

Jakub Jaroszewicz¹, Andrzej Michalski²

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
tel. +48 22 660 84 46 fax +48 22 660 87 05, e-mail: jakubjaroszewicz@wp.pl, mihalski@inmat.pw.edu.pl

MIKROSTRUKTURA KOMPOZYTÓW TiB₂/TiC/Ni OTRZYMANÝCH PRZEZ REAKCYJNE, IMPULSOWO-PLAZMOWE SPIEKANIE

Przez ostatnie dziesięć lat nowe techniki prowadzenia procesu sklasyfikowane jako *in situ* stały się ważne w produkcji kompozytów ceramicznych i ceramik na osnowie faz metalicznych. W tej pracy z elementarnych proszków Ti, B, C i Ni w jednym procesie technologicznym otrzymywano metodą impulsowo-plazmową (PPS) gęsty kompozyt TiB₂/TiC/Ni. W procesie zastosowano dwa sposoby syntezy: eksplozję termiczną realizowaną poprzez nagrzewanie z dużą prędkością (10°C/s) oraz syntezę bez eksplozji termicznej realizowaną poprzez wolne nagrzewanie (1°C/s), co pokazano na rysunku 1. W obu przypadkach procesy trwały krócej ($t < 20$ min) i przebiegały w niższej temperaturze (1160°C) niż w przypadku obecnie stosowanych metod wytwarzania kompozytów TiB₂/TiC/Ni. Mikrostrukturę otrzymanych materiałów charakteryzowano, używając skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z przystawką EDS oraz wykonano rentgenowską analizę fazową. Właściwości mechaniczne były sprawdzane jedynie przez pomiar twardości. W zależności od przebiegu syntezy reagentów uzyskano inną mikrostrukturę kompozytu, inny skład fazowy i różne właściwości (tab. 1). Obraz mikrostruktury otrzymanych kompozytów pokazano na rysunku 3. Spiekając z eksplozją termiczną, uzyskano kompozyt składający się z twardej ceramiki TiB₂/TiC przedstawionej na obrazie SEM jako ciemne obszary z jasnymi skupiskami faz Ni₃B/Ni (rys. 3a). Spiekając natomiast z syntezą bez eksplozji termicznej, otrzymano kompozyt TiB₂/TiC z osnową Ni. W tym przypadku osnowa nikłowa występuje w postaci jasnych, licznie rozgałęziających się „rzek” otaczających ciemniejsze obszary ceramiki TiB₂/TiC (rys. 3c). Kompozyt uzyskany bez eksplozji termicznej ma większą gęstość (93%GT) i jest twardszy (2400 HV₁) oraz ma dużo drobniejsze ziarna od kompozytu otrzymanego poprzez eksplozję termiczną (80%GT i 2150 HV₁). Zastosowanie metody PPS pozwoliło w krótkim czasie (10 min) i w relatywnie niskiej temperaturze obróbki (1160°C) otrzymać gęsty i twardy kompozyt TiB₂/TiC/Ni.

Słowa kluczowe: synteza, spiekanie, ceramika, mikrostruktura

MICROSTRUCTURES TiB₂/TiC/Ni COMPOSITES FORMED BY REACTIVE, PULSE PLASMA SINTERING

Over the past decade, a new class of processing techniques classified as *in situ* has gained prominence for fabrication of refractory ceramics and ceramic matrix composites. In this paper, by subjecting elementary Ti, B, C and Ni powders to pulse-plasma sintering (PPS) we obtained a dense TiB₂/TiC/Ni composite during a single technological operation. The synthesis was realized in two different ways: thermal explosion realized by high heating rate (10°C/s) and an inhibiting synthesis reaction without thermal explosion realized by low heating rate (1°C/s) as show in Figure 1. With both techniques, the synthesis to be completed required a shorter time ($t < 20$ min) and ran at a lower temperature (1160°C) than is the case with the process of fabrication of the TiB₂/TiC/Ni composites using the conventional techniques. Microstructure characterization of the materials obtained was performed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive analysis (EDS). Mechanical properties were only evaluated by measuring hardness. Depending on which synthesis technique was employed, the microstructure of the composite, its phase composition and properties (Table 1) were different. Representative microstructures of the composites synthesized via thermal explosion (a, b) and without (c, d) are shown in Figure 3. When sintered by the thermal explosion, the composite was composed of the hard TiB₂/TiC ceramic (distinguished as a darker regions in SEM) with the islands of Ni₃B/Ni (distinguished as a brighter regions in SEM, Fig. 3a), whereas when produced by the slow reaction without thermal explosion, the TiB₂/TiC ceramic was distributed within an Ni matrix (Fig. 3c). The composite synthesized by the inhibiting reaction was denser (93%TD) and harder (2400 HV₁) than that produced using the thermal explosion (80%TD, 2150 HV₁). The use of the PPS method permitted producing a dense and hard TiB₂/TiC/Ni composite at a relatively low temperature (1160°C) and in a short time (about 10 min).

Keywords: synthesis, sintering, ceramics, microstructures

WPROWADZENIE

Kompozyty na osnowie ceramicznej to zazwyczaj udana kombinacja korzystnych właściwości każdego z komponentów, rozszerzająca zastosowanie materiału. Na przykład TiC lub TiB₂ w połączeniu z Al₂O₃ mają lepszą odporność na utlenianie, posiadają wyższą wy-

trzymałość mechaniczną i lepszą odporność na kruche pękanie, a nie wykazują istotnego spadku twardości [1]. Kompozyty ceramiczne zawierające niewielką ilość plastycznego metalu wykazują kilka zalet w porównaniu

¹ mgr inż., ² prof. dr hab. inż.

z jednofazowymi ceramikami, np. wysoką odporność na pękanie i wytrzymałość, wzrost odporności na szoki termiczne i na zużycie przez tarcie [2, 3]. Jednym z głównych czynników ograniczających szerokie użycie tych kompozytów ceramicznych w zaawansowanych zastosowaniach konstrukcyjnych jest trudna i droga produkcja gęstych kompozytów z drobnokrystaliczną strukturą. Obecnie otrzymuje się tego rodzaju kompozyty przez spiekanie z fazą ciekłą, prasowanie na gorąco (HP) lub wysokociśnieniowe zagęszczanie izostatyczne (HIP). Typowe dla tych technik długie czasy spiekania w wysokiej temperaturze nie tylko wpływają na koszt produkcji, ale również doprowadzają do rozrostu ziarna.

W ostatnich latach do produkcji kompozytów TiB_2-TiC coraz częściej stosuje się metodę zwaną *in situ*, realizowaną poprzez reakcyjne spiekanie elementarnych proszków boru i węgla lub związków np. B_4C z Ti . W metodzie *in situ* osnowa i wzmocnienie powstają podczas jednego procesu, co znacznie redukuje koszty i wpływa korzystnie na właściwości produktu. Tak naukowcy Barsoum i Hong [4] otrzymywali kompozyty TiB_2-TiC o dobrych właściwościach mechanicznych przez prasowanie na gorąco mieszaniny proszków B_4C i Ti w temperaturze $1600^\circ C$. Podobne kompozyty TiB_2-TiC otrzymywano przez eksplozję termiczną pod ciśnieniem 150 MPa , wychodząc z Ti i B_4C w temperaturze $1000^\circ C$ [5].

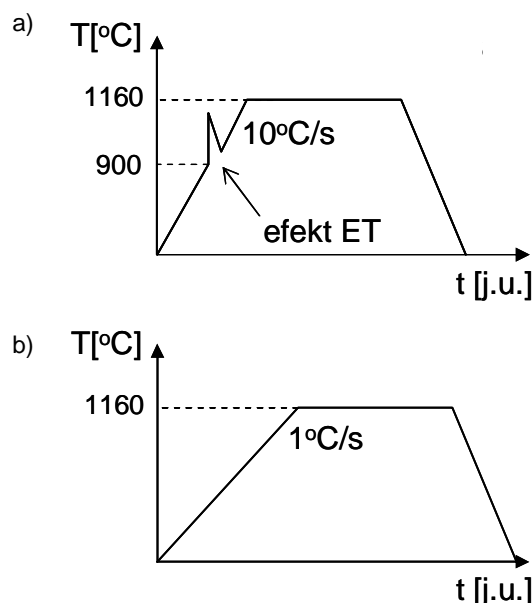
W niniejszej pracy autorzy zaproponowali wykorzystanie metody impulsowo-plazmowego spiekania (PPS) do reakcyjnego wytwarzania kompozytów $TiB_2/TiC/Ni$ z elementarnych proszków Ti , B , C i Ni . Metoda PPS została szeroko opisana we wcześniejszych pracach autorów, a jej zalety potwierdzone w licznych eksperymentach [6].

EKSPERYMENT

W eksperymencie użyto proszków Ni ($3\div 7\ \mu m$), Ti ($40\ \mu m$), B (amorficzny) i grafitu ($50\ \mu m$) w proporcjach atomowych $3Ti-4B-C$ oraz 5% obj. niklu. Mieszanie proszków przeprowadzono w ręcznym młynku. Tak przygotowaną niezagęszczoną wstępnie mieszaninę umieszczano w grafitowej matrycy między dwoma stemplami z grafitu i przykładano obciążenie 60 MPa .

Proces spiekania kompozytów przeprowadzono na dwa sposoby, tj. poprzez szybkie nagrzewanie i eksplozję termiczną (ET) oraz poprzez wolne nagrzewanie bez wybuchu termicznego. W pierwszym przypadku próbkę nagrzewano z prędkością $10^\circ C/s$ do temperatury inicjacji egzotermicznych reakcji, tj. ok. $900^\circ C$, a następnie dogrzewano do temperatury $1160^\circ C$ i wygrzewano przez 10 min . Na rysunku 1a przedstawiono schematycznie przebieg zmian temperatury w czasie trwania procesu.

Drugi sposób - bez eksplozji termicznej - realizowano, stosując nagrzewanie z prędkością $1^\circ C/s$ do temperatury $1160^\circ C$ i wygrzewanie przez 10 min (rys. 1b). Oba te sposoby różniły się prędkością nagrzewania - w drugim przypadku była ona 10-krotnie mniejsza. Wolniejsze nagrzewanie pozwoliło zahamować egzotermiczne reakcje i uniknąć eksplozji termicznej.



Rys. 1. Schemat przebiegu zmian temperatury w spiekaniu reakcyjnym z szybkim nagrzewaniem (a) i z wolnym nagrzewaniem (b)

Fig. 1. A schematic diagram of the temperature variation during the reactive sintering conducted using: a) fast heating, and b) slow heating

Mikrostrukturę i skład fazowy kompozytów charakteryzowano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego i mikroskopu skaningowego z analizą EDS. Twardość mierzono, używając diamentowego węgelnika Vickersa przy obciążeniu 1 kg . Gęstość otrzymanych spieków określano metodą Archimedesesa.

REZULTATY

W tabeli 1 przedstawiono skład fazowy, średnią wielkość ziarna, gęstość i twardość kompozytów otrzymanych przez reakcyjne spiekanie PPS.

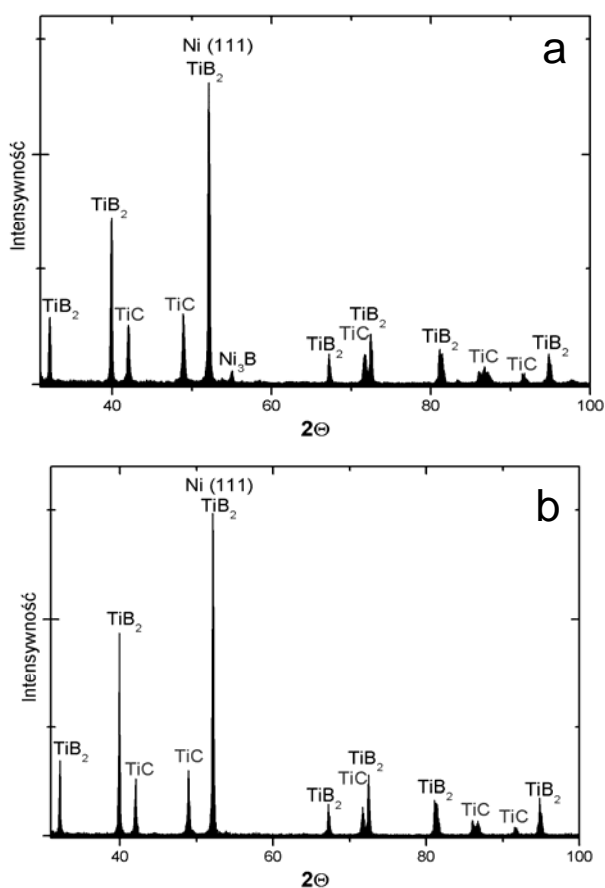
TABELA 1. Skład fazowy i właściwości wytworzonych kompozytów

TABLE 1. Phase composition and properties of formed composites

Mieszanka reagentów	Sposób syntezy	Skład fazowy	Rozmiar ziaren μm	Gęstość %, GT	Twardość HV_1
$3Ti/4B/C + 5\% Ni$	ET	$TiB_2/TiC-Ni_3B/Ni$	1,3	~80	2150
$3Ti/4B/C$	bez ET	$TiB_2/TiCNi$	0,2	~93	2400

+ 5% Ni				
---------	--	--	--	--

Spiekając z eksplozją termiczną, uzyskano kompozyt składający się z TiB₂/TiC i Ni₃B/Ni (rys. 2a). Typową mikrostrukturę tak syntetyzowanego spieku przedstawiają rysunki 3a, b, na których widać, że ciemnoszare ziarna TiB₂ i jasnoszare ziarna TiC są wzajemnie wymieszane, nie tworzą osobno większych skupisk. Natomiast jasne fazy Ni i Ni₃B tworzą duże skupiska. Taką budowę mikrostruktury spieku wyjaśnia fakt, że w czasie eksplozji termicznej następuje gwałtowny wzrost temperatury, zwiększa się przy tym znacznie ilość fazy ciekłej w spiekającym materiale, a przy zastosowaniu zewnętrznego obciążenia zachodzą procesy infiltracji. Widoczne na obrazie SEM jasne obszary faz Ni i Ni₃B powstały wskutek infiltracji ciekłą fazą porów występujących w syntetyzowanej ceramice.

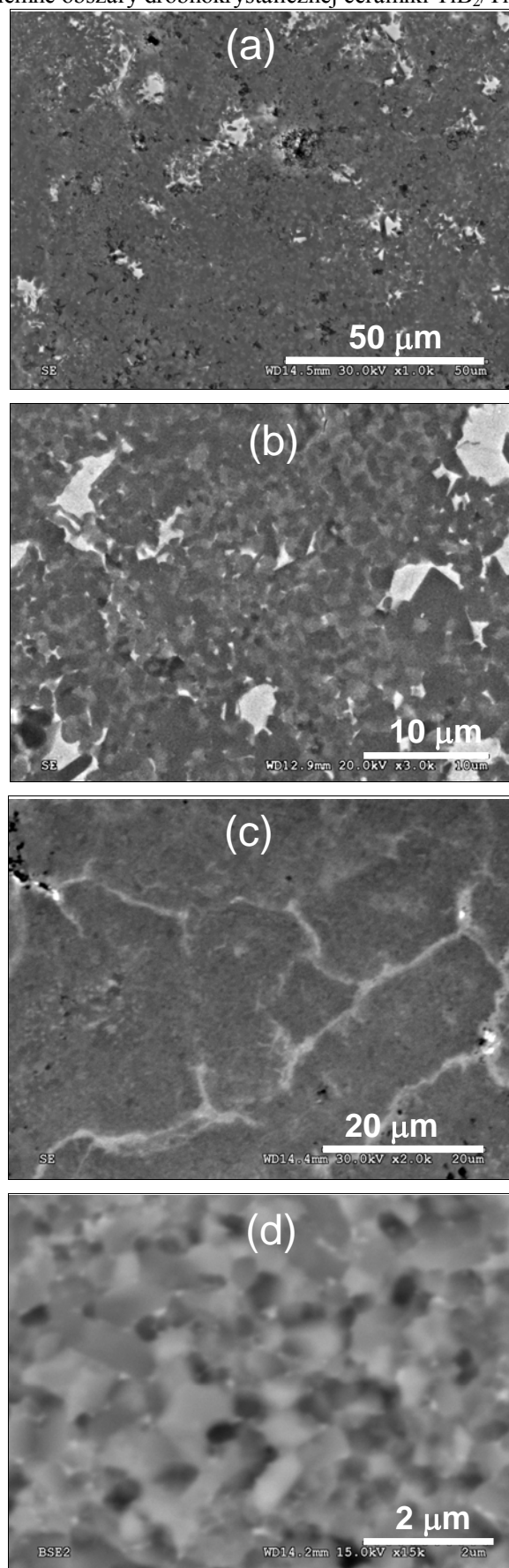


Rys. 2. Dyfraktogramy otrzymanych kompozytów syntetyzowanych: a) z ET, b) bez ET

Fig. 2. XRD patterns of the composites synthesized via thermal explosion (a), without thermal explosion (b)

W przypadku spiekania z wolnym nagrzewaniem (bez ET) uzyskano kompozyt o gęstości 93% o składzie fazowym TiB₂/TiC i Ni (rys. 2b). Mikrostruktura takiego spieku jest drobnokrystaliczna (rys. 3c, d). Ziarna TiB₂ i TiC są podobnej wielkości, a ich rozmiar wynosi od 100 do 400 nm. Na rysunku 3c widać nikiel w postaci

jasnych, rozgałęziających się „rzek”, ograniczających ciemne obszary drobnokrystalicznej ceramiki TiB₂/TiC.



Rys. 3. Mikrostruktura kompozytów reakcyjnie spiekanych z ET (a, b) i z wolnym nagrzewaniem bez ET (c, d)

Fig. 3. Representative microstructures of composites synthesized via thermal explosion (a, b) and without ET (c, d)

Kompozyt uzyskany poprzez wolne nagrzewanie ma twardość 2400 HV₁ i jest ona większa od twardości kompozytu 2150 HV₁ otrzymywanego poprzez dużą szybkość nagrzewania z ET. Różnice w twardości wynikać mogą z różnej gęstości, rozmiaru ziaren, jak i składu fazowego kompozytów otrzymywanych przy innej prędkości nagrzewania.

PODSUMOWANIE

Zaprezentowano dwa różne sposoby realizacji procesu możliwe do przeprowadzenia przy spiekaniu reakcyjnym metodą PPS. Eksperyment wykazał, iż stosując różne prędkości nagrzewania, można wyhamować gwałtowną reakcję egzotermiczną i uniknąć ET, a to wpływa na mikrostrukturę i właściwości spieku. Spiekanie z synteza bez eksplozji termicznej pozwoliło uzyskać drobnokrystaliczny kompozyt TiB₂/TiC/Ni z dobrą gęstością i wysoką twardością. Zarówno krótki czas (10 min), jak i relatywnie niska temperatura obróbki sprawiają, że proces PPS jest procesem wydajnym i efektywnym energetycznie.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji - grant 4T08D01125.

LITERATURA

- [1] Kecskes L.J., Niller A., Kottke T., Logan K.V., Villalobos G.R., Dynamic consolidation of combustion-synthesized alumina-titanium diboride composite ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, 79, 2687-2695.
- [2] Roj R., Fundamental research in structural ceramics for service near 2000°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76, 2147-2174.
- [3] Claussen N., Garcia D.E., Janssen R., Reaction sintering of alumina-aluminide alloys (3A), *J. Mater. Res.* 1996, 11, 2884-2888.
- [4] Barsoum M.W., Houg B.J., Transient Plastic Phase Processing of Titanium-Boron-Carbon Composites, *Am. Ceram. Soc.* 1993, 1445.
- [5] Gotman I., Travitzky N.A., Gutmanas, E.Y., Dense in situ TiB₂/TiN and TiB₂/TiC ceramic matrix composites: reactive synthesis and properties, *Mater. Sci. Eng.* 1998, 127.
- [6] Michalski A., Jaroszewicz J., Rosiński M., The synthesis of NiAl using the pulse plasma method with the participation of the SHS reaction, *Intern. J. SHS* 2003, 12, 237-246.

Recenzent
Jan Leżański