie wartości twardości przedstawia Tabela 10.

Dodatek renu w niewielkim stopniu podniósł twardość spieku. Metoda preparatyki (i tym samym wielkość ziaren w gotowym spieku) również nie wpłynęły znacząco na twardość materiału. Warto zwrócić uwagę na bardzo mały rozrzut wyników twardości (ok. 1,5%), co wskazuje na dobre, jednorodne zagęszczenie materiału. Pomimo niskiej odporności na kruche pękanie (szczególnie NiAl niemielony), zbliżonej do kruchych materiałów ceramicznych, nie udało się wyznaczyć wartości  $K_{IC}$  na podstawie pomiarów parametrów odcisku Vickersa, gdyż nie zaobserwowano pęknięć wywołanych w narożach odcisku (tzw. „wąsów”).

**Tabela 10.** Wyniki pomiarów twardości HV10

Materiał	Twardość HV
NiAl (niemielony)	304 +/- 3.5
	
NiAl 4h	310 +/- 4.9
	
NiAl 8h 1.5Re	322 +/- 3.2
	
NiAl 1.5Re 4h (heptan)	325 +/- 5.4
	

#### 4.3.4. Nanoindentacja

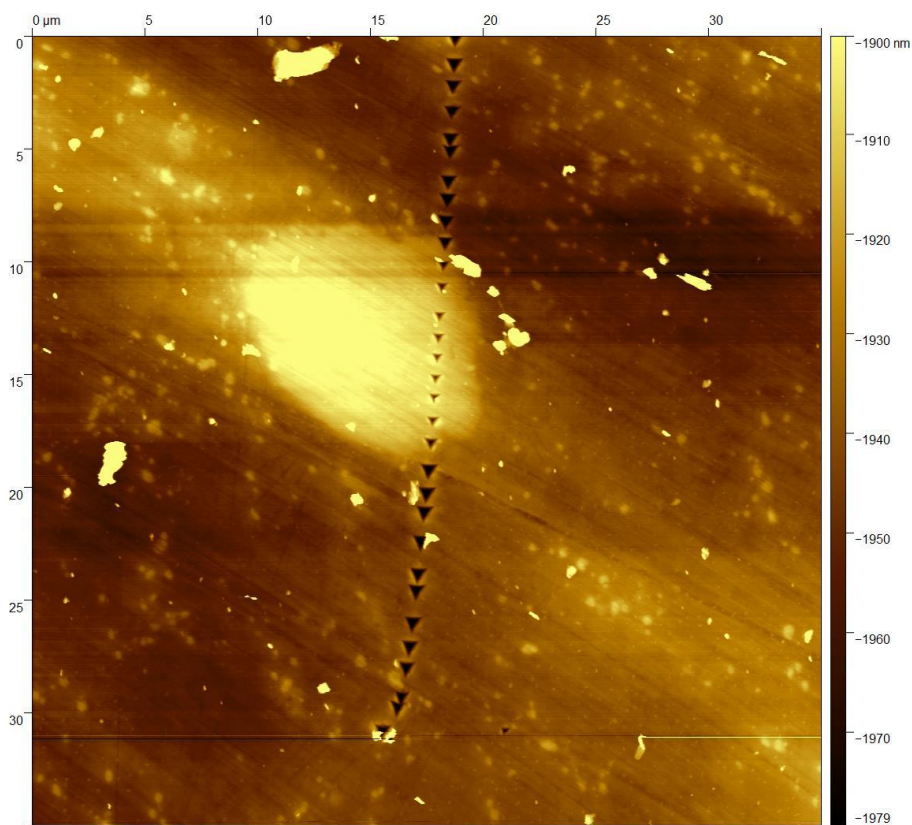
Dodatkowo przeprowadzono test nanoindentacji, mający na celu określenie wpływu ilości renu na twardość oraz na moduł Younga. Test mikrotwardości przeprowadzono na urządzeniu CSM Microindenter wyposażonym we wgłębnik Vickersa. Wykonano po 5 pomiarów dla każdej próbki. Maksymalna siła docisku wynosiła 25 N, a głębokość indentacji około 19  $\mu\text{m}$ . Zastosowano kontrolę obciążenia. Szybkość zadawania obciążenia wynosiła 10 N/min, a szybkość odciążania 25 N/min. Po osiągnięciu maksymalnej siły, wgłębnik utrzymywano przy stałej sile przez 5 sekund.

Wyniki dla wybranych próbek przedstawia Tabela 11. Można zauważyć, że dodatek renu wpływa na poprawę twardości, a efekt jest bardziej wyraźny dla większych dodatków renu (przy 0,7% vol. Re praktycznie nie obserwujemy zmian w wynikach). Wpływ renu na moduł  $E$  jest zauważalny (wzrost o ok. 15%), jednak ilość dodanego renu w zasadzie nie wpływa na wartość modułu Younga, odwrotnie niż w przypadku nanotwardości.

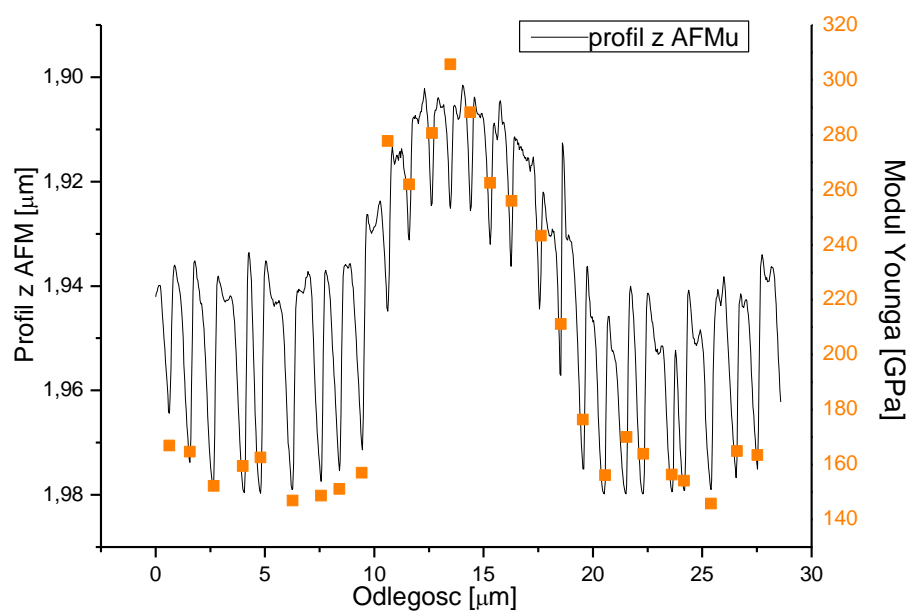
Przeprowadzono także testy indentacji na linii przechodzącej przez ziarno renu (Rys. 40). Z przedstawionego na Rys. 41 wykresu wynika, że moduły Younga ziaren NiAl oraz ziarna Re różnią się wyraźnie, co mogłoby świadczyć o tym, że nie doszło do dyfuzji/rozpuszczenia atomów renu podczas procesu spiekania. Warto jednak podtrzymać bezpieczną hipotezę przyjętą w rozdziale 4.2. *Analiza mikrostruktury i składu chemicznego*, że ren rozpuszcza się w ziarnie NiAl, natomiast zastosowane (dostępne) techniki badawcze nie pozwoliły na precyzyjne określenie ilościowe tego efektu i jego wpływu na właściwości NiAl.

**Tabela 11.** Wyniki badania twardości Vickersa w skali mikro oraz modułu Younga przeprowadzonego z wykorzystaniem nanoindentera.

Materiał	Twardość [MPa]	Moduł Younga [GPa]
NiAl 4h	3460 +/-80	127 +/-3
NiAl 4h 0.7Re	3510 +/-40	147,7 +/-2
NiAl 4h 1.5Re	3700 +/-30	148 +/-2
NiAl 4h 3Re	3950 +/-90	149 +/-4



**Rys. 40.** Mikrofotografia przedstawiająca linię nanoindentacji (NiAl 4h 1.5Re). Jasny obszar to ziarno Re.

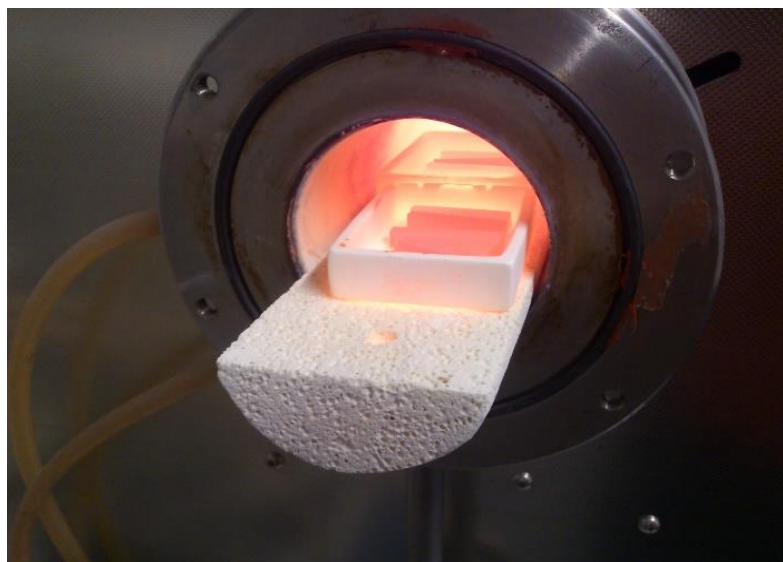


**Rys. 41.** Zmiany modułu Younga podczas testu nanoindentacji wzdłuż linii pomiarowej widocznej na Rys. 40.

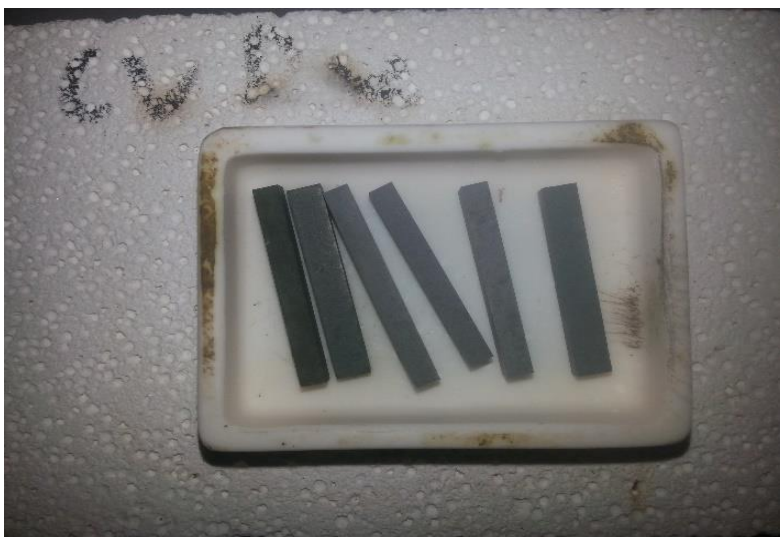


#### 4.4. Odporność na utlenianie

Badanie odporności na utlenianie zostało przeprowadzone w pierwszym etapie badań na próbkach NiAl 4h, NiAl 4h 0.7Re, NiAl 4h 1.8Re, NiAl 4h 3Re, w trzech różnych temperaturach (900 °C, 1100 °C oraz 1300 °C), w piecu rurowym (Czylok PRC 1800) pod stałym przepływem powietrza (2l/min). Przed testem próbki zostały dokładnie zmierzone i zważone. Powierzchnie zostały wyszlifowane oraz wypolerowane. Test odporności na utlenianie dla powyższej serii próbek (przed wprowadzeniem ceramiki) rozpoczynał się od pięćdziesięciu jednogodzinnych cykli w temperaturze 900°C. Ten sam zestaw próbek został utleniony w temperaturze 1100 °C i 1300 °C. Całkowity czas utleniania wyniósł 150 godzin. Jednogodzinny cykl utleniania wyglądał następująco: próbki były umieszczane w czasie mniejszym niż 5 sekund w piecu nagrzanym do temperatury utleniania. Po godzinie były wyjmowane w czasie mniejszym niż 10 sekund. W trakcie wyjmowania próbki były chłodzone przez ok. 10-15 min. w temperaturze pokojowej, ważone, po czym cykl utleniania był powtarzany. Na Rys. 42 przedstawione są próbki podczas wyjmowania z pieca.



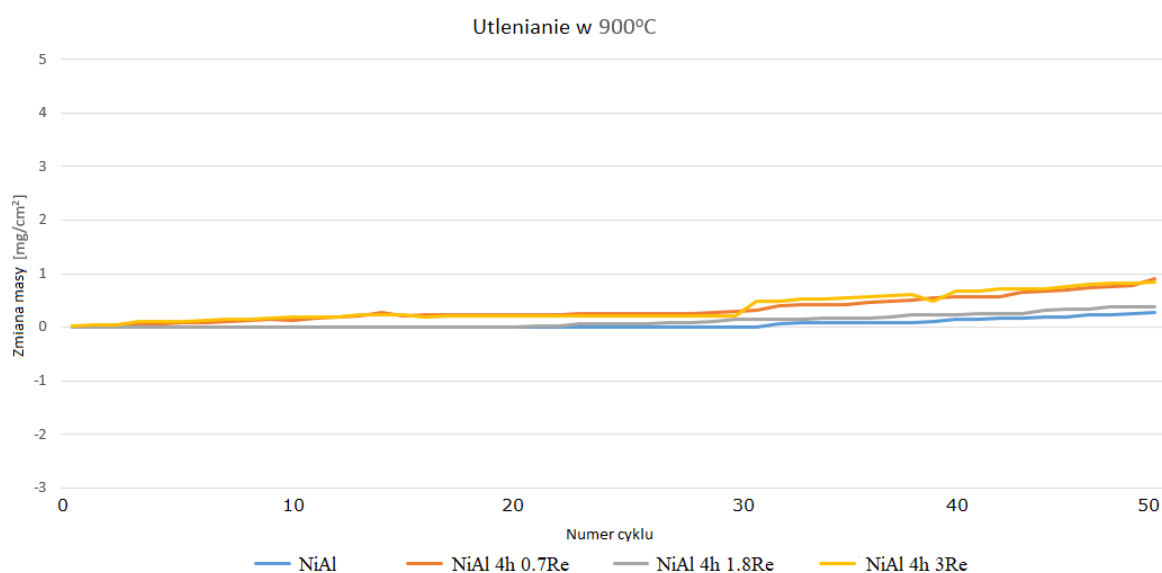
**Rys. 42.** Badanie odporności na utlenianie; zdjęcie przedstawia próbki podczas wyjmowania z pieca.



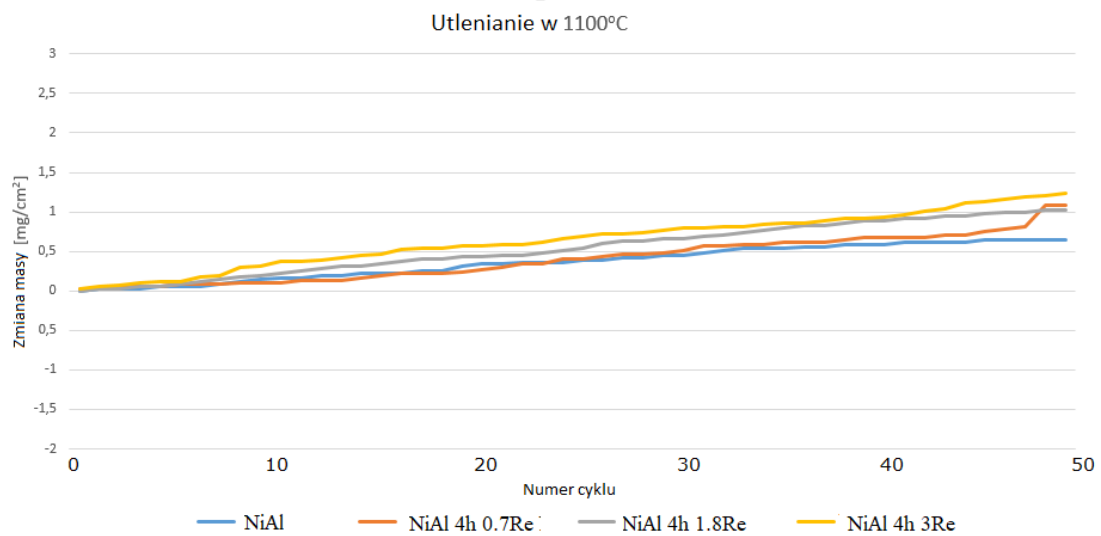
**Rys. 43.** Seria próbek NiAl / NiAl-Re po 50h utleniania w 900 °C.

Kinetyka utleniania została przedstawiona na wykresach (Rys. 44). W temperaturach 900 °C oraz 1100 °C zachowanie wytworzonych materiałów jest zbliżone – nie zaobserwowano znaczących zmian masy. Niewielki przyrost masy jest związany z tworzeniem się na powierzchni NiAl ochronnej warstwy tlenku glinu. Natomiast w temperaturze 1300 °C wraz ze wzrostem zawartości renu w materiale, wzrasta prędkość utleniania. Na powierzchni próbek utlenionych w 1300 °C można zaobserwować łuszczącą się powłokę tlenkową.

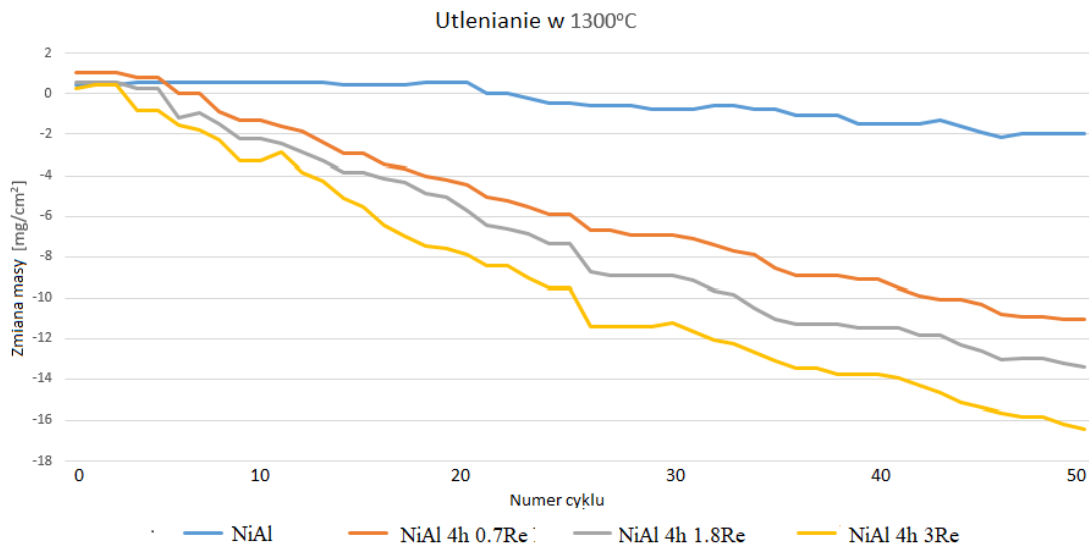
a)



b)



c)



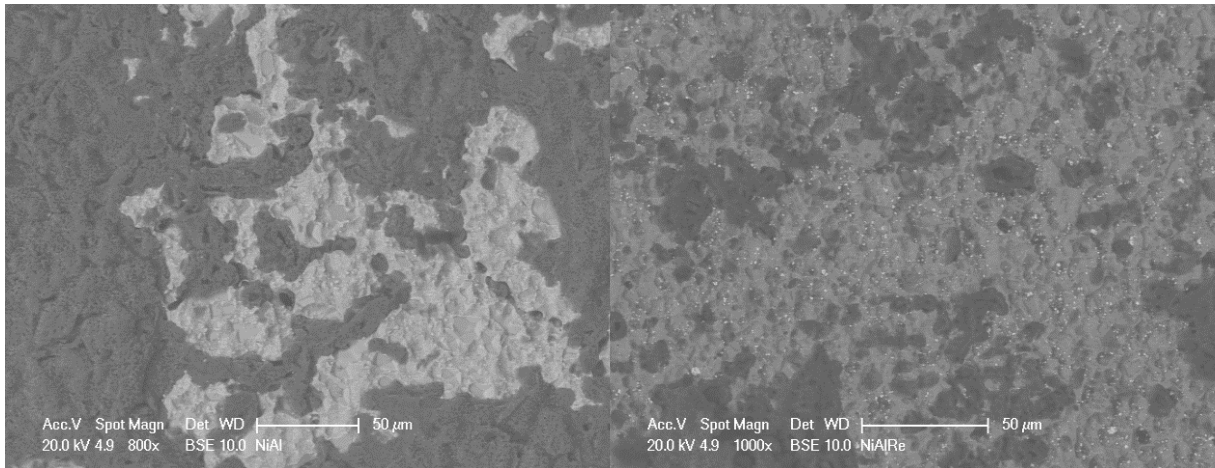
**Rys. 44.** Wykres kinetyki utleniania w temperaturach: a) 900 °C, b) 1100 °C, c) 1300 °C, [57].

Powstanie słabego kontaktu pomiędzy warstwą tlenku a podłożem może wynikać z dwóch powodów. Po pierwsze, łuszczenie się powłoki może wynikać z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej (ang. *coefficient of thermal expansion*, CTE) pomiędzy rene, NiAl oraz tlenkiem glinu (wartości tych współczynników w temperaturze pokojowej wynoszą odpowiednio:  $CTE_{NiAl} = 11,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $CTE_{Re} = 17,629 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  oraz  $CTE_{Al_2O_3} = 5,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [150], [151]). Ochronna warstwa  $Al_2O_3$  tworząca się w procesie utleniania na powierzchni NiAl jest narażona na znaczne naprężenia powstające podczas chłodzenia w pobliżu ziaren Re. Podobny efekt został przedstawiony w pracy [152], gdzie naprężenia powstałe podczas chłodzenia,

spowodowane różnicą w wartościach współczynników rozszerzalności cieplnej, mogły wywołać pękanie powłoki podczas testów utleniania.

Po drugie, powstawanie lotnych tlenków renu podczas grzania, takich jak  $\text{Re}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ReO}_3$  oraz  $\text{ReO}_2$ , może wpływać na adhezję warstwy tlenkowej powstałej podczas utleniania materiałów na bazie NiAl-Re. Wysoka lotność tlenków renu zapobiega tworzeniu się jakiegokolwiek ochronnej warstwy tlenkowej na powierzchni ziaren renu [153], [154]. Powolny wzrost masy w wypadku utleniania materiałów NiAl-Re w temperaturach 900 °C oraz 1100 °C jest wynikiem dwóch efektów – tworzenia się cienkiej warstwy tlenkowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz parowania tlenków renu z powierzchni próbki. Można także założyć, iż do 1100 °C naprężenia cieplne powstające podczas procesu utleniania są kompensowane przez strukturę materiału. Tworzenie się lotnych tlenków, jak w przypadku renu, jest zjawiskiem występującym również w innych wysokotopliwych metalach (np. molibden i wolfram), jednak temperatury, przy których powstają lotne tlenki renu są znacznie niższe [155]. W temperaturze 1300 °C (Rys. 44c) szybkość utleniania wzrasta z uwagi na nałożenie się efektów (i) powstawania naprężeń wynikających z różnicy w CTE oraz (ii) tworzenia się lotnych tlenków renu. Prowadzi to do znacznego ubytku masy wraz ze wzrostem zawartości renu w materiale. Na Rys. 45a, b przedstawione są powierzchnie próbek NiAl 4h oraz NiAl 4h 1.8Re po 150 godzinach utleniania w zadanych temperaturach. Rys. 46 przedstawia obraz warstwy tlenkowej oraz podłoża NiAl 4h 1.8Re uzyskany za pomocą mikroskopii transmisyjnej.

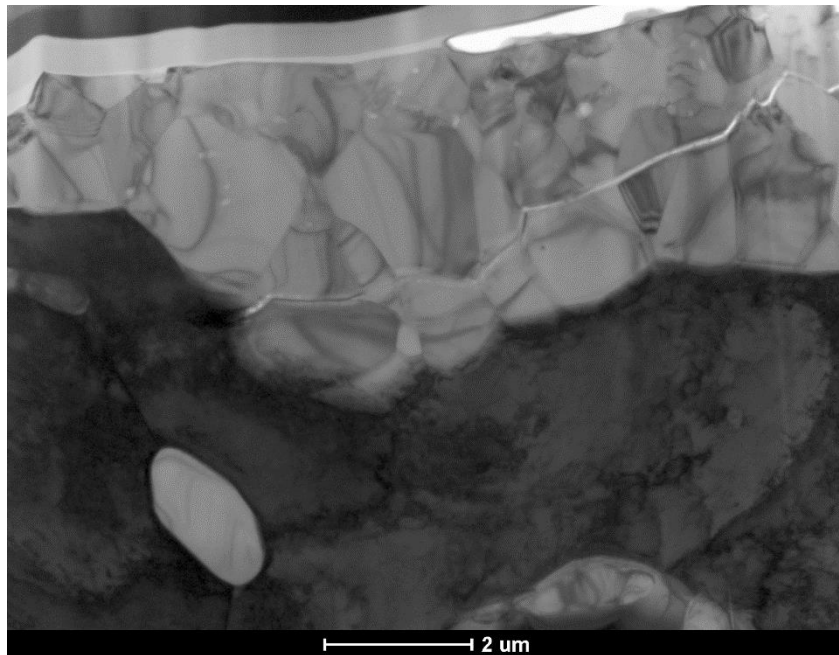
Zjawisko słabej przyczepności warstwy tlenkowej do podłoża NiAl zaobserwowane podczas testów odporności na utlenianie nie jest zaskoczeniem. Podobne wyniki zostały przedstawione wielokrotnie w pracach naukowych, np. [7], [17], [120], [130], co w pełni potwierdza efekt prezentowany na Rys. 45 i 46. W pracy [7] Grabke stwierdził, że niższa niż spodziewana odporność NiAl oraz FeAl na utlenianie i korozję wynika z dużej zawartości glinu. Tworzenie się tlenku glinu na powierzchni prowadzi do zubożenia zawartości glinu w warstwie przypowierzchniowej, co z kolei prowadzi do powstawania pustek, czego następstwem jest wsteczna dyfuzja niklu. Powstałe pustki / pory powodują obniżenie przyczepności warstwy tlenkowej do podłoża. Ponadto, w temperaturach powyżej 1000 °C powstają przejściowe tlenki  $\gamma$ -,  $\delta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , które również mogą mieć negatywny wpływ na odporność NiAl na utlenianie.



a)

b)

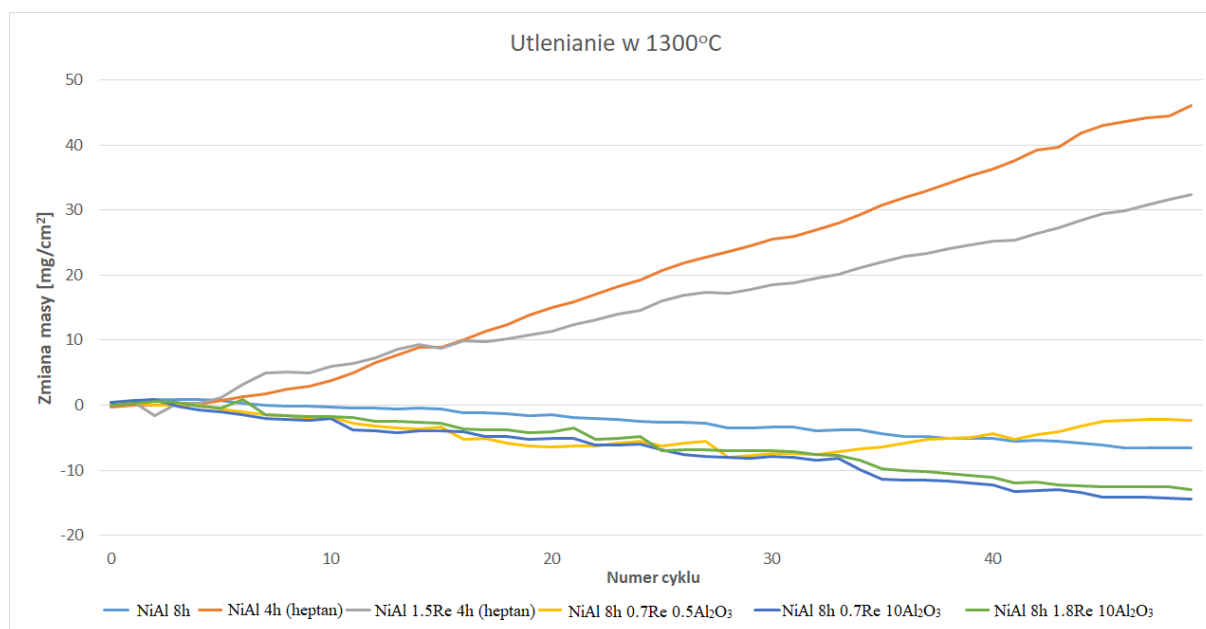
**Rys. 45.** Próbki po serii testów utleniania w temperaturach 900 °C, 1100 °C oraz 1300 °C (całkowity czas utleniania wynosił 150 godzin): a) NiAl; b) NiAl 4h 1.8Re. Ciemny obszar to tlenek glinu, jasnoszary obszar to NiAl. Ziarna renu to jasne punkty na obrazie b),[57] .



**Rys. 46.** Obraz TEM próbki materiału NiAl 4h 1.8Re po 150h utleniania. Pęknięcia widoczne w warstwie tlenkowej wynikają z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej substratów,[57].

W drugim etapie przedmiotem badań odporności na utlenianie była seria nowowytworzonych materiałów na bazie NiAl z dodatkami renu i tlenku glinu. Po analizie wyników w temperaturach 900 °C, 1100 °C i 1300 °C (Rys. 44a, b, c), w drugim etapie badań

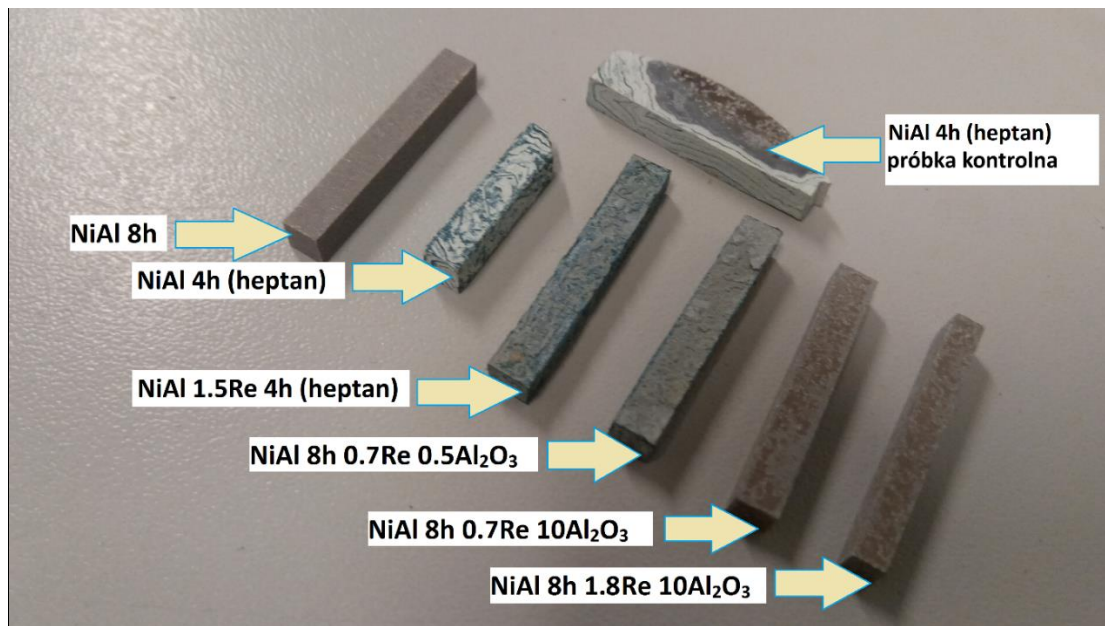
odporności na utlenianie testy przeprowadzono tylko w temperaturze najwyższej, 1300 °C. Rysunek 47 przedstawia wyniki uzyskane po 50 jednogodzinnych cyklach utleniania w 1300 °C następujących próbek: NiAl 8h, NiAl (heptan), NiAl 1.5Re 4h (heptan), NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl 8h 0.7Re 10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl 8h 1.8Re 10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Rys. 47.** Wykres kinetyki utleniania drugiej serii próbek w temperaturze 1300°C.

Zmiana masy próbki czystego NiAl mielonego 8h (NiAl 8h), oraz wszystkich materiałów z dodatkiem ceramiki mieści się w granicach 15 mg/cm<sup>2</sup>. Kinetyka utleniania materiału NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wymaga dalszych badań, z uwagi na jego odmienne zachowanie po 30 cyklach utleniania (początkowo wystąpił ubytek masy, a następnie wzrost). Jednak najbardziej zaskakujący przebieg kinetyki utleniania zaobserwowano dla materiałów NiAl wytworzonych w atmosferze ochronnej NiAl 4h (heptan), NiAl 1.5Re 4h (heptan). Zgodnie z wynikami przedstawionymi przez Kaplina i in. [118], redukcja ziarna powinna prowadzić do poprawy odporności na utlenianie. W przypadku zastosowania atmosfery ochronnej, czego głównym efektem było ograniczenie powstania *in-situ* tlenku glinu oraz znaczna redukcja ziarna, zaobserwowano bardzo znaczny przyrost masy, np. dla NiAl 4h (heptan) ponad 45 mg/cm<sup>2</sup>, a próbka utleniła się w całej swej objętości. Co więcej, w trakcie procesu utleniania pojawiły się pęknięcia, a po zakończeniu testu próbka uległa fragmentacji (Rys. 48). Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga dalszych badań wykraczających poza zakres tej pracy.





**Rys. 48.** Seria próbek po 50 jednogodzinnych cyklach utleniania w temperaturze 1300°C. Próbką kontrolną NiAl 4h (heptan) została wprowadzona po ok. 20 cyklach, w celu potwierdzenia przebiegu utleniania tego materiału.

Przedstawione w tym rozdziale wyniki prostego testu utleniania, który przez cykliczne, gwałtowne chłodzenie próbki wprowadza dodatkowe naprężenia, co w pewnym stopniu zachodzi również w rzeczywistych warunkach pracy silników lotniczych, pozwoliły stwierdzić, że maksymalny ubytek masy próbki z dodatkiem renu, odnotowany dla materiału NiAl 4h 3Re, wyniósł ok. 17 mg/cm<sup>2</sup> po 50 h utleniania w 1300°C. Powyższy wniosek nie obejmuje materiałów NiAl 4h (heptan) oraz NiAl 4h 1.5Re (heptan), które wykazują odmienny przebieg procesu utleniania. Dla porównania, dla kaloryzowanego stopu TMS-75, zmiana masy po 30 godzinach utleniania w temperaturze 1100 °C wyniosła 13,0 mg/cm<sup>2</sup>. Dopiero zastosowanie dodatkowej powłoki na bazie (Ir, Ta)/Al pozwoliło ograniczyć ubytek masy do 2,38 mg/cm<sup>2</sup> [156]. Powszechnie stosowany na łopatki turbin nadstop niklu CMSX 4 bez powłoki posiada niską odporność na utlenianie - w temperaturze 1100 °C po sześciu 20 godzinnych cyklach ubytek masy wyniósł 23 mg/cm<sup>2</sup> [157]. W kontekście tych doniesień literaturowych, największa zmiana masy NiAl 4h 3Re w 1300°C wynosząca 17 mg/cm<sup>2</sup> (por. Rys. 44c) wydaje się akceptowalna, zważywszy, że nie zastosowano żadnej powłoki ochronnej. Analiza potwierdziła także, że głównym stałym produktem utleniania NiAl jest tlenek glinu, powstały jako warstwa ochronna na powierzchni próbki. Widoczne na Rys. 46 pęknięcie jest wynikiem

dużych gradientów temperatury podczas cyklicznego utleniania. Analiza TEM nie wskazała pośrednich efektów będących następstwem ekspozycji materiałów na wysokie temperatury takich jak rozrost ziaren, które mogłyby prowadzić do zmiany właściwości mechanicznych w czasie, co z punktu widzenia zastosowań lotniczych jest efektem niepożądanym.

Po zakończeniu procesów utleniania wykonano dodatkowe testy wytrzymałości na zginanie na wybranych próbkach. Należy dodać, że wymiary próbek w badaniu odporności na utlenianie były takie same jak wymiary próbek w badaniach właściwości mechanicznych w temperaturze pokojowej (3 x 4 x 25 mm<sup>3</sup>). Próbkę po utlenianiu poddano testom czteropunktowego zginania bez żadnej dodatkowej obróbki. Ze względu na małą liczbę próbek (po dwie na każdy materiał), badanie to ma charakter wstępny. Niemniej jednak testy zginania próbek po utlenianiu pozwoliły uzyskać odpowiedź na kluczowe pytanie związane z potencjalnym zastosowaniem NiAl na łopatkach turbin, mianowicie, czy wytworzone materiały są stabilne termicznie tj. czy właściwości mechaniczne nie ulegają zmianie pod wpływem cyklicznych zmian temperatury? Porównanie wytrzymałości na zginanie próbek przed i po procesie utleniania pozwoliło wstępnie ocenić zachowanie się spieków NiAl-Re w wysokich temperaturach. Wyniki pomiarów przedstawia Tabela 12.

**Tabela 12.** Porównanie wyników wytrzymałości w próbie czteropunktowego zginania dla wybranych materiałów na bazie NiAl przed i po cyklach utleniania.

Materiał	Wytrzymałość na zginanie przed utlenianiem [MPa]	Wytrzymałość na zginanie po zakończeniu wszystkich cykli utleniania (150h) [MPa]
NiAl	428,9 +/-71.8	454,2
NiAl 4h 0.7Re	758,3 +/- 123,1	829,8
NiAl 4h 1.8Re	824.3 +/- 108,7	918,0
NiAl 4h 3Re	833,3 +/- 99,1	1071,1

Z Tabeli 12 wynika, że wytrzymałość na zginanie wzrasta po utlenianiu. Jest to dość zaskakujący wynik, który wymaga weryfikacji na większej liczbie próbek. Wpływ temperatury na zmianę właściwości mechanicznych w czasie jest zjawiskiem niepożądanym i niebezpiecznym w przypadku zastosowania tego materiału w elementach konstrukcyjnych silników odrzutowych. Trudno bowiem stwierdzić, jaki mechanizm tutaj zachodzi oraz czy jest



on związany, np. z dyfuzją renu po granicach ziaren. Jednak tendencja rosnąca widoczna jest we wszystkich zbadanych materiałach (Tab. 12). Z drugiej strony, praktycznie w każdym przypadku wyniki zawierają się w granicach błędu pomiarowego, więc można przyjąć hipotezę, że właściwości mechaniczne tych materiałów po ekspozycji na cykliczne zmiany temperatury są stabilne.

## 5. Wnioski końcowe

Głównym celem niniejszej rozprawy było uzyskanie wyższej odporności na kruche pękanie związku międzymetalicznego NiAl poprzez zastosowanie dodatku renu oraz tlenku glinu. Poprawa tych właściwości umożliwiłaby wykorzystanie praktyczne NiAl jako materiału alternatywnego dla aktualnie stosowanych nadstopów niklu w silnikach lotniczych. Zastosowanie metody metalurgii proszków do wytwarzania NiAl z dodatkiem renu i tlenku glinu, dało pozytywne wyniki w postaci materiałów o znacząco wyższej odporności na pękanie w porównaniu do czystego NiAl.

Na podstawie badań ustalono, że optymalna ilość dodatku Re do NiAl jest analogiczna jak w przypadku stopu eutektycznego NiAl i wynosi 1,5% obj. (1,25% at.). Dla tego dodatku renu uzyskano najwyższą wartość odporności na kruche pękanie materiału NiAl-Re, która po optymalizacji procesu mielenia wyniosła 12,69 MPaVm. Stanowi to znaczny przyrost odporności na pękanie, nawet w porównaniu do drobnoziarnistego NiAl 8h otrzymanego techniką spiekania pod ciśnieniem ( $K_{IC} = 9,08$  MPaVm). Wraz z poprawą odporności na kruche pękanie uzyskano pewną poprawę wytrzymałości na zginanie (z 856 MPa na 882,6 MPa po wprowadzeniu renu).

Kolejny etap badań, jakim było wprowadzenie fazy ceramicznej  $Al_2O_3$  do układu NiAl-Re przyniósł dalszą poprawę właściwości mechanicznych. W odróżnieniu od wyników uzyskanych dla materiału NiAl-Re, dla układu NiAl-Re- $Al_2O_3$  optymalny okazał się skład podeutektyczny 0,7% obj. (0,6% at.) Re, a nie eutektyczny, jak w przypadku układu NiAl-Re (1,25% at. Re). Zastosowanie dodatku  $Al_2O_3$  w ilości 0,5% obj. oraz wydłużonego czasu mielenia (8h) czystego NiAl podniosło odporność na kruche pękanie materiału NiAl 0.7Re 0.5 $Al_2O_3$  do poziomu 15,19 MPaVm. Co więcej, wytrzymałość na zginanie osiągnęła także najwyższą wartość równą 1,065 GPa. Tę część wyników rozprawy doktorskiej przedstawiono w publikacji [143].

Wprowadzone dodatki miały również pozytywny wpływ na granicę plastyczności i wytrzymałość NiAl na rozciąganie. W przeprowadzonych testach jednoosiowego rozciągania wytrzymałość czystego NiAl wyniosła 338 MPa, a dla nowego materiału NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osiągnęła 605 MPa. Natomiast całkowite odkształcenie próbki przy zerwaniu wzrosło o jedynie o 18% (z 0,66% dla czystego niemielonego NiAl do 0,78% dla NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Wstępne testy odporności na utlenianie wykazały, że wprowadzenie niewielkiego dodatku renu wpływa nieznacznie na zmianę masy podczas cyklicznej ekspozycji materiału na bardzo wysokie temperatury (1300 °C) w porównaniu do czystego NiAl. Jednak dokładne poznanie mechanizmów zachodzących w nowowytworzonych materiałach w wysokiej temperaturze wymaga dokładniejszej analizy i badań na większej liczbie próbek.

Należy zauważyć, że kilka problemów analizowanych w pracy pozostaje nadal do rozwiązania. Mechanizmy umocnienia po wprowadzeniu renu oraz ceramiki nie zostały w pełni wyjaśnione. W pracy postawione zostały pewne hipotezy, jednak pożądane byłoby przeprowadzenie testów mechanicznych wraz z obserwacją *in-situ* propagacji szczeliny w próbce C-T (*compact-tension*), umożliwiając tym samym poznanie mechanizmu pęknięcia zachodzącego w materiale. Co więcej niezbędna jest dokładna analiza za pomocą, np. spektrometrii masowej jonów wtórnych SIMS (*ang. secondary-ion mass spectrometry*) w celu identyfikacji rozmieszczenia renu (potwierdzenie / zanegowanie obecności rozpuszczonego renu w strukturze ziaren NiAl). W tym kontekście, wyniki uzyskane w pracy za pomocą mikroskopii transmisyjnej można uznać za wstępne. Dokładna analiza granic międzyziarnowych w wytworzonych materiałach umożliwi sformułowanie bardziej precyzyjnych wniosków nt. czynników mających wpływ na właściwości mechaniczne poszczególnych materiałów. Efekt niewielkiego przyrostu ciągliwości materiału NiAl 8h 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przy jednoczesnej zdecydowanej poprawie jego wytrzymałości na rozciąganie również wymaga bardziej szczegółowych badań mikrostrukturalnych (TEM). Pogłębione badania mechanizmów umocnienia w materiałach wytworzonych w ramach rozprawy doktorskiej są tematem wniosku projektowego złożonego przez autora do konkursu NCN Preludium 19.

Podsumowując, poprzez optymalizację procesu wytwarzania materiału spiekanego na bazie aluminidku niklu NiAl oraz wprowadzenie niewielkich dodatków renu oraz tlenku glinu udało się uzyskać znaczący przyrost właściwości mechanicznych NiAl, szczególnie odporności

na kruche pękanie. Wartość  $K_{IC} = 15,19 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  uzyskana dla materiału NiAl 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temperaturze pokojowej pozwala sądzić, że w zakresie temperatur pracy silników lotniczych odporność na kuche pękanie tego materiału będzie znacznie wyższa (por. [158]), gdyż są to temperatury powyżej temperatury przejścia BDTT (*brittle-to-ductile transition temperature*) dla NiAl. Badania właściwości mechanicznych materiału NiAl 0.7Re 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w podwyższonych temperaturach, które nie były przedmiotem rozprawy doktorskiej, są jednym z wątków badawczych dotyczących NiAl, które będą kontynuowane przez autora.

## 6. Bibliografia

- [1] B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J. C. Zhao, and P. R. Subramanian, "A review of very-high-temperature Nb-silicide – based composites," *Metall. Mater. Trans.*, vol. 34A, pp. 2043–2052, 2003.
- [2] J. H. Schneibel, "Beyond Nickel-Base Superalloys," *Proc. Process. Fabr. Adv. Mater. XIII (PFAM XIII)*, pp. 563–576, 2005.
- [3] A. Y. Potanin, Y. S. Pogozev, E. A. Levashov, A. V. Novikov, N. V. Shvindina, and T. A. Sviridova, "Kinetics and oxidation mechanism of MoSi<sub>2</sub> – MoB ceramics in the 600 – 1200°C temperature range," *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. 10478–10486, 2017.
- [4] M. Akinc, M. K. Meyer, M. J. Kramer, A. J. Thom, J. J. Huebsch, and B. Cook, "Boron-doped molybdenum silicides for structural applications," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 261, pp. 16–23, 1999.
- [5] M. Heilmaier, M. Krüger, H. Saage, J. Rösler, D. Mukherji, U. Glatzel, R. Völkl, R. Hüttner, G. Eggeler, Ch. Somsen, T. Depka, H.-J. Christ, B. Gorr, and S. Burk, "Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys," *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 61, pp. 61–67, 2009.
- [6] D. B. Miracle and R. Darolia, "NiAl and its alloys," *Struct. Appl. Intermet. Compd. ed. by JH Westbrook RL Fleischer*, pp. 55–74, 1995.
- [7] H. J. Grabke, "Oxidation of NiAl and FeAl," *Intermetallics*, vol. 7, pp. 1153–1158, 1999.
- [8] D. B. Miracle, "Overview No. 104 The physical and mechanical properties of NiAl," *Acta Metall. Mater.*, vol. 41, pp. 649–684, 1993.
- [9] R. D. Noebe, A. Misra, and R. Gibala, "Plastic flow and fracture of B2 NiAl-based intermetallic alloys containing a ductile second phase," *ISIJ Int.*, vol. 31, pp. 1172–1185, 1991.
- [10] R. Darolia, "NiAl alloys for high-temperature structural applications," *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 43, pp. 44–49, 1991.
- [11] R. Darolia, W. S. Walston, and M. V. Nathal, "NiAl Alloys for Turbine Airfoils," in *Superalloys*, 1996, p. 561.
- [12] R. Darolia, W. S. Walston, and M. V. Nathal, "in: Proceedings of the International Symposium on Nickel and Iron Aluminides, ASM International," 1996, p. 201.
- [13] W. S. Walston, R. Darolia, and D. A. Demania, "Impact resistance of NiAl alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 239–240, pp. 353–361, 1997.
- [14] T. J. Carter, "Common failures in gas turbine blades," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 12, pp. 237–247, 2005.
- [15] R. Darolia, "Ductility and fracture toughness issues related to implementation of NiAl for gas turbine applications," *Intermetallics*, vol. 8, pp. 1321–1327, 2000.
- [16] J. J. Lewandowski, G. M. Michal, I. Locci, and J. D. Rigney, "Fracture toughness and the effects of stress state on fracture of nickel aluminides," *MRS Proc.*, vol. 186, p. 341, 1990.

- [17] G. K. Dey, "Physical metallurgy of nickel aluminides," *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.*, vol. 28, pp. 247–262, 2003.
- [18] G. Frommeyer and R. Rablbauer, "High temperature materials based on the intermetallic compound NiAl reinforced by refractory metals for advanced energy conversion technologies," *Steel Res. Int.*, vol. 79, pp. 507–513, 2008.
- [19] P. Schilke, "Advanced Gas Turbine Materials and Coatings," *General Electric Company*, p. 25, 1991.
- [20] K. Kanlayasiri and B. K. Paul, "A nickel aluminide microchannel array heat exchanger for high-temperature applications," *J. Manuf. Process.*, vol. 6, pp. 72–80, 2004.
- [21] R. Rajendran, "Gas turbine coatings - An overview," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 26, pp. 355–369, 2012.
- [22] X. Fan, L. Zhu, and W. Huang, "Investigation of NiAl intermetallic compound as bond coat for thermal barrier coatings on Mg alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 729, pp. 617–626, 2017.
- [23] T. Takahashi and D. C. Dunand, "Nickel aluminide containing refractory-metal dispersoids: 1: Synthesis by reactive mechanical alloying," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 192–193, pp. 186–194, 1995.
- [24] G. H. Xu, K. F. Zhang, and Z. Q. Huang, "The synthesis and characterization of ultrafine grain NiAl intermetallic," *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, pp. 366–371, 2012.
- [25] S. C. Ur and P. Nash, "Secondary recrystallization and high temperature compressive properties of ODS MA NiAl," *Scr. Mater.*, vol. 47, pp. 405–409, 2002.
- [26] Z. Shang, J. Shen, J. Zhang, L. Wang, L. Wang, and H. Fu, "Effect of microstructures on the room temperature fracture toughness of NiAl-32Cr-6Mo hypereutectic alloy directionally solidified at different withdrawal rates," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 611, pp. 306–312, 2014.
- [27] Z. Shang, J. Shen, L. Wang, Y. Du, Y. Xiong, and H. Fu, "Investigations on the microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy," *Intermetallics*, vol. 57, pp. 25–33, 2015.
- [28] C. Y. Cui, J. T. Guo, and H. Q. Ye, "Effects of Hf additions on high-temperature mechanical properties of a directionally solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 463, pp. 263–270, 2008.
- [29] Y. Liang, J. Guo, Y. Xie, L. Zhou, and Z. Hu, "High temperature compressive properties and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-based eutectic alloy," *Mater. Des.*, vol. 30, pp. 2181–2185, 2009.
- [30] L. Wang, J. Shen, Z. Shang, and H. Fu, "Microstructure evolution and enhancement of fracture toughness of NiAl-Cr(Mo)-(Hf,Dy) alloy with a small addition of Fe during heat treatment," *Scr. Mater.*, vol. 89, pp. 1–4, 2014.
- [31] A. Albitzer, M. Salazar, E. Bedolla, R. A. L. Drew, and R. Perez, "Improvement of the mechanical properties in a nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with Fe, Ga and Mo additions," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 347, pp. 154–164, 2003.
- [32] D. R. Johnson, X. F. Chen, B. F. Oliver, R. D. Noebe, and J. D. Whittenberger,

- “Directional solidification and mechanical properties of NiAl-NiAlTa alloys,” *Intermetallics*, vol. 3, pp. 141–152, 1995.
- [33] F. Azarmi, “Creep properties of nickel aluminide composite materials reinforced with SiC particulates,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, pp. 1779–1785, 2011.
- [34] S. T. Chang, W. H. Tuan, H. C. You, and I. C. Lin, “Effect of surface grinding on the strength of NiAl and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl composites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 59, pp. 220–224, 1999.
- [35] L. Y. Sheng, J. T. Guo, T. F. Xi, B. C. Zhang, and H. Q. Ye, “ZrO<sub>2</sub> strengthened NiAl/Cr(Mo,Hf) composite fabricated by powder metallurgy,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, pp. 231–236, 2012.
- [36] D. Kaliński, M. Chmielewski, K. Pietrzak, and K. Choregiewicz, “An influence of mechanical mixing and hot-pressing on properties of NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 57, pp. 695–702, 2012.
- [37] T. Hughes, E. P. Lautenschlager, J. B. Cohen, and J. O. Brittain, “X-Ray Diffraction Investigation of  $\beta'$ -NiAl Alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 3705–3716, 1971.
- [38] A. Taylor and N. J. Doyle, “Further studies on the nickel–aluminium system. I.  $\beta$ -NiAl and  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> phase fields,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 5, pp. 201–209, 1972.
- [39] M. Harmouche and A. Wolfenden, “Temperature and composition dependence of Young’s modulus in polycrystalline B2 Ni-Al,” *J. Test. Eval.*, vol. 15, p. 101, 1987.
- [40] S. C. Lui, J. W. Davenport, E. W. Plummer, D. M. Zehner, and G. W. Fernando, “Electronic structure of NiAl,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 1582–1597, 1990.
- [41] I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, and B. Sundman, “Thermodynamic assessment of the Al-Ni system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 247, pp. 20–30, Jan. 1997.
- [42] L. A. Dobrzański, *Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1996.
- [43] P. Heller, “Experimental investigations of critical phenomena,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 30, pp. 731–826, 1967.
- [44] B. I. Min, A. J. Freeman, and H. J. F. Jansen, “Magnetism, electronic structure, and Fermi surface of Ni<sub>3</sub>Al,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 6757–6762, 1988.
- [45] A. G. Fox and M. A. Tabbernor, “The bonding charge density of  $\beta'$ -NiAl,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, pp. 669–678, 1991.
- [46] R. Hu and P. Nash, “The enthalpy of formation of NiAl,” *J. Mater. Sci.*, vol. 40, pp. 1067–1069, 2005.
- [47] T. B. Massalski and H. Okamoto, *Binary alloy phase diagrams*. ASM International, 1990.
- [48] W. S. Walston and R. Darolia, “Effect of alloying on physical properties of NiAl,” *MRS Proc.*, vol. 288, p. 237, 1992.
- [49] A. Ball and R. E. Smallman, “The operative slip system and general plasticity of NiAl-II,” *Acta Metall.*, vol. 14, pp. 1517–1526, 1966.
- [50] R. R. Bowman, R. D. Noebe, S. V Raj, and I. E. Locci, “Correlation of deformation

- mechanisms with the tensile and compressive behavior of NiAl and NiAl (Zr) intermetallic alloys," *Metall. Trans. A*, vol. 23A, pp. 1493–1508, 1992.
- [51] M. G. Mendiratta and C. C. Law, "Dislocation energies and mobilities in B2-ordered Fe-Al alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 22, pp. 607–611, 1987.
- [52] B. Lin Lü, G. Qing Chen, S. Qu, H. Su, and W. Long Zhou, "Effect of alloying elements on  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  dislocation in NiAl: A first-principles study," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 417, pp. 9–12, 2013.
- [53] R. D. Noebe, R. R. Bowman, C. L. Cullers, and S. V Raj, "Flow and fracture behavior of NiAl in relation to the brittle-to-ductile transition temperature," *MRS Proc.*, vol. 213, p. 589, 1990.
- [54] E. P. George and C. T. Liu, "Brittle fracture and grain boundary chemistry of microalloyed NiAl," *J. Mater. Res.*, vol. 5, pp. 754–762, 1990.
- [55] S. Reuss and H. Vehoff, "Temperature dependence of the fracture toughness of single phase and two phase intermetallics," *Scr. Metall. Mater.*, vol. 24, pp. 1021–1026, 1990.
- [56] K.-M. Chang, R. Darolia, and H. A. Lipsitt, "Fracture of B2 aluminide single crystals," *MRS Proc.*, vol. 213, p. 597, 1990.
- [57] K. Bochenek, W. Węglewski, J. Morgiel, and M. Basista, "Influence of rhenium addition on microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of NiAl obtained by powder metallurgy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 735, pp. 121–130, 2018.
- [58] V. I. Kazmin, S. T. Mileiko, and V. V Tvardovsky, "Strength of ceramic matrix-metal fibre composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 38, pp. 69–84, 1990.
- [59] S. V. Raj, R. D. Noebe, and R. Bowman, "Observations on the brittle to ductile transition temperatures of B2 nickel aluminides with and without zirconium," *Scr. Metall.*, vol. 23, pp. 2049–2054, 1989.
- [60] W. L. Ren, J. T. Guo, G. S. Li, and J. S. Wu, "The critical temperature for brittle-to-ductile transition of intermetallic compound based on NiAl," *Mater. Lett.*, vol. 58, pp. 1272–1276, 2004.
- [61] C. T. Liu, R. W. Cahn, and G. Sauthoff, Eds., *Ordered Intermetallics — Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992.
- [62] A. Ball and R. E. Smallman, "The deformation properties and electron microscopy studies of the intermetallic compound NiAl," *Acta Metall.*, vol. 14, pp. 1349–1355, 1966.
- [63] D. B. Miracle, "Deformation in NiAl bicrystals," *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, pp. 1457–1468, 1991.
- [64] R. D. Noebe, C. L. Cullers, and R. R. Bowman, "The effect of strain rate and temperature on the tensile properties of NiAl," *J. Mater. Res.*, vol. 7, pp. 605–612, 1992.
- [65] E. M. Schulson and D. R. Barker, "A brittle to ductile transition in NiAl of a critical grain size," *Scr. Metall.*, vol. 17, pp. 519–522, 1983.
- [66] F. Ebrahimi and T. G. Hoyle, "Brittle-to-ductile transition in polycrystalline NiAl," *Acta*

- Mater.*, vol. 45, pp. 4193–4204, 1997.
- [67] R. S. Chen, J. T. Guo, W. L. Zhou, and J. Y. Zhou, “Brittle-to-ductile transition of a multiphase intermetallic alloy based on NiAl,” *Intermetallics*, vol. 8, pp. 663–667, 2000.
- [68] K. B. Povarova, O. A. Skachkov, N. K. Kazanskaya, A. A. Drozdov, A. E. Morozov, and O. N. Makarevich, “NiAl powder alloys: I. Production of NiAl powders,” *Russ. Metall.*, vol. 2011, pp. 844–852, 2011.
- [69] A. A. Zaitsev, Zh. A. Sentyurina, E. A. Levashov, Yu. S. Pogozev, V. N. Sanin, P. A. Loginov, M. I. Petrzhik, “Structure and properties of NiAl-Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Part 1 – Room temperature investigations,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 690, pp. 463–472, 2017.
- [70] J. S. Benjamin, “Mechanical alloying,” *Sci. Am.*, vol. 234, pp. 40–49, 1976.
- [71] E. Ivanov, T. Grigorieva, G. Golubkova, V. Boldyrev, A.B. Fasman, S.D. Mikhailenko, O.T. Kalinina, “Synthesis of nickel aluminides by mechanical alloying,” *Mater. Lett.*, vol. 7, pp. 51–54, 1988.
- [72] J. Joardar, S. K. Pabi, and B. S. Murty, “Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 429, pp. 204–210, 2007.
- [73] M. Atzmon, “In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, pp. 487–490, 1990.
- [74] M. B. Rahaei and D. Jia, “Processing behavior of nanocrystalline NiAl during milling, sintering and mechanical loading and interpretation of its intergranular fracture,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 132, pp. 136–146, 2014.
- [75] C. C. Koch and J. D. Whittenberger, “Mechanical milling / alloying of intermetallics,” vol. 9795, pp. 339–355, 1996.
- [76] F. V Lenel, G. S. Ansell, and E. C. Nelson, “Metallography of aluminum powder extrusions,” *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 9, pp. 117–124, 1957.
- [77] C. C. Koch, “Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying—a review,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 244, pp. 39–48, 1998.
- [78] R. Darolia, “Mechanical properties of high purity single crystal NiAl,” *Intermetallics*, vol. 7, pp. 1195–1202, 1999.
- [79] M. S. Choudry, M. Dollar, and J. A. Eastman, “Nanocrystalline NiAl-processing, characterization and mechanical properties,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 256, pp. 25–33, 1998.
- [80] Y. Yu, J. Zhou, S. Ren, L. Wang, B. Xin, and S. Cao, “Tribological properties of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings at elevated temperatures,” *Tribol. Int.*, vol. 104, pp. 321–327, 2016.
- [81] J. Hashemi and W. Smith, *Foundations of Materials Science and Engineering*. McGraw-Hill Education, 2009.
- [82] S. R. Phillpot, D. Wolf, H. Gleiter, S. F. L. Phillpota, and D. Wolf, “Molecular-dynamics study of the synthesis and characterization of a fully dense, three-dimensional



- nanocrystalline material," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, pp. 847–861, 1995.
- [83] S. Suh, M. Dollar, and P. Nash, "Creep in mechanically alloyed NiAl," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 193, pp. 691–697, 1995.
- [84] P. Grahle and E. Arzt, "Microstructural development in dispersion strengthened NiAl produced by mechanical alloying and secondary recrystallization," *Acta Mater.*, vol. 45, pp. 201–211, 1997.
- [85] A. V. Ponomareva, E. I. Isaev, Y. K. Vekilov, and I. A. Abrikosov, "Site preference and effect of alloying on elastic properties of ternary B2 NiAl-based alloys," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, p. 144117 2012.
- [86] A. V. Ponomareva, Y. K. Vekilov, and I. A. Abrikosov, "Effect of Re content on elastic properties of B2 NiAl from ab initio calculations," *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 274–278, 2014.
- [87] H. Fu, X. Li, W. Liu, Y. Ma, T. Gao, and X. Hong, "Electronic and dynamical properties of NiAl studied from first principles," *Intermetallics*, vol. 19, pp. 1959–1967, 2011.
- [88] T. Hong and A. J. Freeman, "Effect of antiphase boundaries on the electronic structure and bonding character of intermetallic systems: NiAl," *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 6446–6458, 1991.
- [89] M. J. Blackburn and C. C. Law, "Rapidly Solidified Lightweight Durable Disk Material," *Air Force Rep. No. AFWAL-TR-87-4102*, 1987.
- [90] R. Darolia, D. Lahrman, and R. Field, "The effect of iron, gallium and molybdenum on the room temperature tensile ductility of NiAl," *Scr. Metall. Mater.*, vol. 26, pp. 1007–1012, 1992.
- [91] R. Darolia, D. F. Lahrman, R. D. Field, and A. J. Freeman, "Alloy modeling and experimental correlation for ductility enhancement in NiAl," *MRS Proc.*, vol. 133, p. 113, 1988.
- [92] V. I. Levit, I. A. Bul, J. Hu, and M. J. Kaufman, "High tensile elongation of  $\beta$ -NiAl single crystals at 293 K," *Scr. Mater.*, vol. 34, pp. 1925–1930, 1996.
- [93] G. Frommeyer, R. Fischer, J. Deges, R. Rablbauer, and A. Schneider, "APFIM investigations on site occupancies of the ternary alloying elements Cr, Fe, and Re in NiAl," *Ultramicroscopy*, vol. 101, pp. 139–148, 2004.
- [94] G. Frommeyer, R. Rablbauer, and H. J. Schäfer, "Elastic properties of B2-ordered NiAl and NiAl-X (Cr, Mo, W) alloys," *Intermetallics*, vol. 18, pp. 299–305, 2010.
- [95] J. L. Walter and H. E. Cline, "The effect of solidification rate on structure and high-temperature strength of the eutectic NiAl-Cr," *Metall. Trans.*, vol. 1, pp. 1221–1229, 1970.
- [96] H. E. Cline and J. L. Walter, "The effect of alloy additions on the rod-plate transition in the eutectic NiAl-Cr," *Metall. Trans.*, vol. 1, pp. 2907–2917, 1970.
- [97] H. E. Cline, J. L. Walter, E. Lifshin, and R. R. Russell, "Structures, faults, and the rod-plate transition in eutectics," *Metall. Trans.*, vol. 2, pp. 189–194, 1971.
- [98] D. Johnson, X. F. Chen, B. F. Oliver, R. D. Noebe, and J. D. Whittenberger, "Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAl-Cr and the NiAl-(Cr,Mo)

- eutectic systems," *Intermetallics*, vol. 3, pp. 99–113, 1995.
- [99] J. D. Whittenberger, S. V. Raj, I. E. Locci, and J. A. Salem, "Elevated temperature strength and room-temperature toughness of directionally solidified Ni-33Al-33Cr-1Mo," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 1385–1397, 2002.
- [100] J.-M. Yang, S. M. Jeng, K. Bain, and R. A. Amato, "Microstructure and mechanical behavior of in-situ directional solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic composite," *Acta Mater.*, vol. 45, pp. 295–308, 1997.
- [101] C. Y. Cui, Y. X. Chen, J. T. Guo, D. X. Li, and H. Q. Ye, "Preliminary investigation of directionally solidified NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf composite," *Mater. Lett.*, vol. 43, pp. 303–308, 2000.
- [102] J. T. Guo, C. Y. Cui, Y. H. Qi, and H. Q. Ye, "Microstructure and elevated temperature mechanical behavior of cast NiAl-Cr(Mo) alloyed with Hf," *J. Alloys Compd.*, vol. 343, pp. 142–150, 2002.
- [103] J. T. Guo, L. Y. Sheng, Y. X. Tian, L. Z. Zhou, and H. Q. Ye, "Effect of Ho on the microstructure and compressive properties of NiAl-based eutectic alloy," *Mater. Lett.*, vol. 62, pp. 3910–3912, 2008.
- [104] Z. Shang, J. Shen, J. Zhang, L. Wang, and H. Fu, "Effect of withdrawal rate on the microstructure of directionally solidified NiAl–Cr(Mo) hypereutectic alloy," *Intermetallics*, vol. 22, pp. 99–105, 2012.
- [105] Z. Shang, J. Shen, G. Liu, and Y. H. Xu, "Microstructure evolution of directionally solidified NiAl–28Cr–6Mo eutectic alloy under different withdrawal rates," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 1839–1846, 2018.
- [106] Z. Shang, J. Shen, G. Liu, and Y. Xu, "Investigations on the solidification microstructures and room temperature compression properties of Nb-doped NiAl-32Cr-6Mo hypereutectic alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 723, pp. 89–96, 2018.
- [107] "ISO 23146 Advanced Technical Ceramics - Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics - Single-edge V-notch beam (SEVNB) method," 2015.
- [108] M. Chmielewski, S. Nosewicz, J. Rojek, K. Pietrzak, S. Mackiewicz, and B. Romelczyk, "A study of densification and microstructure evolution during hot pressing of NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite," *Adv. Compos. Mater.*, vol. 24, pp. 57–66, 2015.
- [109] S. Nosewicz, J. Rojek, M. Chmielewski, and K. Pietrzak, "Discrete element modeling and experimental investigation of hot pressing of intermetallic NiAl powder," *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, pp. 1745–1759, 2017.
- [110] A. Michalski, J. Jaroszewicz, M. Rosin, and D. Siemiaszko, "NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites produced by pulse plasma sintering with the participation of the SHS reaction," *Intermetallics*, vol. 14, pp. 603–606, 2006.
- [111] P. Hyjek, I. Sulima, and L. Jaworska, "Application of SHS in the manufacture of (NiAl/Ni<sub>3</sub>Al)/TiB<sub>2</sub> composite," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 50, pp. 3724–3735, 2019.
- [112] Y. Kaplanskii, A. A. Zaitsev, E. A. Levashov, P. A. Loginov, and Z. A. Sentyurina, "NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders . Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 717, pp. 48–59, 2018.

- [113] Y. Kaplanskii, E. A. Levashov, A. V Korotitskiy, P. A. Loginov, Z. A. Sentyurina, and A. B. Mazalov, "Influence of aging and HIP treatment on the structure and properties of NiAl-based turbine blades manufactured by laser powder bed fusion," *Addit. Manuf.*, vol. 31, p. 100999, 2020.
- [114] T. Voisin, J. P. Monchoux, L. Durand, N. Karnatak, M. Thomas, and A. Couret, "An innovative way to produce  $\gamma$ -TiAl blades: spark plasma sintering," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 17, pp. 1408–1413, 2015.
- [115] K. Bochenek and M. Basista, "Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications," *Prog. Aerosp. Sci.*, vol. 79, pp. 136–146, 2015.
- [116] M. A. Awotunde, O. O. Ayodele, A. O. Adegbenjo, A. M. Okoro, M. B. Shongwe, and P. A. Olubambi, "NiAl intermetallic composites — a review of processing methods, reinforcements and mechanical properties," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 104, pp. 1733–1747, 2019.
- [117] M. W. Brumm and H. J. Grabke, "Oxidation behaviour of NiAl—II. Cavity formation beneath the oxide scale on NiAl of different stoichiometries," *Corros. Sci.*, vol. 34, pp. 547–561, 1993.
- [118] C. Kaplin, R. Ivanov, M. Paliwal, I. H. Jung, and M. Brochu, "The effect of nanostructure on the oxidation of NiAl," *Intermetallics*, vol. 54, pp. 209–217, 2014.
- [119] N. B. Pilling, "The oxidation of metals at high temperature," *J. Inst. Met.*, vol. 29, pp. 529–582, 1923.
- [120] H. J. Grabke, M. W. Brumm, and B. Wagemann, "The oxidation of NiAl," *Mater. Corros.*, vol. 47, pp. 675–677, 1996.
- [121] I. Rommerskirchen, B. Eltester, and H. J. Grabke, "Oxidation of  $\beta$ -FeAl and Fe-Al alloys," *Mater. Corros.*, vol. 47, pp. 646–649.
- [122] J. C. Yang, K. Nadarzynski, E. Schumann, and M. Rühle, "Electron microscopy studies of NiAl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces," *Scr. Metall. Mater.*, vol. 33, pp. 1043–1048, 1995.
- [123] H. J. Grabke, D. Wiemer, and H. Viehhaus, "Segregation of sulfur during growth of oxide scales," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 47, pp. 243–250, 1991.
- [124] J. Deges, A. Schneider, R. Fischer, and G. Frommeyer, "APFIM investigations on quasi-binary hypoeutectic NiAl-Re alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 353, pp. 80–86, 2003.
- [125] R. Rablbauer, G. Frommeyer, and F. Stein, "Determination of the constitution of the quasi-binary eutectic NiAl-Re system by DTA and microstructural investigations," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 343, pp. 301–307, 2003.
- [126] W. Huang and Y. A. Chang, "A thermodynamic description of the Ni–Al–Cr–Re system," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 259, pp. 110–119, 1999.
- [127] J. G. Webber and D. C. Van Aken, "Studies of a quasi-binary  $\beta$ -NiAl and  $\alpha$ -Re eutectic," *Scr. Metall.*, vol. 23, pp. 193–196, 1989.
- [128] S. M. Merchant and M. R. Notis, "A review: Constitution of the AlCrNi system," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 66, pp. 47–60, 1984.
- [129] A. Misra, Z. L. Wu, M. T. Kush, and R. Gibala, "Deformation and fracture behaviour of

- directionally solidified NiAl-Mo and NiAl-Mo(Re) eutectic composites,” *Philos. Mag. A*, vol. 78, pp. 533–550, 1998.
- [130] B. Han, Y. Ma, H. Peng, L. Zheng, and H. Guo, “Effect of Mo, Ta, and Re on high-temperature oxidation behavior of minor Hf doped  $\beta$ -NiAl alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 102, pp. 222–232, 2016.
- [131] R. Swadźba, “Influence of hafnium on high temperature oxidation of NiAl and Ni<sub>3</sub>Al alloys,” *Pr. Inst. Metal. Żelaza*, vol. 70, pp. 19–29, 2018.
- [132] A. Lasalmonie, “Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines?,” *Intermetallics*, vol. 14, pp. 1123–1129, 2006.
- [133] B. P. Bewlay, M. Weimer, T. Kelly, A. Suzuki, and P. R. Subramanian, “The Science, Technology, and Implementation of TiAl Alloys in Commercial Aircraft Engines,” *MRS Proc.*, vol. 1516, pp. 49–58, 2013.
- [134] M. Chmielewski, K. Pietrzak, A. Strojny-Nędzka, K. Kaszyca, R. Zybala, P. Bazarnik, M. Lewandowska, S. Nosewicz, “Microstructure and thermal properties of Cu-SiC composite materials depending on the sintering technique,” *Sci. Sinter.*, vol. 49, pp. 11–22, 2017.
- [135] M. Demuynck, J. P. Erauw, O. Van der Biest, F. Delannay, and F. Cambier, “Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 1957–1964, 2012.
- [136] R. Zybala, K. Pietrzak, K. Kaszyca, and M. Chmielewski, “Materiały informacyjne Łukasiewicz Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, stanowisko zbudowane w ramach projektu: Zaprojektowanie i zbudowanie stanowiska do iskrowego spiekania proszków techniką SPS,” 2014.
- [137] “ISO 14704, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for flexural strength of monolithic ceramics at room temperature,” 2016.
- [138] M. Nowak and M. Maj, “Determination of coupled mechanical and thermal fields using 2D digital image correlation and infrared thermography : Numerical procedures and results,” *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 8, pp. 630–644, 2017.
- [139] “ASTM E384, Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, [www.astm.org](http://www.astm.org).”
- [140] S. Somiya, *Advanced Materials’ 93: Ceramics, Powders, Corrosion and Advanced Processing*. Newnes, 2012.
- [141] “ILO International Chemical Safety Cards (ICSC) Record Name: ALUMINIUM OXIDE.” [Online]. Available: [http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_version=2&p\\_card\\_id=0351](http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0351).
- [142] “Rhenium – Density – Re.” [Online]. Available: <https://www.periodic-table.org/Rhenium-density/>.
- [143] K. Bochenek, W. Węglewski, J. Morgiel, M. Maj, and M. Basista, “Enhancement of fracture toughness of hot-pressed NiAl-Re material by aluminum oxide addition,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 790, p. 139670, 2020.
- [144] T. Volpp, E. Giiring, E. Arzt, and U. D. B. Mtinchen, “Grain size determination and limits

- to Hall-Petch behavior in nanocrystalline NiAl powders," *Nanostructured Mater.*, vol. 8, pp. 855–865, 1997.
- [145] H. Conrad and K. Jung, "Effect of grain size from mm to nm on the flow stress and plastic deformation kinetics of Au at low homologous temperatures," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 406, pp. 78–85, 2005.
- [146] A. Goudarzi, A. Lalianpour, M. Z. Mehrizi, R. Beygi, and G. B. Eisaabadi, "Fabrication of NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–WC nanocomposite by mechanical alloying and subsequent heat treatment," *Ceram. Int.*, vol. 45, pp. 1–6, 2019.
- [147] J. Yuan, X. Zhang, B. Li, X. Wang, and K. Sun, "Microstructure and tribological behavior of NiAl/WC composites fabricated by thermal explosion reaction at 800°C," *J. Alloys Compd.*, vol. 693, pp. 70–75, 2017.
- [148] P. Ramasundaram and R. Bowman, "An investigation of fatigue and fracture in NiAl–Mo composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 248, pp. 132–146, 1998.
- [149] Z. Zhang and D. L. Chen, "Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength," *Scr. Mater.*, vol. 54, pp. 1321–1326, 2006.
- [150] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and P. D. Desai, *Thermophysical Properties of Matter, Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloys vol 12*. New York: IFI/Plenum, 1975.
- [151] C.-S. Zha, W. A. Bassett, and S.-H. Shim, "Rhenium, an in situ pressure calibrant for internally heated diamond anvil cells," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, pp. 2409–2418, 2004.
- [152] C. Duriez, "Rhenium oxidation by steam at high temperatures," *Oxid. Met.*, vol. 61, pp. 49–67, 2004.
- [153] A. Lange, M. Heilmaier, T. A. Sossamann, and J. H. Perepezko, "Oxidation behavior of pack-cemented Si–B oxidation protection coatings for Mo–Si–B alloys at 1300°C," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 266, pp. 57–63, 2015.
- [154] B. Gorr, S. Burk, and V. B. Trindade, "The Effect of Pre-Oxidation Treatment on the High-Temperature Oxidation of Co – Re – Cr Model Alloys at Laboratory Air," *Oxid. Met.*, vol. 74, pp. 239–253, 2010.
- [155] T. C. Chou, A. Joshi, and C. M. Packer, "Oxidation behavior of rhenium at high temperatures," *Scr. Metall. Mater.*, vol. 28, pp. 1565–1570, 1993.
- [156] H. Murakami, A. Suzuki, F. Wu, P. Kuppusami, and H. Harada, "Application of Ir-base alloys to novel oxidation resistant bond-coatings," in *Tenth International Symposium on Superalloys*, 2004, pp. 19–23.
- [157] J. Romanowska, M. Pytel, and J. Sieniawski, "The microstructure and oxidation resistance of the aluminide coatings deposited by the CVD method on pure nickel and hafnium-doped nickel superalloys," *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 15, pp. 862–872, 2015.
- [158] G. Frommeyer, C. Derder, "Microstructures and mechanical properties of NiAl-(Cr) and TiAl-(Cr) intermetallic alloys," *J. Phys. III France*, vol. 7, pp. 2393–2403, 1997.