

Marek Kostecki¹, Krzysztof Biesiada², Andrzej Olszyna³

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

KOMPOZYTY Ti₃Al-TiB₂

Przedstawiono wyniki modyfikacji fazy Ti₃Al w celu poprawy odporności na pękanie oraz odporności na utlenianie w wysokich temperaturach, poprzez wprowadzenie do osnowy cząstek ceramicznych dwuborku tytanu (TiB₂). Technologia otrzymania kompozytów Ti₃Al-TiB₂ składa się z operacji: mieszania proszków wyjściowych, suszenia $T = 90^{\circ}\text{C}$, granulowania, prasowania jednoosiowego $p = 20$ MPa, dogęszczania izostatycznego $p = 120$ MPa oraz spiekania próbek pod ciśnieniem $p = 35$ MPa w $T = 1673$ K, 1 h. Określono właściwości fizyczne wytwarzanych kompozytów Ti₃Al+x%TiB₂: gęstość, porowatość i nasiąkliwość metodą hydrostatyczną (rys. 3 i 4). Wykonano jakościową analizę fazową kompozytu Ti₃Al+40%wag.TiB₂ (rys. 8). W wyniku spiekania pod ciśnieniem proszków Ti₃Al+x%TiB₂ ($x = 0, 10, 20, 30, 40\%$ wag.) otrzymano materiał o dużej twardości - 920 HV10 i wysokim współczynniku intensywności naprężeń $K_{Ic} = 97 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (rys. 5). Badania kinetyki utleniania przeprowadzono w temperaturze 1173 K w atmosferze powietrza. Krzywe kinetyki utleniania (rys. 9) dla wszystkich badanych kompozytów mają charakter paraboliczny. Wartość stałej szybkości utleniania K_p dla Ti₃Al wynosi $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$, natomiast dla kompozytu Ti₃Al+40%TiB₂ $5 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$. Obecność twardej fazy TiB₂ spowodowała znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych kompozytów Ti₃Al+x%TiB₂. Mechanizm odpowiedzialny za obserwowane wzmocnienie w badanych kompozytach jest związany z wyhamowaniem i odchyleniem pęknięć na cząstkach fazy ceramicznej TiB₂. Natomiast poprawa odporności na utlenianie kompozytu o zawartości 40% TiB₂ wynika prawdopodobnie z obecności zwartej zgorzeli, chroniącej podłoże przed szybkim utlenieniem.

Słowa kluczowe: fazy międzymetaliczne, kompozyty faza międzymetaliczna-ceramika, odporność na kruche pękanie, żaroodporność

Ti₃Al-TiB₂ COMPOSITES

The study is concerned with improving the properties of Ti₃Al, in the first place the fracture toughness and resistance to oxidation at high temperatures, by introducing ceramic particles of titanium diboride (TiB₂) into its matrix. The technology of the Ti₃Al-TiB₂ composites involves the following operations: mixing the starting powders, drying the mixture at $T = 90^{\circ}\text{C}$, granulating, uniaxial pressing at $p = 20$ MPa, isostatic consolidation at $p = 120$ MPa, and sintering the samples at $T = 1673$ K under the pressure $p = 35$ MPa. The physical properties of the sintered composites, such as the density, porosity, and absorptiveness (determined by the hydrostatic method) were examined (Figs. 3, 4). A qualitative phase analysis of the Ti₃Al+40wt.%TiB₂ composite has shown that it contains the Ti₃Al and TiB₂ phases (Fig. 8). After sintering, the Ti₃Al+x%TiB₂ ($x = 0, 10, 20, 30, 40\%$ wt.%) composite shows a high hardness of 920 HV10 and a high stress intensity factor $K_{Ic} = 97 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (value obtained for the Ti₃Al+40wt.%TiB₂ composite). The oxidation kinetics of the composites was examined at a temperature of 1173 K in an air atmosphere. The oxidation kinetics curves are shown in Figure 9. We can see that, in all the sintered samples examined, the curves have the parabolic character. The value of the parabolic oxidation rate constant K_p is equal to $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$ in the Ti₃Al samples and $5 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$ in the Ti₃Al+40%TiB₂ samples. The increased strength of the Ti₃Al+x%TiB₂ composites can be attributed to the presence of the TiB₂ ceramic grains. The hardening occurs as a result of the cracks formed in the ceramic phase particles being deflected and bridged. The increased resistance against oxidation observed in the composite added with 40% of TiB₂ is probably due to the formation of a solid scale, which protects the substrate against rapid corrosion.

Key words: intermetallic phases, intermetallic-ceramic composites, fracture toughness, heat resistance

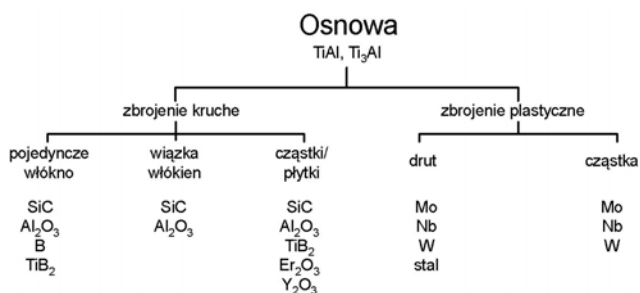
WPROWADZENIE

Fazy międzymetaliczne z kładu Ti-Al charakteryzują się właściwościami pośrednimi między metalami a ceramiką. Do najważniejszych ich zalet należą: wysoka żarowytrzymałość, odporność na pełzanie, odporność korozyjna i mała gęstość ($3,9\div 4,2 \text{ g/cm}^3$) [1], natomiast do wad - wysoka kruchość oraz niskie właściwości wytrzymałościowe w temperaturze pokojowej. Najszersze zastosowanie fazy międzymetaliczne mają w przemyśle lotniczym i samochodowym (wirniki turbosprężarek, zawory wylotowe silników) [2]. Ich mała gęstość po-

zwala na ograniczenie wagi silnika lotniczego, a także redukcję momentu bezwładności wirnika turbiny. Perspektywy zastosowania ich jako nowej generacji materiałów żarowytrzymałych stają się coraz większe ze względu na poprawę odporności na pękanie oraz odporności na korozję w wysokich temperaturach. Najlepsze efekty uzyskuje się poprzez odpowiednie domieszkowanie (Nb, Mo, Ta, Cr) lub wprowadzenie do międzymetalicznej osnowy zbrojenia w postaci cząstek lub włókien

^{1,2} mgr inż., ³ prof. dr hab. inż.

(Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC). Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie system kompozytów, opartych na osnowie fazy międzymetalicznej [3].



Rys. 1. Klasyfikacja kompozytów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, Ti₃Al

Fig. 1. Matrix and reinforcement materials in IMC system

Alternatywnym rozwiązaniem w modyfikacji faz międzymetalicznych w celu poprawy ich właściwości fizykochemicznych może być zastosowanie cząstek TiB₂. Dwuborek tytanu ma unikatową kombinację takich właściwości, jak: wysoka temperatura topnienia (3273 K), stosunkowo mała gęstość (4,52 g/cm³), wysoka twardość (HV 27 GPa) oraz dobra przewodność cieplna

(27 W/m · K) [4]. Przeprowadzone badania mają na celu zbadanie wpływu modyfikacji międzymetalicznej osnowy Ti₃Al cząstkami TiB₂ na wybrane właściwości mechaniczne oraz kinetykę utleniania tych kompozytów w wysokiej temperaturze.

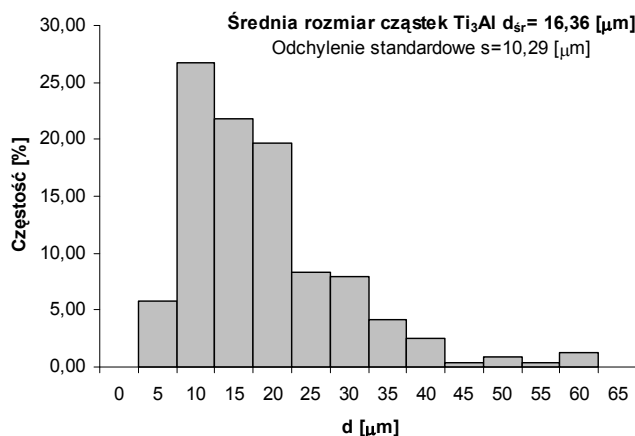
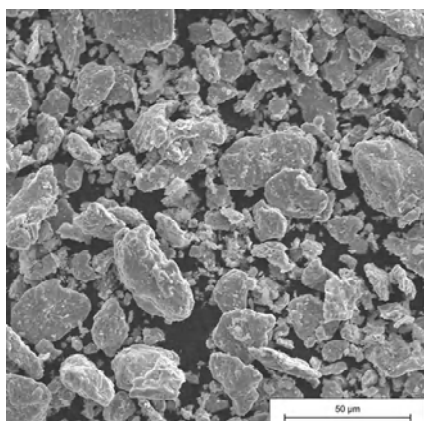
MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiał do badań wykonano z proszków (rys. 2): Ti₃Al produkcji Alfa Aesar oraz TiB₂ dostarczonego przez Borax Consolidated Ltd o czystości 99,5%. Średni rozmiar cząstek Ti₃Al i TiB₂ wynosił odpowiednio 16,36 oraz 1,64 μm.

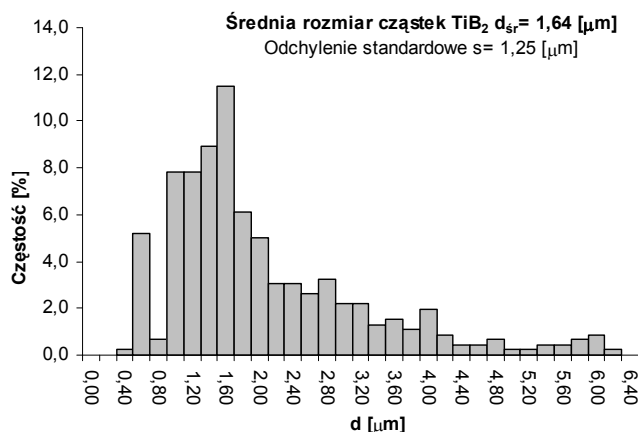
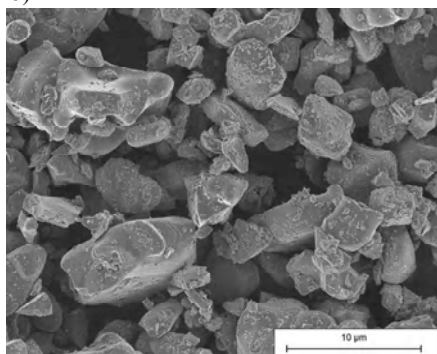
Wykonano mieszaniny proszkowe Ti₃Al+x% TiB₂ dla x = 0, 10, 20, 30, 40% wag. o założonym składzie drogą homogenizacji w młynku agatowym w alkoholu etylowym. Po wysuszeniu proszki granulowano i prasowano pod ciśnieniem 20 MPa. Wypraski w formie walców o średnicy 13 mm i wysokości 10 mm dogęszczano izostatycznie pod ciśnieniem 120 MPa.

Spiekanie pod ciśnieniem (HP) prowadzono w atmosferze argonu ($T = 1673$ K, 1 h, $p = 35$ MPa) [5]. Następnie próbki poddano procesowi szlifowania

a)



b)



Rys. 2. Morfologia oraz rozkład rozmiarów cząstek dla: a) Ti₃Al b) TiB₂

Fig. 2. Morphology and the grain size distribution of the powders: a) Ti₃Al, b) TiB₂

i polerowania z użyciem past diamentowych 3, 1, ¼ µm i oznaczono ich właściwości fizyczne: gęstość pozorną, porowatość i nasiąkliwość metodą ważenia hydrostatycznego. Twardość HV oraz współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} badano metodą wgłębnikową z obciążeniem 100 N przy użyciu twardościomierza Vickersa firmy Future Tech FV-700e.

Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń (K_{Ic}) obliczano według zależności

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E_k}{HV} \right)^{1/2} \cdot \frac{F}{c^{3/2}} \quad (1)$$

gdzie: E_k - moduł Younga kompozytu, HV - twardość, F - siła, c - długość pęknięcia.

Moduł Younga dla kompozytów Ti₃Al + TiB₂ został oszacowany z reguły mieszanin według zależności [6]

$$E_k = E_w E_o / (V_o E_w + V_w E_o)$$

gdzie: V_o i V_w - ułamki objętościowe odpowiednio osnowy i cząstek ceramicznych.

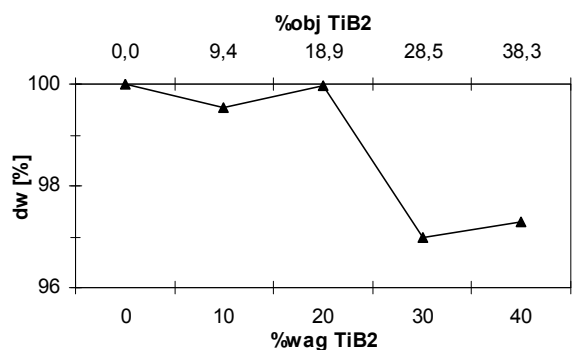
Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono na mikroskopie skaningowym (SEM) HITACHI S3500N i LEO 1530 GEMINI. Przeprowadzono również analizę chemiczną. Skład fazowy badano z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS 1830 (promieniowania CuK_α). Jakościową analizę fazową przeprowadzono na podstawie zapisów w zakresie kątowym $2\Theta = 20 \div 120$ z krokiem $0,05^\circ$, czas zliczania 3 s. Badania żaroodporności w atmosferze powietrza w temperaturze 1173 K wykonano, korzystając z aparatury mikrotermograwimetrycznej.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań gęstości względnej (dw), porowatości zamkniętej (P_z) i nasiąkliwości (N) kompozytów Ti₃Al+x%wag.TiB₂ przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

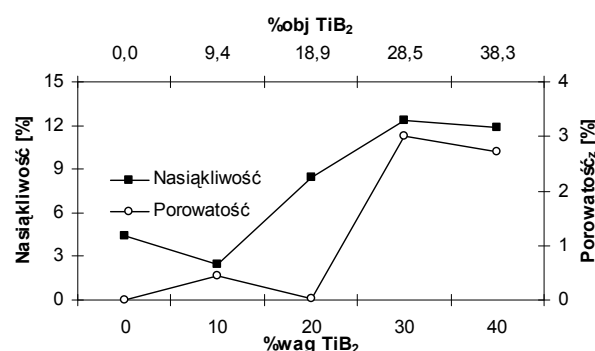
Na podstawie analizy zależności gęstości względnej kompozytów Ti₃Al-TiB₂ w funkcji zawartości TiB₂ można stwierdzić, że zagęszczenie spieków nieznacznie maleje wraz ze wzrostem objętości względnej cząstek ceramicznych TiB₂. Wartości gęstości względnej zmieniają się od 99% dla 0% TiB₂ do 96% dla 40% wag. TiB₂ (rys. 3). Wartości gęstości korelują z wartościami nasiąkliwości i porowatości (rys. 4).

Stwierdza się, że obecność supertwardych cząstek TiB₂ znacznie poprawia twardość kompozytów Ti₃Al + TiB₂ (rys. 5). Twardość kompozytów na osnowie fazy Ti₃Al umacnianej cząstkami TiB₂ wzrasta wraz ze zwiększaniem udziału cząstek TiB₂ od 481 HV10 dla 0% wag. TiB₂ do 920 HV10 dla 40% wag. TiB₂.



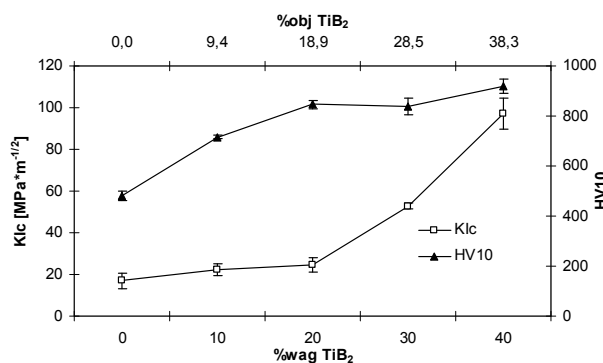
Rys. 3. Gęstości względnej (dw) kompozytu Ti₃Al+x%TiB₂ w zależności od objętości i zawartości TiB₂

Fig. 3. Relative density (dw) of the Ti₃Al+x%TiB₂ composites as a function of the weight and volumetric contents (expressed in percent - x%) of TiB₂



Rys. 4. Porowatości zamkniętej (P_z) i nasiąkliwości (N) kompozytu Ti₃Al+x%TiB₂ w zależności od objętości i zawartości TiB₂

Fig. 4. Closed porosity (P_z) and water absorbability (N) of the Ti₃Al+x%TiB₂ composites as a function of the weight and volumetric contents (expressed in percent - x%) of TiB₂



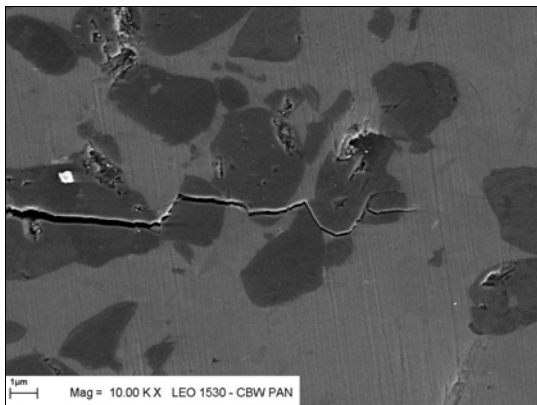
Rys. 5. Twardości i odporności na kruche pęknięcie kompozytu Ti₃Al+x%TiB₂ w funkcji objętości i zawartości cząstek TiB₂

Fig. 5. Hardness and fracture toughness of the composites depending on the content (wt.%) of the TiB₂ particles in the Ti₃Al matrix

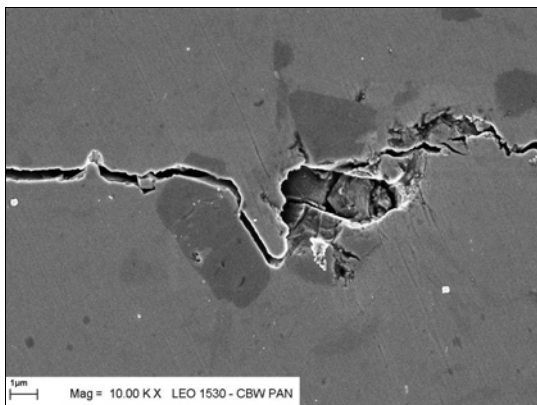
Odporność na kruche pęknięcie (K_{Ic}) kompozytów Ti₃Al-TiB₂ zmienia się wraz ze wzrostem udziału cząstek ceramicznych (rys. 5). Dla czystego Ti₃Al wartość współczynnika K_{Ic} wynosi $17 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, natomiast po wprowadzeniu do osnowy 40% wag. TiB₂ wartość K_{Ic}

wzrasta prawie sześciokrotnie do wartości $97 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Sposób propagacji pęknięcia w kompozytach $\text{Ti}_3\text{Al-TiB}_2$ przedstawiono na rysunku 6. Ciemne obszary reprezentują cząstki TiB_2 , natomiast jasne stanowią osnowę Ti_3Al .

a)



b)



Rys. 6. Propagacja pęknięcia (SEM) w kompozycie: a) $\text{Ti}_3\text{Al}+40\%$ wag. TiB_2 - hamowanie pęknięcia na cząstkach fazy TiB_2 , b) $\text{Ti}_3\text{Al}+30\%$ wag. TiB_2 - odchylenie pęknięcia na cząstkach fazy TiB_2

Fig. 6. SEM photographs of the composites: a) $\text{Ti}_3\text{Al}+40\text{wt.}\% \text{TiB}_2$, showing cracks stopped at the TiB_2 grains, b) $\text{Ti}_3\text{Al}+30\text{wt.}\% \text{TiB}_2$, showing crack deflection at a TiB_2 grain

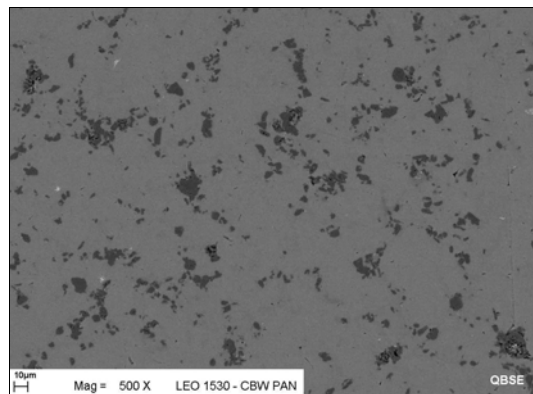
Transkystaliczne pęknięcie w osnowie, napotykając ziarna TiB_2 , ulega wyhamowaniu oraz odchyleniu i tym można tłumaczyć tak duży wzrost odporności na kruche pękanie kompozytów $\text{Ti}_3\text{Al-TiB}_2$.

W celu wyjaśnienia przyczyny znacznego wzrostu odporności na kruche pękanie badanych kompozytów przeprowadzono badania mikrostruktury spieków. Na rysunku 7 są widoczne homogenicznie rozmieszczone w osnowie ziarna-aglomeraty TiB_2 . Średni rozmiar tych aglomeratów mieści się w przedziale $2\div 3 \mu\text{m}$ przy udziale 10% wag. TiB_2 i $9\div 14 \mu\text{m}$ przy udziale 40% wag. TiB_2 .

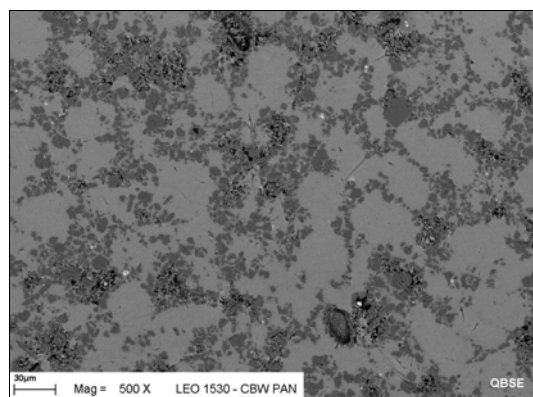
Jakościowa analiza fazowa kompozytu $\text{Ti}_3\text{Al}+40\% \text{TiB}_2$ (rys. 9) wykazała, że w wyniku spiekania nie

powstały żadne nowe fazy. Istniejące piki zidentyfikowano jako pochodzące od fazy Ti_3Al i TiB_2 .

a)

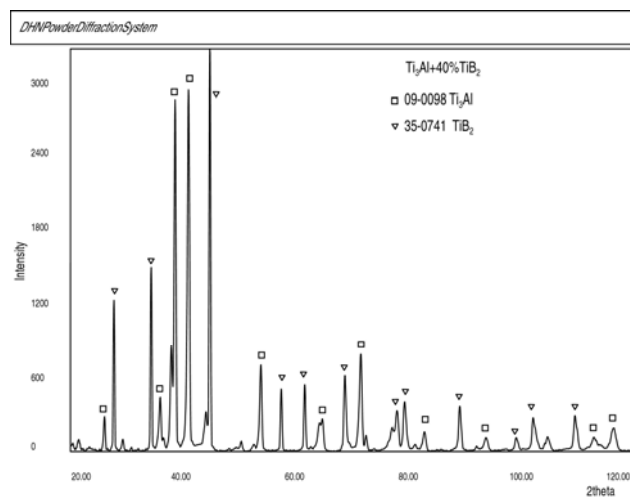


b)



Rys. 7. Obrazy (SEM) kompozytów: a) $\text{Ti}_3\text{Al}+10\%$ wag. TiB_2 , b) $\text{Ti}_3\text{Al}+40\%$ wag. TiB_2

Fig. 7. SEM photographs of the composites: a) $\text{Ti}_3\text{Al}+10 \text{ wt.}\% \text{TiB}_2$, and b) $\text{Ti}_3\text{Al}+40 \text{ wt.}\% \text{TiB}_2$



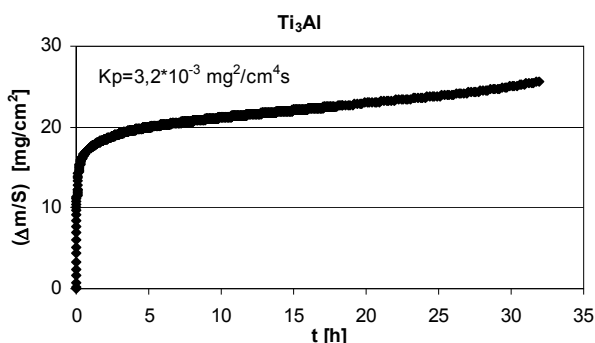
Rys. 8. Dyfraktogram kompozytu $\text{Ti}_3\text{Al}+40\%$ wag. TiB_2

Fig. 8. Diffraction pattern of the $\text{Ti}_3\text{Al}+40 \text{ wt.}\% \text{TiB}_2$ composite

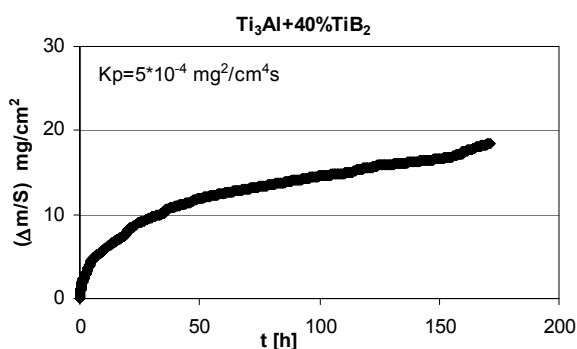
Krzywe kinetyki utleniania badanych materiałów miały charakter paraboliczny (rys. 9). Dla pełnego zobrazowania charakteru krzywych określono zależność $(\Delta m/S)^2$ w funkcji czasu. Stanowiły one podstawę do uzyskania zależności liniowej dla materiału ulegającego

korozji według prawa parabolicznego oraz wyznaczenia parabolicznej stałej szybkości korozji K_p .

a)

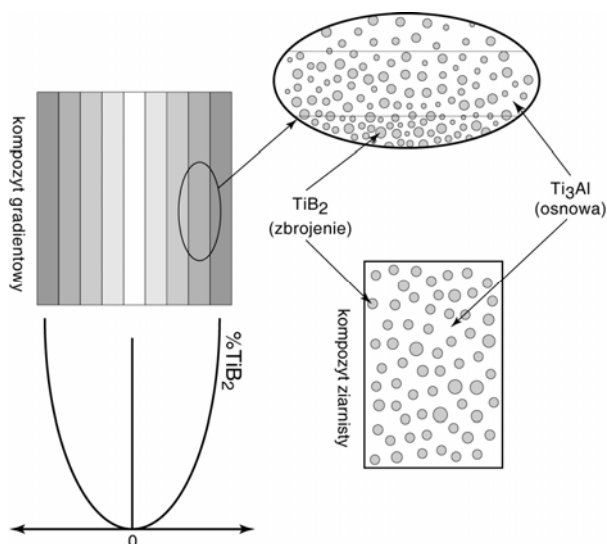


b)



Rys. 9. Kinetyka utleniania: a) Ti₃Al (spiekany swobodnie), b) spiekany pod ciśnieniem Ti₃Al + 40% wag. TiB₂

Fig. 9. Oxidation kinetics of sintered samples: a) Ti₃Al, b) Ti₃Al + 40%wt. TiB₂



Rys. 10. Schemat budowy kompozytu ziarnistego i gradientowego Ti₃Al+x%TiB₂

Fig. 10. Schematic representation of granular and gradient-type Ti₃Al+x%TiB₂ composites

Stwierdzono, że kompozyty z udziałem cząstek ceramicznych mają lepszą odporność na utlenianie. Szybkość utleniania dla czystego spieku Ti₃Al wynosi $K_p = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$, natomiast dla spieków o zawar-

tości 40% wag. TiB₂ maleje do $K_p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$. Jest to spowodowane prawdopodobnie utworzeniem się zwartej zgorzeli na powierzchni spieku.

W trakcie prac doświadczalnych wykonano kompozyt gradientowy Ti₃Al+x%TiB₂. Kompozyt ten składa się z warstw o różnym udziale cząstek ceramicznych, schematycznie przedstawiony na rysunku 10.



Rys. 11. Gradientowy kompozyt Ti₃Al+x%TiB₂ spiekany pod ciśnieniem
Fig. 11. Gradient Ti₃Al+x%TiB₂ composite sintered under pressure

Warstwy o największym udziale wagowym fazy ceramicznej (40%) znajdują się najbardziej na zewnątrz, natomiast w kierunku środka w kolejnych warstwach udział fazy ceramicznej zmniejsza się: 30, 20, 10 i 0% wag. TiB₂. Mikrostrukturę kompozytu gradientowego o osnowie Ti₃Al przedstawiono na rysunku 11. Ze względu na stosowaną metodę wytwarzania na zdjęciach nie widać wyraźnej granicy pomiędzy poszczególnymi warstwami.

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że proces spiekania pod ciśnieniem kompozytów na osnowie fazy międzymetalicznej Ti₃Al z zawierających ceramiczne cząstki TiB₂ (10, 20, 30 i 40% wag.) pozwala na uzyskanie małej porowatości i gęstości bliskiej gęstości teoretycznej.

Wprowadzenie do osnowy fazy międzymetalicznej Ti₃Al ceramicznych cząstek TiB₂ wpływa na poprawę właściwości mechanicznych kompozytu, takich jak: twardość i odporność na kruche pękanie. Poprawa tych właściwości jest tym większa, im większy jest udział cząstek TiB₂ w osnowie. Najlepsze właściwości mechaniczne uzyskano dla 40% wag. zawartości TiB₂, HV10 = 920 i $K_{Ic} = 97 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$.

Cząstki TiB₂ wpływają także na poprawę odporności na utlenianie w wysokiej temperaturze. Zawartość 40% wag. TiB₂ zmniejsza szybkość utleniania z $K_p = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$ (dla czystego Ti₃Al) do $K_p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$.

Uzyskano kompozyt gradientowy Ti₃Al-TiB₂ o mikrostrukturze charakteryzującej się brakiem wyraźnej granicy międzywarstwowej oraz jednorodnym rozkładem fazy ceramicznej w objętości poszczególnych warstw.

Praca finansowana przez KBN w ramach projektu PBZ-KBN 041/T08/2001.

LITERATURA

- [1] Bystrzycki J., Varin R.A., Bojar Z., Postęp w badaniach stopów na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych z udziałem aluminium, *Inżynieria Materiałowa* 1996, 5, 137-148.
- [2] Varin R.A., Structural and functional intermetallics - an overview, *Inżynieria Materiałowa* 2001, 1, 11-17.
- [3] Ward-Close C.M., Minor R., Doorbar P.J., Intermetallic-matrix composites - a review, *Intermetallics* 1996, 4, 217-229.
- [4] Mroz C., Advanced Refractory Technologies Inc, *American Ceramic Society Bulletin* 1995, 74, 6, 164-165.
- [5] Biesiada K., Olszyna A., Kompozyty $Ti_3Al - ZrO_2$, *Kompozyty (Composit)* 2003, 3, 7, 182-186.
- [6] Blicharski M., Wstęp do inżynierii materiałowej, WNT, Warszawa 2001, 394.

Recenzent
Jan Sieniawski