

Anna Świdowska-Środa¹, Zbigniew Witczak³, Adam Presz⁴

Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN, ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

Dariusz Oleszak²

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

MIKROSTRUKTURA I TWARDOŚĆ KOMPOZYTÓW $Ti_3Al/TiAl/Al_2O_3$ SPIEKANYCH POD WYSOKIM CIŚNIENIEM

Przedstawiono wyniki badań kompozytów z drobnoziarnistą osnową o strukturze faz międzymetalicznych $Ti_3Al/TiAl$, zbrojonych cząstkami Al_2O_3 . Stop dwufazowy $Ti_3Al/TiAl$ o składzie chemicznym $Ti-48Al-2Cr$ (% at.) i strukturze płytkowej (rys. 1) otrzymano metodą konwencjonalnego odlewania. Następnie, odlew rozdrabniano mechanicznie w młynku kulowym. Uzyskany proszek mieszano z komercyjnym proszkiem Al_2O_3 (10 i 20% wag.) i ponownie mielono (rys. 2). Proszki spiekano w prasie wysokociśnieniowej w temperaturze $960^\circ C$ pod ciśnieniem 3 GPa. Spiek bez dodatku ceramiki miał jednorodną mikrostrukturę z pasmowym rozmieszczeniem faz międzymetalicznych w ziarnach (rys. 5). Mikrostruktura próbek z dodatkiem Al_2O_3 była bardziej rozdrobiona w stosunku do spieku dwufazowego (rys. 6). Wprowadzony proszek ceramiczny występował jako dyspersyjne cząstki w ziarnach faz międzymetalicznych oraz w postaci dużych obszarów jednofazowych Al_2O_3 . Stopień niejednorodności mikrostruktury był większy przy większym udziale proszku Al_2O_3 . Wszystkie spieki miały co najmniej dwukrotnie wyższą mikro-twardość $HV_{0.02}$ w stosunku do materiału w stanie lanym (tab. 1). Twardość kompozytów, pomimo różnego udziału ceramiki, była taka sama w granicach błędów pomiaru i większa jedynie o około 10% od $HV_{0.02}$ spieku dwufazowego.

Słowa kluczowe: fazy międzymetaliczne Ti-Al, struktura kompozytowa, spiekanie wysokociśnieniowe

MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS OF $Ti_3Al/TiAl/Al_2O_3$ COMPOSITES SINTERED UNDER HIGH PRESSURE

$Ti_3Al/TiAl$ - based fine grained intermetallic matrix composites reinforced with alumina were studied. Two-phase alloy with chemical composition $Ti-48Al-2Cr$ (at.%) exhibiting a lamellar structure (Fig. 1) was obtained by a conventional casting. Next, the alloy was crushed and subjected to mechanical milling in a laboratory ball mill. The resulting powder was mixed with a commercial alumina powder (10 and 20 wt.%) and milled again (Fig. 2). After that, the powders were sintered at $960^\circ C$ under the pressure of 3 GPa. The samples without Al_2O_3 showed uniform microstructure with a band-like distribution of intermetallic compounds (Fig. 5). The microstructure of the samples containing alumina was more refined comparing to two-phase sinter (Fig. 6). The alumina powder was located inside the grains of intermetallics as a dispersive particles. However, single-phase areas of Al_2O_3 were also observed. For higher alumina content the homogeneity of microstructure was smaller. The measured microhardness for all sintered samples was at least two times bigger if compared to the as-cast sample (Tab. 1). The hardness of the composites, despite of the various alumina content, was the same within experimental error and only 10% higher than for two-phase sintered sample.

Key words: intermetallic phases Ti-Al, composite structure, high-pressure sintering

WSTĘP

Kompozyty z lekką osnową metaliczną są nowoczesnymi materiałami konstrukcyjnymi o wyjątkowo atrakcyjnych właściwościach mechanicznych w odniesieniu do swojej gęstości. W tej grupie szczególnie miejsce zajmują kompozyty z osnową o strukturze uporządkowanych faz międzymetalicznych, zachowującą dobre parametry wytrzymałościowe do wysokiej temperatury homologicznej, często bliskiej temperaturze topnienia. W ostatnich latach, również w Polsce, prowadzone były prace dotyczące badań kompozytów z osnową o strukturze fazy międzymetalicznej, w tym kompozytów z osnową z układu Ti-Al [1-3]. W układzie Ti-Al wy-

stępują trzy fazy uporządkowane: Ti_3Al (α_2), $TiAl$ (γ) i Al_3Ti . Najlepszy zespół właściwości wykazują stopy z dwufazową mikrostrukturą $\alpha_2+\gamma$ o składzie chemicznym Ti (45÷48% at.) Al [4]. Materiały te mają z reguły mikrostrukturę płytkową (ziarna z przemiennie ułożonymi płytkami faz α_2 i γ), choć możliwe jest także otrzymanie mikrostruktury typu „dupleks” (ziarna płytkowe oraz równoosiowe ziarna fazy γ). Generalnie, mikrostruktura płytkowa charakteryzuje się lepszą odpornością na pęknięcie, wyższą wytrzymałością zmęczeniową i żarowytrzymałością, natomiast ustępuje mikrostrukturze typu „dupleks” pod względem plastyczności. W celu

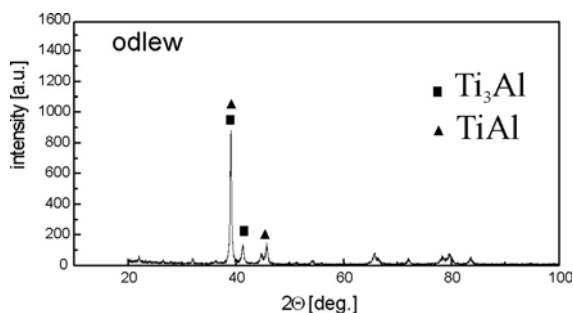
¹ dr inż., ^{2,3} dr, ⁴ mgr inż.

poprawy plastyczności są stosowane dodatki stopowe, które stabilizują bardziej plastyczną fazę γ , na przykład Cr. Chrom powoduje ponadto wzrost wytrzymałości poprzez umocnienie roztworowe i podwyższenie odporności na utlenianie.

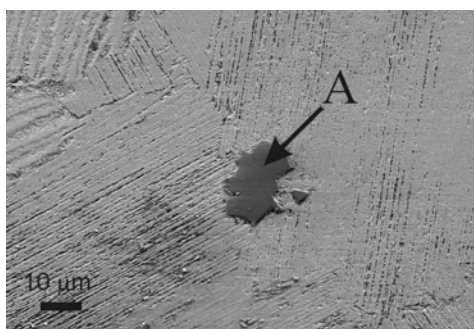
Celem pracy było otrzymanie i ocena właściwości kompozytu z cząstkami Al_2O_3 w dwufazowej osnowie $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$. Oczekiwano, że obecność dyspersyjnych cząstek ceramicznych spowoduje poprawę parametrów wytrzymałościowych materiału, w tym jego odporności na pękanie. Prezentowana praca przedstawia wyniki wstępnych badań w tym temacie.

MATERIAŁ WYJŚCIOWY

Materiałem wyjściowym był stop lany $\text{Ti-48Al-2Cr}\%$ at. wytapiany w piecu próżniowym firmy Kopp. Analiza składu fazowego wykonana na dyfraktometrze SIMENS D5000 z anodą miedzianą (rys. 1) oraz obserwacje prowadzone na skaningowym mikroskopie elektronowym GEMINI LEO 1530 (SEM) pokazały, że materiał ma strukturę dwufazową $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ typu płytkowego. Obserwacje SEM ujawniły ponadto obecność trzeciej fazy, cząstek o wymiarach rzędu kilku, kilkadziesiąt mikrometrów, występujących głównie na granicach ziaren płytkowych $\alpha_2 + \gamma$ (rys. 2). Mikroanaliza składu chemicznego (SEM OXFORD ISIS) wykazała, że są to cząstki Al_2O_3 . Mikrotwardość Vickersa mierzona na mikrotwardościomierzu firmy ZWICK pod obciążeniem 2 N ($\text{HV}_{0.02}$) wynosiła 465 ± 14 ($\text{SD} = 58$), a współczynnik zmienności $\text{WZ} = 0,12$.



Rys. 1. Zapis dyfrakcji rentgenowskiej stopu $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ w stanie lanym
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ as cast alloy

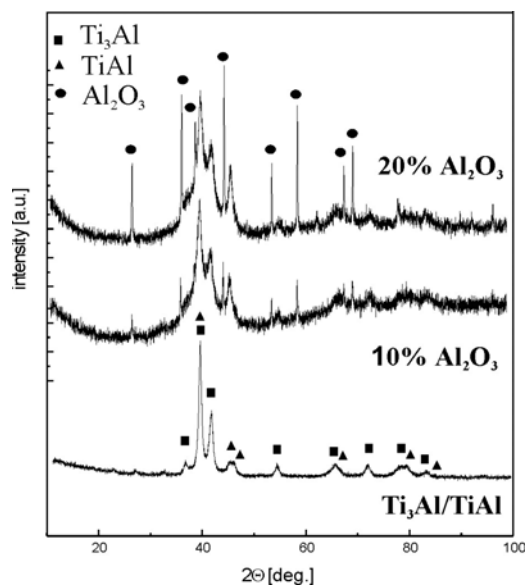


Rys. 2. Obraz SEM mikrostruktury stopu w stanie lanym, zaznaczono cząstkę fazy Al_2O_3

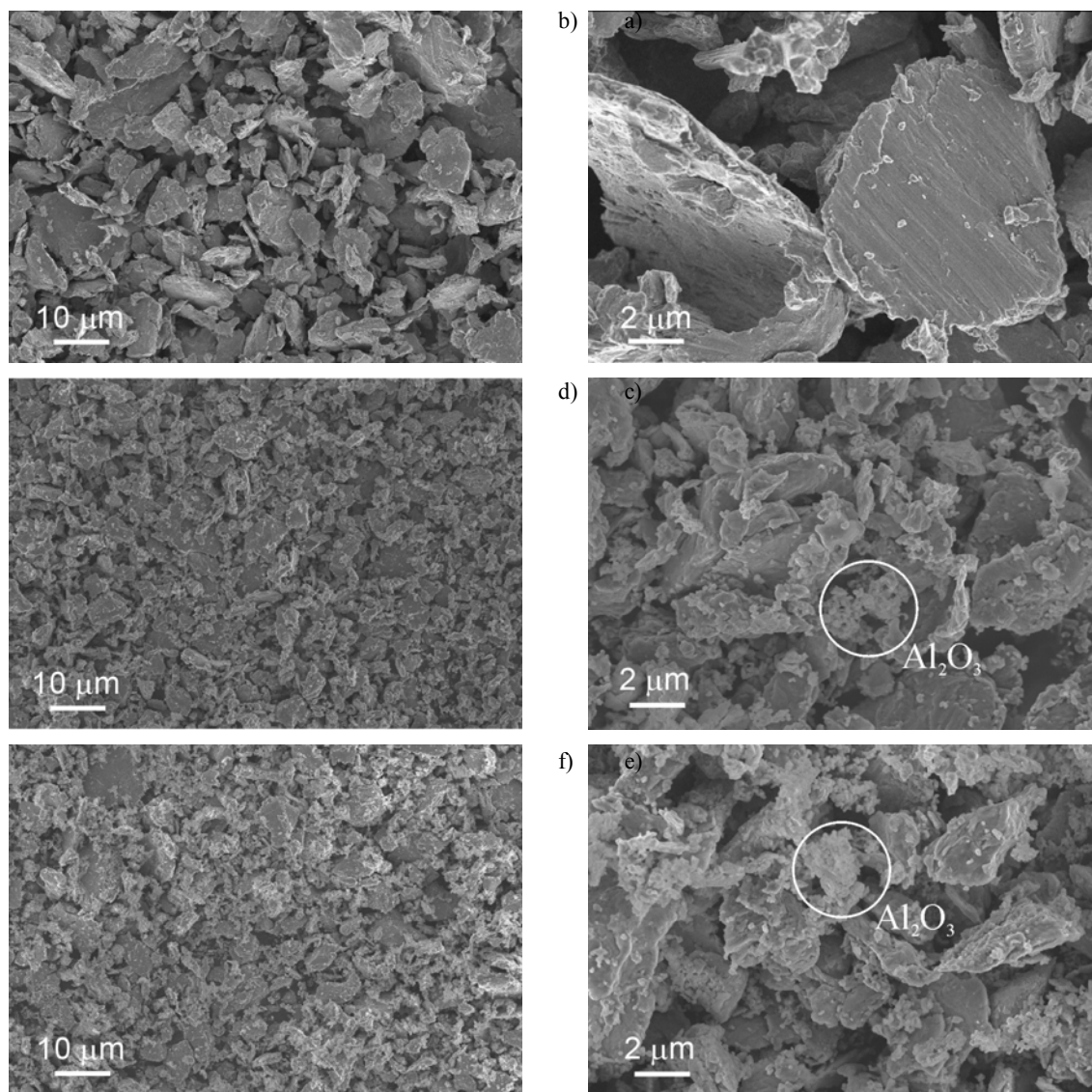
Fig. 2. SEM picture of the as cast alloy microstructure, the particle of Al_2O_3 phase is marked

PROSZEK

Stop w stanie lanym rozdrobnilo wstępnie do cząstek o średnicy poniżej 1 mm. Następnie, 12 g wsad mielono przez 5 godzin w konwencjonalnym, planetarnym młynku kulowym firmy FRITSCH ze stalowymi kulami o średnicy 12 mm. Stosunek masy kul do masy wsadu wynosił 11:1, a prędkość obrotowa młynka 250 obrotów na minutę. Proces prowadzono w alkoholu etylowym. Powierzchnia właściwa proszku określona na podstawie izotermii BET, uzyskanej metodą adsorpcji azotu (aparatury GEMINI 2360 V2.01 firmy Instrument ID), wynosiła $0,79 \text{ m}^2/\text{g}$. Zanieczyszczenie żelazem z materiału mielnika stanowiło około 0,73% at. Proszek faz międzymetalicznych mieszano z komercyjnym proszkiem Al_2O_3 w proporcjach wagowych 90:10 oraz 80:20, co z dobrym przybliżeniem odpowiada również ich udziałom objętościowym. Powierzchnia właściwa wykorzystanego proszku Al_2O_3 wynosiła $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$, a odpowiadająca tej powierzchni średnia wielkość cząstek $0,3 \mu\text{m}$. Wsady mieszanek o masie 3 g mielono dodatkowo przez 3 godziny, zachowując pozostałe parametry takie same jak dla procesu pierwszego. Dyfraktogramy proszków przedstawiono na rysunku 3. Zapisy wskazują na silniejsze rozdrobnienie oraz, prawdopodobnie, zdefektowanie ziaren faz międzymetalicznych w proszkach kompozytowych w stosunku do proszku wyjściowego. Świadczą o tym poszerzone refleksy dyfrakcyjne. Jest to efekt dłuższego czasu rozdrabniania oraz wysokiej energii mielenia w drugim etapie; stosunek masy kul do masy wsadu wynosił w tym przypadku 44:1.



Rys. 3. Zapis dyfrakcji rentgenowskiej proszków
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of powders



Rys. 4. Obrazy SEM proszków: (a, b) $Ti_3Al/TiAl$, (c, d) $Ti_3Al/TiAl+10\%Al_2O_3$, (e, f) $Ti_3Al/TiAl+20\%Al_2O_3$
 Fig. 4. SEM pictures of powders: (a, b) $Ti_3Al/TiAl$, (c, d) $Ti_3Al/TiAl+10\%Al_2O_3$, (e, f) $Ti_3Al/TiAl+20\%Al_2O_3$

Proszek dwufazowy $Ti_3Al/TiAl$ składał się z niezaglomerowanych, płytkowych cząstek o geometrii wyoblonych, płaskich wielokątów, nierzadko bliskich geometrii koła (rys. 4a, b). Grubość płytek nie przekraczała $10\ \mu m$. Drugi wymiar zmienił się od pojedynczych

mikrometrów do dziesiątek mikrometrów. Proszki po drugim etapie mielenia były drobniejsze. Cząstki miały bardziej równoosiowy kształt, a ich krawędzie zostały wyoblone w stosunku do stanu wyjściowego (rys. 4c-f). W czasie wysokoenergetycznego mielenia/mieszania miał miejsce proces mechanicznego spajania drobnych cząstek faz międzymetalicznych oraz cząstek Al_2O_3 , w wyniku którego utworzyły się cząstki kompozytowe. Proces ten nie zaszedł jednak do końca - część proszku ceramicznego pozostała w postaci luźnych aglomeratów, niezwiązanych z fazą międzymetaliczną (rys. 4d, f). Zanieczyszczenie żelazem z materiału mielnika było

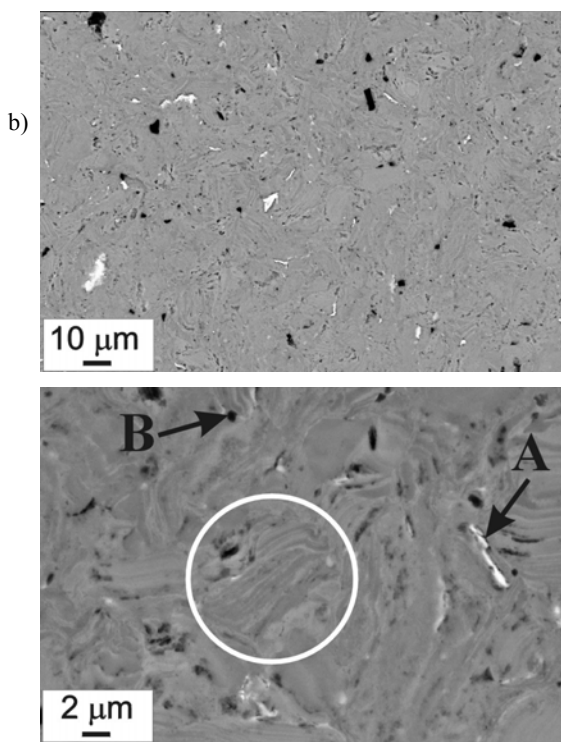
znacznie większe niż po pierwszym procesie i stanowiło około 2,5% at.

SPIEKI

Spieki z proszku bez oraz z dodatkiem cząstek ceramicznych otrzymywano metodą wysokociśnieniowego prasowania na gorąco w komorze toroidalnej. Przygotowanie proszków do zagęszczania odbywało się według jednakowej procedury. Wszystkie proszki były wygrzewane w próżni 60 Pa w temperaturze $450^\circ C$ w czasie 1 godziny. Naważki luźnego proszku o masie około 0,1 g ponownie odgazowywano w matrycy (próżnia $5 \cdot 10^{-2}$ Pa/15 min), po czym zagęszczano jednoosowo pod ciśnieniem 0,2 GPa. Tak uzyskane wypraski ($\phi = 4\ mm$, $h = 4\ mm$) umieszczano w układzie do wysokociśnieniowego spiekania. Proces konsolidacji prowadzono według schematu: (i) prasowanie w temperaturze poko-

jowej do osiągnięcia ciśnienia wewnątrz komory 3 GPa, (ii) grzanie do 960°C z prędkością 20°C/s, (iii) wytrzymanie w zadanej temperaturze, w czasie 1 min, (iv) chłodzenie z piecem. Analiza fazowa RTG pokazała, że we wszystkich spiekach, tak bez ceramiki, jak i w kompozytach, stopień zdefektowania faz międzymetalicznych był mniejszy niż w proszkach. Obserwowano wyostrenie pików spowodowane, prawdopodobnie, wystąpieniem procesów zdrowienia i/lub rekrytalizacji. Refleksy były jednak poszerzone w stosunku do tych w odlewie. Można stąd wnioskować, że procesy mielenia i konsolidacji proszków doprowadziły do rozdrobnienia ziaren osnowy.

^{a)} Spiek bez dodatku ceramiki miał jednorodną mikrostrukturę, z pasmowym rozmieszczeniem faz międzymetalicznych w obszarach odpowiadających, prawdopodobnie, pierwotnym cząstkom proszku (rys. 5). Obserwacje SEM ujawniły również obecność wtrąceń fazy bogatej w żelazo, pochodzących z mielnika (A), i Al_2O_3 , pochodzących z odlewu (B).



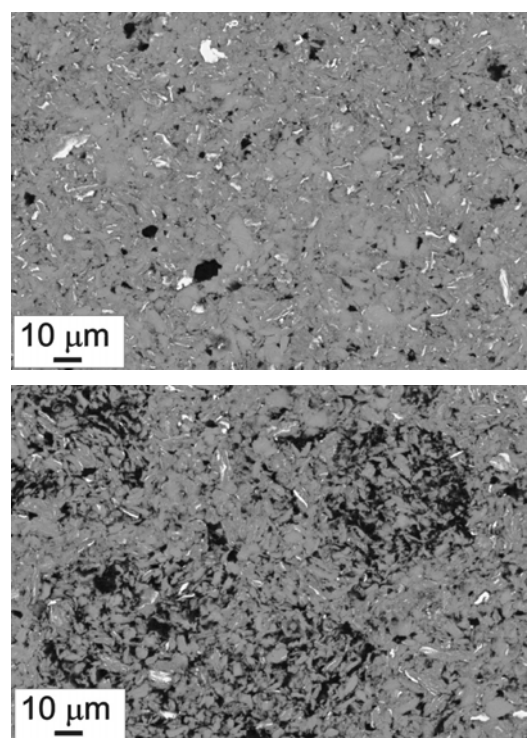
Rys. 5. Obraz SEM mikrostruktury spieku $Ti_3Al/TiAl$: struktura pasmowa zaznaczona okręgiem, wtrącenie fazy bogatej w żelazo (A), wtrącenie Al_2O_3 (B)

Fig. 5. SEM picture of $Ti_3Al/TiAl$ sinter microstructure: band-like structure in circle, inclusion of iron-rich phase (A), inclusion of Al_2O_3 (B)

Mikrostruktura próbek z dodatkiem Al_2O_3 była bardziej rozdrobniona w stosunku do spieku dwufazowego (rys. 6). Wprowadzony proszek ceramiczny występował jako dyspersyjne cząstki w ziarnach faz międzymetalicznych (rys. 6c) oraz w postaci dużych obszarów jednofazowych Al_2O_3 (rys. 6b). Stopień niejednorodności mikrostruktury był większy przy większym udziale proszku Al_2O_3 . Udział fazy bogatej w Fe był większy niż w spie-

ku dwufazowym (por. rys. 5a i 6a), co wynika z różnicy zawartości materiału mielnika w proszkach. Mikrostruktura otrzymanych kompozytów była podobna, zatem w pracy przedstawiono reprezentatywne obrazy SEM, uzyskane dla spieku z 20% wag. proszku Al_2O_3 .

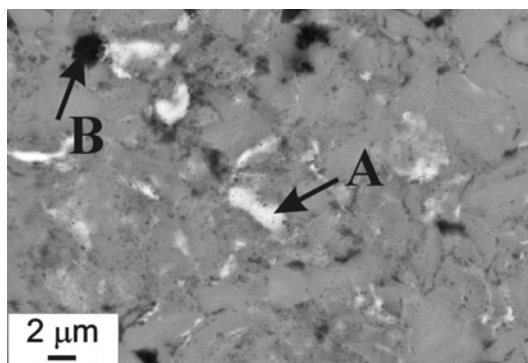
Wszystkie spieki miały co najmniej dwukrotnie wyższą mikrotwardość w stosunku do materiału w stanie litym. Mikrotwardość kompozytów, pomimo różnego udziału ceramiki, była taka sama w granicach błęd pomiaru i większa jedynie o około 10% od HV_{02} spieku dwufazowego. Wynika to z faktu, że istotna część dodanego proszku ceramicznego pozostała w postaci zaglomerowanej, zatem udział umacniających, dyspersyjnych cząstek Al_2O_3 w osnowie był nieznaczny. Stopień jednorodności właściwości spieków, wyrażony wartością współczynnika zmienności HV_{02} , był zróżnicowany, ale we wszystkich wypadkach wyższy niż dla odlewu. Parametr WZ HV_{02} , który jest jednocześnie względną miarą homogeniczności mikrostruktury, miał konsekwentnie najniższą wartość dla materiału dwufazowego, największą dla kompozytu z 20% udziałem Al_2O_3 . Wyniki pomiarów mikrotwardości HV_{02} oraz parametry WZ HV_{02} podano w tabeli 1.



a)

b)

c)



Rys. 6. Obraz SEM mikrostruktury spieku $Ti_3Al/TiAl/Al_2O_3$: a) obszar jednorodny, b) obszar bogaty w Al_2O_3 , c) dyspersyjne cząstki Al_2O_3 w ziarnach o strukturze faz międzymetalicznych, wtrącenie fazy bogatej w żelazo (A), wtrącenie Al_2O_3 (B)

Fig. 6. SEM picture of $Ti_3Al/TiAl/Al_2O_3$ sinter microstructure: a) homogeneous area, b) Al_2O_3 - rich area, c) dispersive particles of Al_2O_3 phase in intermetallic grains, inclusion of iron-rich phase (A), inclusion of Al_2O_3 (B)

TABELA 1. Mikrotwardość badanych spieków
TABLE 1. Microhardness of sinters

Spiek	Mikrotwardość HV_{02} (SD)	Współczynnik zmienności
$Ti_3Al/TiAl$	918 ± 20 (SD = 32)	WZ = 0,03
$Ti_3Al/TiAl$ 10% wag. Al_2O_3	1115 ± 53 (SD = 75)	WZ = 0,07
$Ti_3Al/TiAl$ 20% wag. Al_2O_3	1092 ± 67 (SD = 100)	WZ = 0,09

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki dotyczą wstępnych badań spieków z osnową o strukturze faz międzymetalicznych $Ti_3Al/TiAl$, w tym kompozytów zbrojonych cząstkami ceramicznymi Al_2O_3 .

- Twardość spieków była co najmniej dwukrotnie większa od twardości materiału w stanie lanym.

- W przypadku spieku dwufazowego $Ti_3Al/TiAl$ osiągnięto istotną poprawę stopnia jednorodności mikrostruktury, a tym samym jednorodności właściwości materiału w stosunku do wyników dla odlewu.
- Zastosowany proces mielenia/mieszania proszków $Ti_3Al/TiAl$ i Al_2O_3 nie doprowadził do uzyskania jednorodnej mieszaniny, a w konsekwencji homogenicznej mikrostruktury kompozytowej po spiekaniu.
- W celu otrzymania jednorodnej mikrostruktury kompozytów należy przeprowadzić próby z zastosowaniem innej metody mieszania proszków i/lub innego typu proszku Al_2O_3 .

Niniejsza praca finansowana była w ramach projektu badawczego KBN-041/T08/02-09.

LITERATURA

- [1] Ślężiona J., Olszówka-Myalska A., Formanek B., Zastosowanie ilmenitu do wytwarzania kompozytów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Al-Fe i Al-Ti, *Inżynieria Materiałowa* 2003, 4-5 (135-136), 188-195.
- [2] Olszyna A., Michalski A., Oleszak D., Garbacz H., Biesiada K., Jaroszewski J., Matysiak H., Rosiński M., Świdarska-Środa A., Kompozyty o zmodyfikowanych właściwościach na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al i Ni-Al, *Inżynieria Materiałowa* 2003, 4-5 (135-136), 195-203.
- [3] Świdarska-Środa A., Kurzydłowski K.J., Wyrzykowski J., Quantitative analysis of Al_2O_3 particles in $Al_3Ti/Al_2O_3/Al$ composites, *Materials Characterization* (w druku).
- [4] Clemens H., Kestler H., Processing and applications of intermetallic gamma-Ti-Al-based alloys, *Advanced Engineering Materials* 2000, 9, 551-570.

Recenzent
Józef Ślężiona