

Krzysztof Biesiada¹, Andrzej Olszyna²

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

KOMPOZYTY $Ti_3Al-ZrO_2$

Przedstawiono wyniki badań nad modyfikacją właściwości Ti_3Al , przede wszystkim zwiększenia odporności materiału na kruche pękanie poprzez wprowadzenie do osnowy cząstek ceramicznych tetragonalnego tlenku cyrkonu (TZ-3Y). Technologia kompozytów $Ti_3Al-ZrO_2$ składała się z następujących operacji: mieszanie proszków wyjściowych, suszenie ($T = 90^\circ C$), granulowanie, prasowanie jednoosiowe ($p = 20$ MPa), dogęszczanie izostaticzne ($p = 120$ MPa) oraz spiekanie swobodne próbek ($T = 1400+1550^\circ C$, 1 h), w próżni, argonie lub też spiekanie próbek pod ciśnieniem ($T = 1400^\circ C$, 1 h, $p = 35$ MPa) (rys. 3). Następnie oznaczono właściwości fizyczne kompozytów $Ti_3Al+x\%ZrO_2$, takie jak: gęstość, porowatość, nasiąkliwość metodą hydrostatyczną (rys. rys. 4-6). Przeprowadzono również jakościową analizę fazową kompozytu $Ti_3Al+40\%$ wag. ZrO_2 , która wykazała występowanie następujących faz: tetragonalny, jednoskośny (śladowe ilości) tlenek cyrkonu oraz heksagonalny Ti_3Al (rys. 7). Zbadano także własności wytrzymałościowe: twardość HV i odporność na kruche pękanie metodą Vickersa (rys. rys. 9 i 10).

W wyniku spiekania kompozytu $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ ($x = 0, 10, 20, 30, 40\%$ wag.) pod ciśnieniem ($p = 35$ MPa) otrzymano materiały o wysokiej twardości 710 HV10 i wysokim współczynniku intensywności naprężeń $K_{Ic} = 45$ MPa \cdot m^{1/2} (wartość dla kompozytu $Ti_3Al+40\%$ wag. ZrO_2).

Wzrost właściwości wytrzymałościowej kompozytów $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ należy przypisać obecności ziaren fazy ceramicznej t- ZrO_2 . Grupa mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane wzmocnienie w badanych kompozytach jest bezpośrednio związana z przemianą fazową odmiany tetragonalnej w jednoskośną.

Słowa kluczowe: fazy międzymetaliczne, kompozyty intermetalik-ceramika, odporność na kruche pękanie

 $Ti_3Al-ZrO_2$ COMPOSITES

The study is concerned with the modification of the properties of Ti_3Al , in particular aimed at improving the fracture toughness of this material, by introducing ceramic particles of the tetragonal zirconium oxide (TZ-3Y) into its matrix. The technological operations involved in the production of the $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ composite are: mixing the starting powders, drying the mixture at $T = 90^\circ C$, granulating, uniaxial pressing at $p = 20$ MPa, isostatic compacting at $p = 120$ MPa, and free sintering at $T = 1400+1550^\circ C$ in vacuum or argon for 1 h or hot pressing at $T = 1400^\circ C$, $p = 35$ MPa for 1 h (Fig. 3). The physical properties of the $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ composites thus produced, such as the density, porosity and absorptivity were determined using the hydrostatic method (Figs. 4-6). The phases identified in the $Ti_3Al+40wt.\%ZrO_2$ composite by a qualitative phase analysis were: tetragonal and monoclinic (traces) zirconium oxides and hexagonal Ti_3Al (Fig. 7). The strength properties of the composite, such as the hardness (HV) and fracture toughness, were also examined using the Vickers method (Figs. 9 and 10).

The $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ ($x = 0, 10, 20, 30, 40$ wt.%) composites hot-pressed under a pressure of 35 MPa show a high hardness of 710 HV10 and a high stress intensity factor K_{Ic} of 45 MPa \cdot m^{1/2} (the latter value was measured in the $Ti_3Al+40wt.\%ZrO_2$ composite).

The increased values of the strength parameters of the $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ composites can be attributed to the presence of the t- ZrO_2 ceramic phase grains. The mechanisms responsible for the hardening observed in the composites can directly be related to the tetragonal-to-monoclinic phase transformation that takes place during the sintering.

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

WPROWADZENIE

Materiały na osnowie faz międzymetalicznych, w tym z układu Ti-Al należą do nowej generacji tworzyw funkcjonalnych i konstrukcyjnych charakteryzujących się unikatowymi właściwościami fizykochemicznymi. Ze względu na małą gęstość oraz stabilność właściwości mechanicznych w szerokim zakresie temperatury materiały te są szczególnie atrakcyjne dla zastosowań w przemyśle energetycznym, motoryzacyjnym oraz lotniczym. Wykorzystywane są jako materiały na łopatki turbin silników odrzutowych i spalinowych oraz zawory

silników spalinowych o dużej mocy, podczas eksploatacji których występują szczególnie trudne warunki pracy [1].

Głównym czynnikiem ograniczającym zastosowanie materiałów na osnowie faz międzymetalicznych jest stosunkowo mała ich plastyczność w temperaturze pokojowej, co czyni je trudno obrabialnymi dostępnymi technologiami [2]. Drugim istotnym ograniczeniem jest odporność na utlenianie w podwyższonej temperaturze [3]. Dotychczasowe wyniki badań stopów na osnowie faz

¹ mgr inż., ² prof. dr hab. inż.

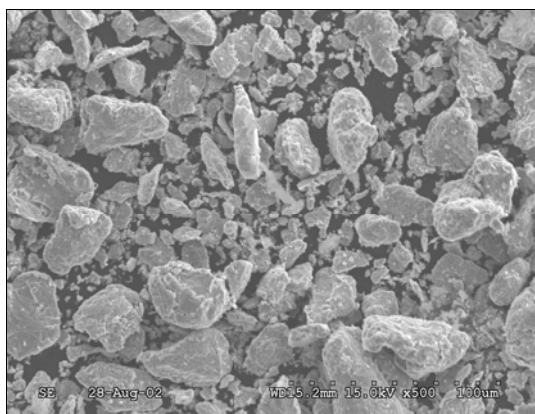
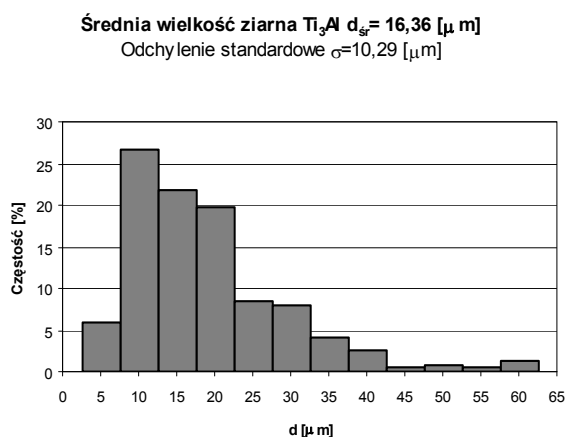
międzymetalicznych z różnymi dodatkami zdają się sugerować, że ich właściwości użytkowe w znacznej mierze zależą od mikrostruktury [4].

Szczególną grupę tworzyw stanowią kompozyty na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al umacniane cząstkami ceramicznymi. Wprowadzenie fazy ceramicznej do osnowy - fazy międzymetalicznej może powodować między innymi wzrost odporności na kruche pękanie, na zużycie ściernie, utlenianie i pękanie.

Celem niniejszej pracy stała się modyfikacja właściwości Ti_3Al poprzez wprowadzenie cząstek ceramicznych tetragonalnego tlenku cyrkonu.

PRACE DOŚWIADCZALNE

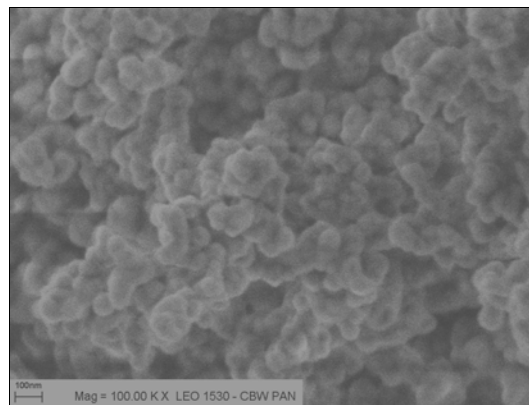
Surowcami do badań były proszki: Ti_3Al produkcji Alfa Aesar, Karlsruhe, Niemcy oraz ZrO_2 (TZ-3Y) produkcji TOSOH Corporation, Yamaguchi, Japan. Czystość chemiczna Ti_3Al wynosiła 99,5%. Na rysunku 1 przedstawiono morfologię proszku Ti_3Al oraz rozkład wielkości cząstek.



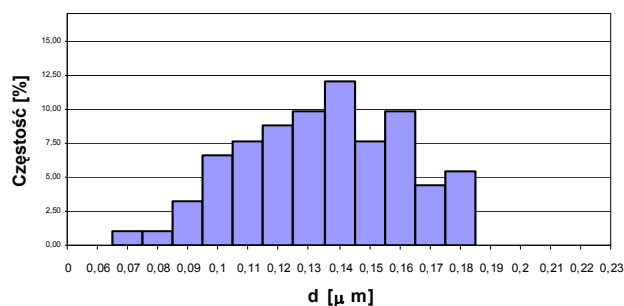
Rys. 1. Morfologia proszku oraz rozkład wielkości cząstek Ti_3Al
Fig. 1. Morphology and the grain size distribution of the Ti_3Al powder

Tetragonalny tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru ($ZrO_2+3mol.\%Y_2O_3$) charakteryzował się następującymi właściwościami: średnia wielkość cząstek

0,141 μm (rys. 2), powierzchnia właściwa 16 m^2/g oraz czystość fazowa 100% t- ZrO_2 . Z surowców tych wykonano mieszaniny proszkowe $Ti_3Al+x\%wag.ZrO_2$ ($x = 0, 10, 20, 30, 40$) o założonym składzie drogą homogenizacji w młynku agatowym w alkoholu etylowym.



Średnia wielkość ziarna ZrO_2 $d_{sr} = 0,141$ [μm]
Odchylenie standardowe $\sigma = 0,044$ [μm]

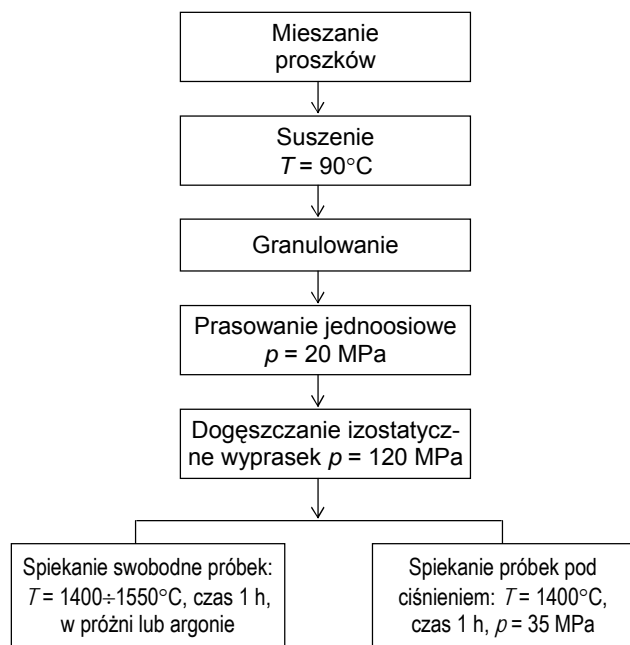


Rys. 2. Morfologia proszku oraz rozkład wielkości cząstek tlenku cyrkonu
Fig. 2. Morphology and the grain size distribution of the zirconium oxide powder

Po wysuszeniu proszki granulowano, a następnie formowano metodą prasowania jednoosiowego pod ciśnieniem 20 MPa i doprasowywano izostatycznie pod ciśnieniem 120 MPa. Prasowane były w formie walców $\phi = 13$ mm, $H = 10$ mm. Zagęszczanie przeprowadzono dwiema metodami: metodą spiekania swobodnego ($T = 1400\div 1550^\circ C$, 1 h w próżni $p = 10^{-4}$ Pa lub Ar) lub spiekania pod ciśnieniem ($T = 1400^\circ C$, 1 h, $p = 35$ MPa). Techniki wytwarzania materiałów kompozytowych przedstawiono schematycznie na rysunku 3. Spieczone kształtki poddano procesowi szlifowania i polewania, przy użyciu past diamentowych 3, 1, $\frac{1}{4}$ μm , a następnie oznaczono ich właściwości fizyczne, takie jak: gęstość, porowatość, nasiąkliwość metodą ważenia hydrostatycznego z użyciem wagi RADWAG WPS. Zmierzono twardość HV (przy obciążeniu 10 kG) oraz współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} (metodą wgłębnikową przy obciążeniu 10 kG) na kruchościomierzu FV-700B firmy Future-Tech. Skład fazowy badano

na dyfraktometrze PHILIPS 1830 o promieniowaniu $\text{CuK}\alpha$. Jakościową analizę fazową przeprowadzono na podstawie zapisów wykonanych w zakresie kątowym 2θ $20\div 20^\circ$

z krokiem $2\theta - 0,05^\circ$, czas zliczenia 3 s. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono przy użyciu mikroskopu skaningowego (SEM) HITACHI S3500N i LEO 1500.



Rys. 3. Technika wytwarzania materiałów kompozytowych $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$

Fig. 3. Flow chart of the fabrication of the $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ composites

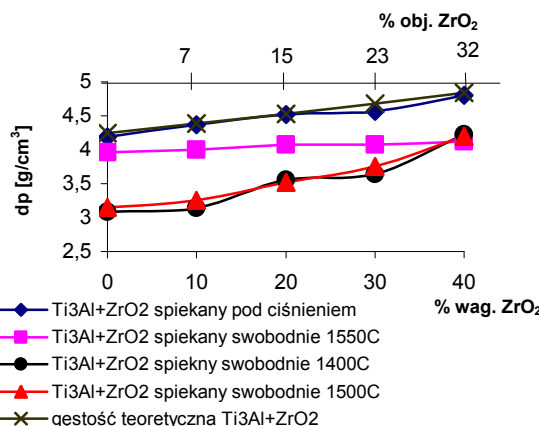
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań gęstości pozornej, względnej oraz nasiąkliwości przedstawiono w formie graficznej na rysunkach 4-6. Gęstość pozorna dp kompozytu $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ zależy zarówno od metody spiekania, jak i od temperatury spiekania. Dla spiekania swobodnego można zaobserwować wzrost gęstości pozornej dp spieków wraz ze wzrostem zawartości tlenku cyrkonu od $3,08 \text{ g/cm}^3$ (dla 0% wag. ZrO_2) do $4,22 \text{ g/cm}^3$ (dla 40% wag. ZrO_2)

w temperaturze 1400°C oraz od $3,15 \text{ g/cm}^3$ (dla 0% wag. ZrO_2) do $4,19 \text{ g/cm}^3$ (dla 40% wag. ZrO_2) w temperaturze 1500°C . Gęstość kompozytu $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ spiekane w 1550°C oscyluje wokół wartości 4 g/cm^3 . Najwyższe wartości gęstości pozornej dp badanego kompozytu występują podczas spiekania pod ciśnieniem w temperaturze 1400°C i są one bliskie wartościom teoretycznym.

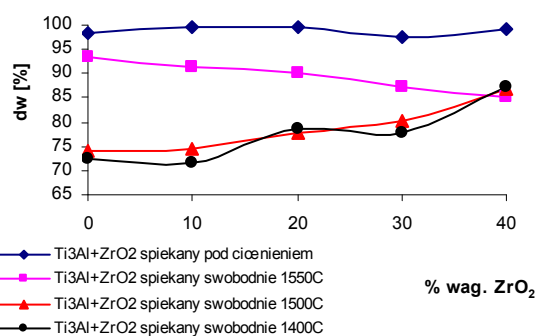
Na podstawie uzyskanych zależności gęstości względnej w funkcji zawartości % wag. ZrO_2 (rys. 5) należy stwierdzić, że najlepsze wartości gęstości uzyskuje się dla kompozytów spiekanych pod ciśnieniem - mieszczą

się one w przedziale $97\div 99\%$. Cechują się one znacznie mniejszą porowatością ($1\div 2\%$) w stosunku do kompozytów $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ spiekanych swobodnie ($5\div 25\%$).



Rys. 4. Zmiany gęstości pozornej dp i teoretycznej dt kompozytu $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ w zależności od udziału (% wag.) ZrO_2 w kompozycie

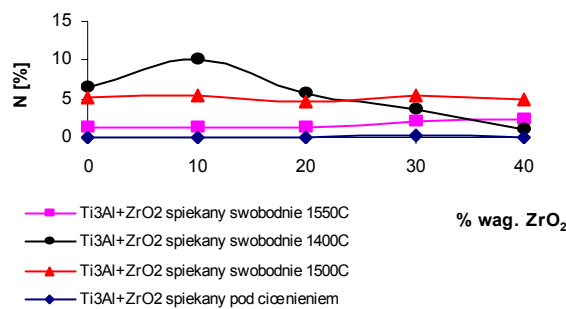
Fig. 4. Relative density d_r and theoretical density d_t of a $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ composite depending on the (% wt.) ZrO_2 content



Rys. 5. Zmiany gęstości względnej dw kompozytu $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ w zależności od udziału (% wag.) ZrO_2 w kompozycie

Fig. 5. Relative density d_w of a $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ composite depending on the (% wt.) ZrO_2 content

Kompozyty $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ spiekane pod ciśnieniem charakteryzują się brakiem nasiąkliwości. Natomiast nasiąkliwość kompozytów $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ spiekanych swobodnie zmienia się od około 1 do 10% (rys. 6).



Rys. 6. Zmiany nasiąkliwości kompozytu $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ w zależności od udziału (% wag.) ZrO_2 w kompozycie

Fig. 6. Absorptivity of the $\text{Ti}_3\text{Al}+x\%\text{ZrO}_2$ composite as a function of the (% wt.) ZrO_2 content

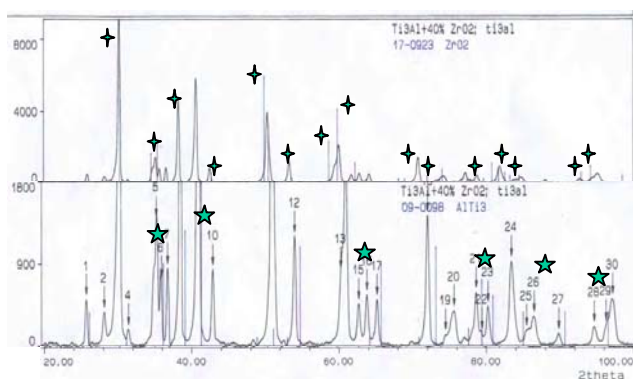
Przeprowadzona jakościowa analiza fazowa kompozytu z zawartością 40% wag. ZrO_2 wykazała występowanie następujących faz: tetragonalny, jednoskośny tlenek cyrkonu oraz heksagonalny Ti_3Al .

Udział fazy jednoskośnej V_j generowanej podczas spiekania można określić według zależności

$$V_j = \frac{1,603 \cdot I/111/j}{1,603 \cdot I/111/j + I/111/T} \cdot 100\%$$

gdzie: $I/111/j$ jest intensywnością refleksu /111/ fazy jednoskośnej, zaś $I/111/T$ jest intensywnością refleksu /111/ fazy tetragonalnej.

Obliczona wartość udziału objętościowego jednoskośnego ZrO_2 wynosi jedynie 6%.



Rys. 7. Analiza fazowa kompozytu $Ti_3Al+40\%$ wag. ZrO_2 spiekane pod ciśnieniem ($1400^\circ C/1\ h, p = 35\ MPa$)

Fig. 7. Phase analysis of the $Ti_3Al+40\%ZrO_2$ composite hot pressed at $T = 1400^\circ C$ for 1 hour, $p = 35\ MPa$

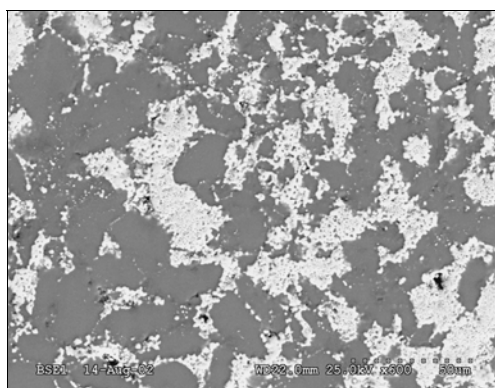
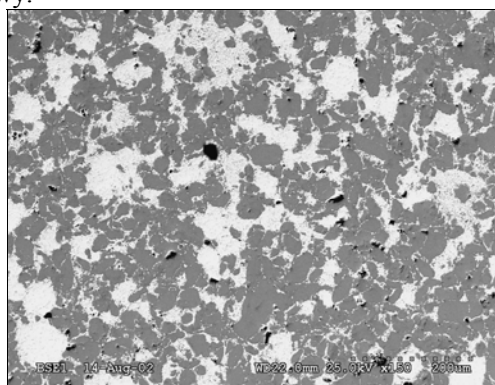
Typową mikrostrukturę kompozytu ziarnistego $Ti_3Al+40\%$ wag. ZrO_2 spiekane pod ciśnieniem przedstawiono na rysunku 8. Ciemna faza to osnowa (Ti_3Al), natomiast jasna faza to ziarna ZrO_2 . Homogenicznie rozmieszczone w objętości kompozytu ziarna ZrO_2 posiadają nieregularny kształt oraz średnią wielkość $65\ \mu m$. Wskazuje to na silną tendencję tlenku cyrkonu do aglomeracji.

Badania właściwości mechanicznych kompozytów ograniczono do pomiarów twardości (rys. 9) i współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} (rys. 10).

Z przedstawionych wyników pomiaru twardości dla kompozytu $Ti_3Al+x\%$ ZrO_2 spiekane pod ciśnieniem można stwierdzić, że wprowadzanie ZrO_2 do osnowy Ti_3Al powoduje wzrost twardości do 710 HV10 (dla 20% wag. ZrO_2), natomiast dalszy wzrost udziału fazy ceramicznej nieznacznie obniża ten parametr do 664 HV10 (dla 40% wag. ZrO_2).

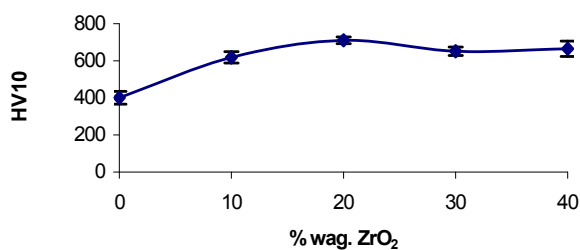
Odporność na kruche pękanie K_{Ic} dla kompozytu $Ti_3Al+x\%$ ZrO_2 spiekane pod ciśnieniem wzrasta wraz ze wzrostem udziału ZrO_2 (dla czystego Ti_3Al wartość współczynnika K_{Ic} wynosi $18\ MPa \cdot m^{1/2}$, natomiast po wprowadzeniu do osnowy 40% wag. ZrO_2 wartość K_{Ic}

wynosi $45\ MPa \cdot m^{1/2}$). Zatem jest wzrost K_{Ic} o 150% w wyniku wprowadzenia 40% wag. (32% obj.) ZrO_2 do osnowy.



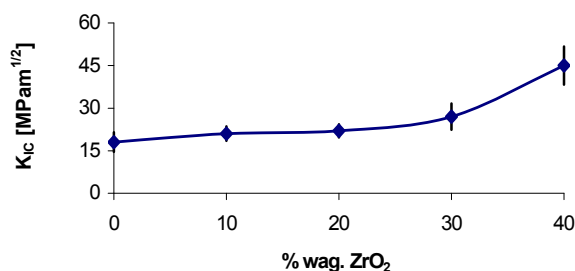
Rys. 8. Typowe mikrostruktury kompozytu ziarnistego $Ti_3Al+40\%$ wag. ZrO_2 spiekane pod ciśnieniem $1400^\circ C/1\ h, p = 35\ MPa$

Fig. 8. Typical microstructures of the grular $Ti_3Al+40\%wt.ZrO_2$ composite hot - pressed at $T = 1400^\circ C$ for 1 hour, $p = 35\ MPa$



Rys. 9. Wpływ udziału tlenku cyrkonu na twardość kompozytu $Ti_3Al+x\%$ ZrO_2 spiekane pod ciśnieniem ($1400^\circ C/1\ h, p = 35\ MPa$)

Fig. 9. Effect of the ZrO_2 admixture on the hardness of a hot-pressed $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ composite ($1400^\circ C/1\ h, p = 35\ MPa$.)



Rys. 10. Wpływ udziału tlenku cyrkonu na współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} kompozytu $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ spiekane pod ciśnieniem ($1400^\circ C/1\ h, p = 35\ MPa$)

Fig. 10. Effect of the ZrO_2 admixture on the stress intensity factor K_{Ic} in hot pressed $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ composite ($1400^\circ C/1\ h, p = 35\ MPa$)

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone wstępne wyniki badań nad modyfikacją właściwości Ti_3Al poprzez wprowadzenie do osnowy cząstek ceramicznych tetragonalnego tlenku cyrkonu (TZ-3Y) wykazały, że najwyższe wartości gęstości pozornej dp badanych kompozytów otrzymano podczas spiekania pod ciśnieniem 35 MPa w temperaturze $1400^\circ C$ i są one bliskie wartościom teoretycznym. Materiały te cechują się również znacznie mniejszą porowatością i nasiąkliwością w stosunku do kompozytów $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ spiekanych swobodnie.

Wprowadzanie ZrO_2 do osnowy Ti_3Al powoduje wzrost twardości kompozytów do 710 HV10 dla $Ti_3Al+20\%wag.ZrO_2$ i dalsze zwiększanie udziału fazy ceramicznej nieznacznie zmniejsza twardość. Współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} wzrasta z $18\ MPa \cdot m^{1/2}$ dla $0\% wag. ZrO_2$ do $45\ MPa \cdot m^{1/2}$ dla $Ti_3Al+40\%wag.ZrO_2$. Jest to spowodowane działaniem mechanizmu transformacji fazowej tetragonalnego tlenku

cyrkonu do jednoskośnej oraz wzrostem zawartości ZrO_2 .

Wzrost właściwości wytrzymałościowej kompozytów $Ti_3Al-ZrO_2$ należy przypisać obecności ziaren fazy ceramicznej t - ZrO_2 . Grupa mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane wzmocnienie w badanych kompozytach jest bezpośrednio związana z przemianą fazową odmiany tetragonalnej w jednoskośną.

*Praca była finansowana z grantu
PBZ/KBN/041/T08/02-09.*

LITERATURA

- [1] Varin R.A., Structural and functional intermetallics - an overview, Inżynieria Materiałowa 2001, 1, 11-18.
- [2] Bystrzycki J., Varin R.A., Bojar Z., Postępy w badaniach stopów na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych z udziałem aluminium, Inżynieria Materiałowa 1996, 5, 137.
- [3] Bystrzycki J., Garbacz H., Przetakiewicz W., Kurzydłowski K.J., Prace badawcze w obszarze faz międzymetalicznych, Inżynieria Materiałowa 2001, 1, 8.
- [4] Rachmel A., Quadackers W., Schutze M., Materials and Corrosion 1995, 8, 271.

Recenzent
Stanisław Wierzbński