

Marek Kostecki¹, Andrzej Olszyna²

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

MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH FAZ MIĘDZYMETALICZNYCH Z UKŁADU Ti-Al CZĄSTKAMI TiB₂

Przedstawiono wyniki badań nad modyfikacją właściwości mechanicznych stopów na osnowie TiAl ($\alpha_2+\gamma$). Jako surowce do badań posłużyły proszki: TiAl, produkcji Alfa Aesar, oraz TiB₂, dostarczony przez Borax Consolidated Ltd. Czystość chemiczna użytych do eksperymentu proszków wynosiła 99,5%. Średnia wielkość cząstek TiAl wynosiła 12,7 μm oraz dla TiB₂ 1,6 μm (rys. 2). Z surowców proszkowych wykonano mieszaniny TiAl+x%TiB₂ dla x = 0, 10, 20, 30, 40% wag. drogą homogenizacji w młynku agatowym w alkoholu etylowym. Po wysuszeniu proszki granulowano, a następnie formowano metodą prasowania jednoosiowego pod ciśnieniem 20 MPa i doprasowywano izostatycznie pod ciśnieniem 120 MPa. Kompozyty otrzymane w wyniku spiekania charakteryzują się wysoką gęstością względną 95+98% (rys. 4) oraz twardością na poziomie 514 HV₃₀ (rys. 5). Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń osiągnął najwyższą wartość ($K_{IC} = 16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) dla kompozytu o udziale 10% wag. TiB₂ (rys. 6). Mechanizm odpowiedzialny za wzmocnienie w badanych kompozytach związany jest z wyhamowaniem i odchyleniem pęknięć na cząstkach fazy ceramicznej (rys. 7).

Słowa kluczowe: fazy międzymetaliczne, kompozyty, odporność na kruche pękanie

MODIFICATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF Ti-Al INTERMETALLIC MATRIX BY INTRODUCING TiB₂ CERAMIC

The study is concerned with improving the mechanical properties of TiAl ($\alpha_2+\gamma$) by introducing ceramic particles of titanium diboride (TiB₂) into its matrix. The material examined was prepared of the TiAl powder (manufactured by the Alfa Aesar) and the TiB₂ powder (delivered by the Borax Consolidated Ltd), of a purity of 99.5%. The average size of the TiAl and TiB₂ particles was 12.7 μm and 1.6 μm , respectively (Fig. 2). The powders were mixed by homogenizing in an agate mill filled with ethanol, to produce mixtures of various weight proportions: TiAl+xwt.%TiB₂ with x = 0, 10, 20, 30, 40 wt.%, by homogenizing in an agate mill filled with ethanol. After drying, the powders were granulated and subjected to uniaxial pressing under a load of 20 MPa and then again pressed under isostatic pressure of 120 MPa. The samples were sintered under a pressure of 35 MPa (HP) in an argon atmosphere at the temperature $T = 1250^\circ\text{C}$ for 1 h. After sintering, the composite shows a high relative density 95+98% (Fig. 4), hardness of 514 HV₃₀ (Fig. 5) and a high stress intensity factor $K_{IC} = 16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (value obtained for the TiAl+10wt.%TiB₂ composite) (Fig. 6). The increased strength of the TiAl+10wt.%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 (Fig. 7).

Keywords: intermetallics, composites, fracture toughness

WPROWADZENIE

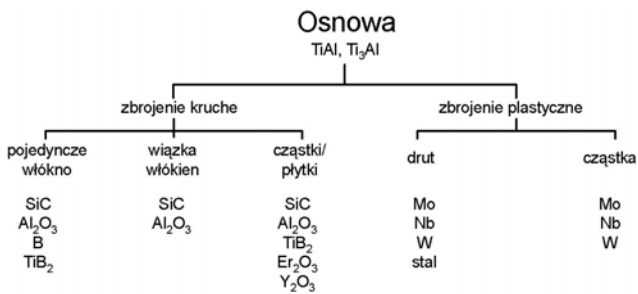
Uporządkowane fazy międzymetaliczne, szczególnie z układu Ti-Al, budzą już od wielu lat szerokie zainteresowanie wśród naukowców. Jak do tej pory, stanowią jedną z najlepiej rozwijających się grup wysokotemperaturowych materiałów konstrukcyjnych i w porównaniu do klasycznych stopów tytanu odznaczają się wyższym modułem sprężystości, mniejszą gęstością, wyższą wytrzymałością, a także odpornością korozyjną w wysokich temperaturach [1-5]. Aby jednak w pełni wykorzystać ich potencjał, należy jeszcze poprawić ich odporność na pełzanie oraz obciążenia dynamiczne, a także wpłynąć na poprawę odporności na kruche pękanie w niskich temperaturach [6, 7].

Najlepsze efekty poprawy właściwości uzyskuje się poprzez odpowiednie domieszkowanie (Nb, Mo, Ta, Cr) lub wprowadzenie do międzymetalicznej osnowy zbrojenia w postaci cząstek lub włókien (Al₂O₃, ZrO₂, SiC). Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie system kompozytów, opartych na osnowie wybranych faz międzymetalicznych z układu Ti-Al [8].

Alternatywnym rozwiązaniem może być zastosowanie jako modyfikatora właściwości kompozytów z międzymetaliczną osnową cząstek dwuborku tytanu (TiB₂). Dwuborek tytanu posiada unikatową kombinację właściwości, takich jak: wysoka temperatura topienia (3273 K), mała gęstość (4,52 g/cm³), wysoka twardość

¹ mgr inż., ² prof. dr hab. inż.

(HV równa 27 GPa) oraz dobra przewodność cieplna (27 W/mK) [9].



Rys. 1. Systematyka kompozytów opartych na intermetallicznej osnowie TiAl, Ti₃Al

Fig. 1. Matrix and reinforcement materials in IMC (Intermetallic Matrix Composite) system

W przypadku pracy kompozytu w długim okresie czasu w podwyższonej temperaturze krytycznym parametrem staje się stabilność termodynamiczna zbrojenia. Reakcje między osnową a zbrojeniem w trakcie użytkowania w sposób progresywny mogą degradować jego właściwości mechaniczne. Ceramika TiB₂ oprócz bardzo dobrych właściwości mechanicznych charakteryzuje się także wysoką trwałością termodynamiczną [7].

Zaprezentowana praca stawia sobie za cel zbadanie wpływu modyfikacji międzymetalicznej osnowy TiAl ($\alpha_2+\gamma$) cząstkami TiB₂ na wybrane właściwości mechaniczne (E , HV , K_{IC}).

PRACE DOŚWIADCZALNE

Jako surowce do badań posłużyły proszki: TiAl, produkcji Alfa Aesar, oraz TiB₂, dostarczony przez Borax Consolidated Ltd. Czystość chemiczna użytych do eksperymentu proszków wynosiła 99,5%.

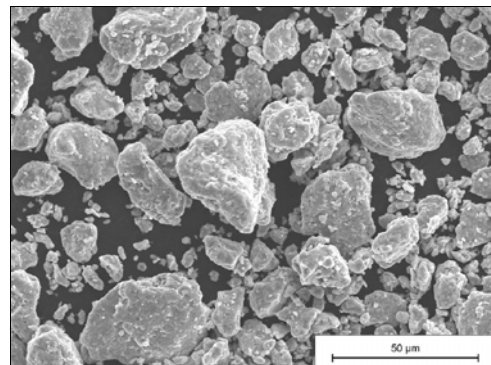
Na rysunku 2 przedstawiono morfologię oraz rozkład wielkości cząstek TiAl (a) i TiB₂ (b). Średnia wielkość cząstek TiAl wynosiła 12,7 μm oraz TiB₂ 1,6 μm .

Wartym uwagi faktem, ze względu na możliwość do uzyskania mikrostrukturę osnowy, jest skład fazowy proszku TiAl (rys. 3). Możemy w nim wyróżnić fazę Ti₃Al (α_2) oraz TiAl (γ). Najlepszym zespołem właściwości charakteryzują się właśnie stopy z dwufazową strukturą ($\alpha_2+\gamma$) o składzie Al pomiędzy 45÷50%. Posiadają one dobre właściwości wytrzymałościowe i stanowią najliczniejszą grupę materiałów inżynierskich z tego układu [10].

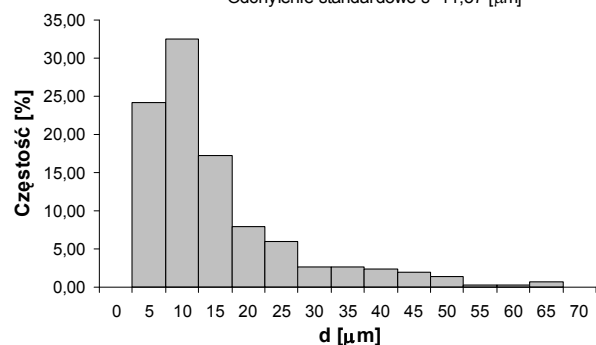
Z surowców proszkowych wykonano mieszaniny TiAl+x%TiB₂ dla $x = 0, 10, 20, 30, 40\%$ wag. drogą homogenizacji w młynku agatowym w alkoholu etylowym. Po wysuszeniu proszki granulowano, a następnie formowano metodą prasowania jednoosiowego pod ciśnieniem 20 MPa i doprasowywano izostatycznie pod ciśnieniem 120 MPa. Wypraski otrzymano w formie

walców o średnicy 13 mm i wysokości 10 mm oraz płyt 10x20x40 mm.

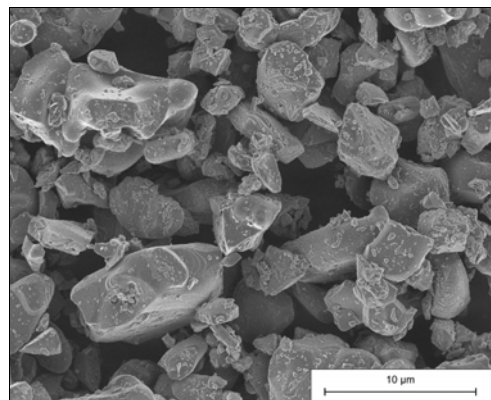
a) TiAl



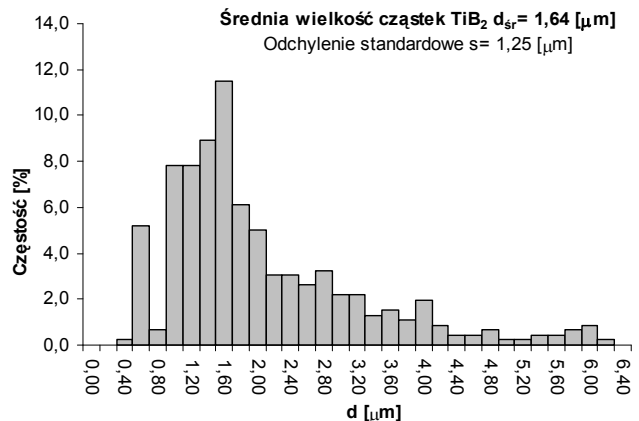
Średnia wielkość cząstek TiAl $d_{sr} = 12,71 [\mu\text{m}]$
Odchylenie standardowe $s = 11,57 [\mu\text{m}]$

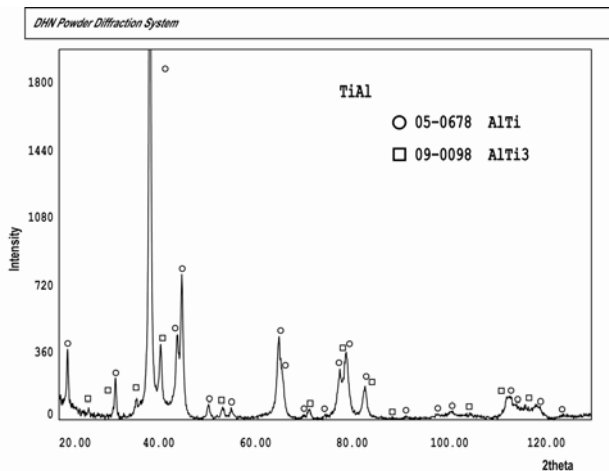


b) TiB₂



Średnia wielkość cząstek TiB₂ $d_{sr} = 1,64 [\mu\text{m}]$
Odchylenie standardowe $s = 1,25 [\mu\text{m}]$



Rys. 2. Morfologia proszku oraz rozkład wielkości cząstek dla: a) Ti₃Al, b) TiB₂Fig. 2. Morphology and the grain size distribution of the powders: a) Ti₃Al, b) TiB₂

Rys. 3. Dyfraktogram proszku TiAl

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of TiAl powder

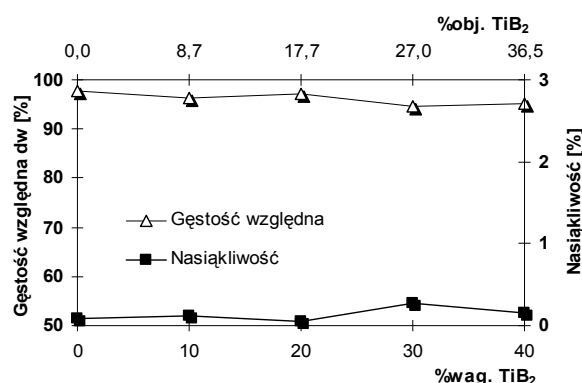
Zagęszczanie przeprowadzono metodą spiekania pod ciśnieniem (HP) w atmosferze argonu ($T = 1250^{\circ}\text{C}$, 1 h, $p = 35 \text{ MPa}$) [11]. Spieczone kształtki poddano procesowi szlifowania i polerowania przy użyciu past diamentowych 3, 1, $\frac{1}{4} \mu\text{m}$, a następnie oznaczono ich właściwości fizyczne, takie jak: gęstość pozorną, porowatość i nasiąkliwość metodą ważenia hydrostatycznego przy użyciu wagi Radwag WPS. Twardość HV oraz współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} badano przy użyciu twardościomierza Vickersa firmy Future Tech FV-700e metodą wgłębnikową przy obciążeniu 294 N. Pomiary K_{IC} przeprowadzono także metodą trójpunktowego zginania belek z karbem, wykonaną zgodnie z normami ASTM E 3999-90 i PN-87/H-04335 na maszynie wytrzymałościowej ZWICK1446 z głowicą 1 kN. Moduł sprężystości był badany metodą refraktometrii ultradźwiękowej.

Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono przy użyciu mikroskopów: świetlnego NIKON Epiphot 200 z systemem do komputerowej analizy obrazu, skaningowych (SEM) HITACHI S3500N i wysokorozdzielczego LEO 1530 GEMINI. Przeprowadzono również analizę chemiczną przy użyciu mikroskopu skaningowego HITACHI S3500N z przystawką EDS. Czas zliczania wyniósł 60 s, napięcie przyspieszające 15 keV. Skład fazowy badano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS 1830 (promieniowania $\text{CuK}\alpha$). Jakościową analizę fazową przeprowadzono na podstawie zapisów wykonanych w zakresie kątowym $2\theta \div 120^{\circ}$ z krokiem $2\theta - 0,05^{\circ}$, czas zliczania 3 s.

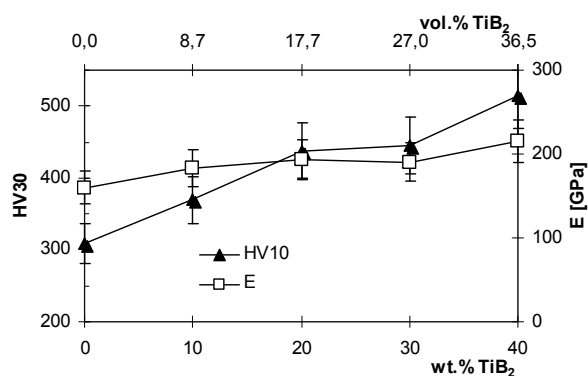
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań gęstości względnej (d_w) i nasiąkliwości kompozytów TiAl/TiB₂ przedstawiono na rysunku 4.

Na podstawie analizy uzyskanej zależności gęstości względnej kompozytów TiAl/TiB₂ w funkcji zawartości TiB₂ można stwierdzić, że zagęszczenie spieków nieznacznie maleje wraz ze wzrostem udziału cząstek ceramicznych TiB₂. Wartość gęstości względnej zmienia się od ok. 98% dla 0% TiB₂ do 95% dla 40% TiB₂ (rys. 4) i doskonale koreluje z wartościami nasiąkliwości.

Rys. 4. Zmiany gęstości względnej (d_w) i nasiąkliwości kompozytu TiAl+x%TiB₂ w zależności od procentowego udziału wagowego i objętościowego (x%) TiB₂Fig. 4. Relative density (d_w) and water absorbability of the TiAl+x%TiB₂ composites as a function of the weight and volumetric contents (expressed in percent - x%) of TiB₂

Obecność twardych sztywnych cząstek TiB₂ znacznie poprawia twardość kompozytów TiAl/TiB₂ (rys. 5).



Rys. 5. Zależność twardości i modułu Younga od udziału wagowego (% wag.) cząstek TiB w osnowie TiAl

Fig. 5. Hardness and Young modulus of the composites depending on the content (wt.%) of the TiB particles in the TiAl matrix

Twardość wzrasta wraz ze zwiększaniem udziału wagowego cząstek TiB₂ od 308 HV₃₀ dla 0% wag. TiB₂ do 514 HV₃₀ dla 40% wag. TiB₂. Podobną zależność obserwuje się w przypadku modułu sprężystości, który

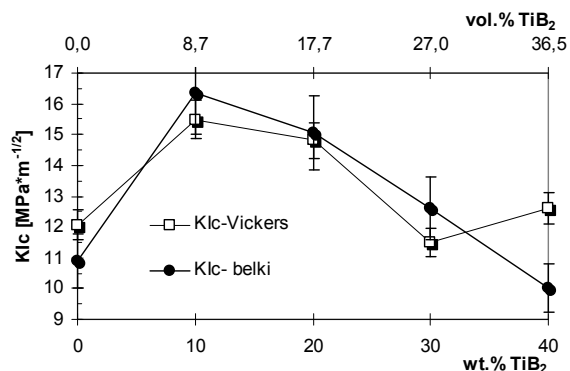
osiąga maksymalną wartość 215 GPa w materiale o największym udziale objętościowym zbrojenia.

Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń (K_{IC}) wyznaczony metodą pomiaru długości pęknięcia obliczono według zależności (Niihara, Morena, Haselman, 1982) [12]

$$K_{IC} = 0,0711 \left(\frac{E}{HV} \right)^{2/5} \cdot \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \cdot HV \cdot \sqrt{a} \quad (1)$$

gdzie: E - moduł Younga, HV - twardość, c - długość pęknięcia, a - połowa długości przekątnej odcisku.

W celu weryfikacji metody polegającej na pomiarze długości pęknięcia wykonano także standardowe próby trójpunktowego zginania belek z karbem zgodnie z normą ASTM E 3999-90 i PN-87/H-04335. Wyniki skorelowano i przedstawiono na wykresie (rys. 6).



Rys. 6. Zależność odporności na kruche pęknięcie od udziału wagowego (% wag.) cząstek TiB₂ w osnowie TiAl

Fig. 6. Fracture toughness of the composites depending on the content (wt.%) of the TiB₂ particles in the TiAl matrix

Odporność na kruche pęknięcie (K_{IC}) kompozytów TiAl/TiB₂ osiąga maksymalną wartość po wprowadzeniu do osnowy 10% wag. TiB₂ i wynosi ona ok. 16 MPa \sqrt{m} (rys. 6). Dla osnowy TiAl wartość współczynnika K_{IC} wynosi 11 i 12 MPa \sqrt{m} (odpowiednio do zastosowanej metody), natomiast po wprowadzeniu 20 i więcej % wag. TiB₂ wartość K_{IC} maleje i w krytycznym przypadku jest niższa od analogicznej wartości dla materiału osnowy. Sposób propagacji pęknięcia w kompozytach TiAl/TiB₂ przedstawiony jest na rysunku 7. Ciemne obszary reprezentują ziarna TiB₂, natomiast jasne stanowią osnowę TiAl.

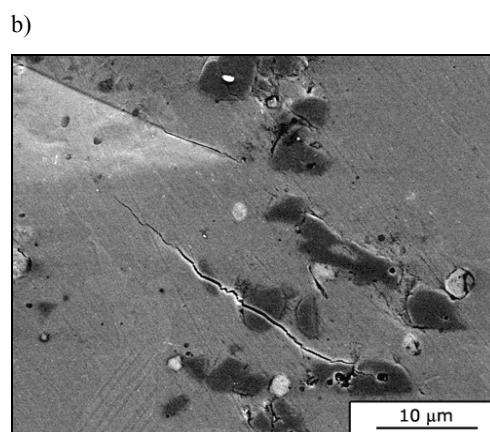
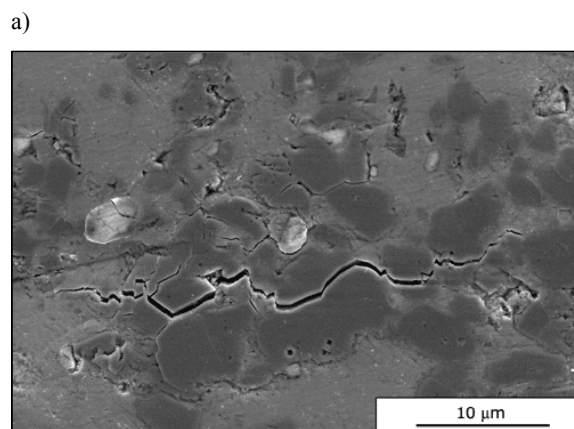
Transkrystaliczne pęknięcie w osnowie, napotykając ziarna TiB₂, ulega wyhamowaniu oraz odchyleniu i można tym tłumaczyć wzrost odporności na kruche pęknięcie.

W celu wyjaśnienia przyczyn wpływu zawartości zbrojenia na K_{IC} otrzymanych kompozytów przeprowadzono także badania fazowe oraz mikrostruktury.

Jakościowa analiza fazowa kompozytów TiAl/TiB₂ (rys. 8) wykazała, że w wyniku spiekania nie powstały

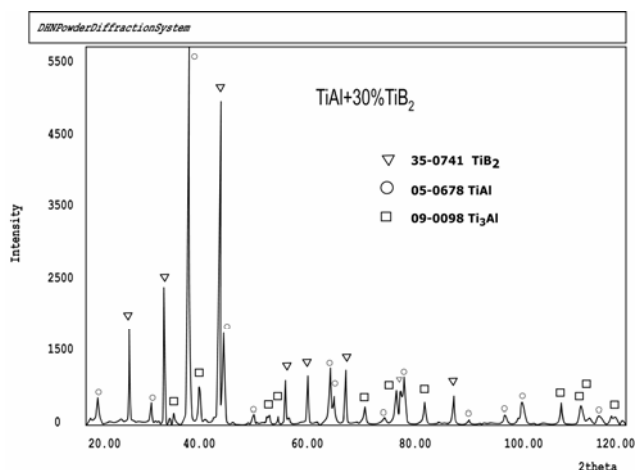
nowe fazy. Istniejące piki zidentyfikowano jako pochodzące od fazy TiAl, Ti₃Al i TiB₂.

Na rysunku 9 przedstawiono mikrostrukturę spieku TiAl. Na zdjęciu możemy wyróżnić obszary ciemniejsze stanowiące fazę γ oraz obszary jaśniejsze o morfologii płytkowej ($\alpha_2 + \gamma$), a także drobnodispersyjne czarne obszary stanowiące pory. Taką mikrostrukturę w literaturze przyjęto nazywać mikrostrukturą duplex [10]. Jak wiadomo, mikrostruktura typu duplex odznacza się wysoką wytrzymałością, natomiast jej odporność na kruche pęknięcie jest zdecydowanie niższa od struktury płytkowej (niezawierającej równoosiowych ziaren gamma), w której pęknięcie propagujące prostopadle do krawędzi płytek napotyka na znaczny opór podobny do tego, jaki występuje w kompozytach warstwowych. Mniej odporna na pęknięcie faza gamma powinna przy większym udziale objętościowym wpływać na zmniejszenie wartości K_{IC} [10].

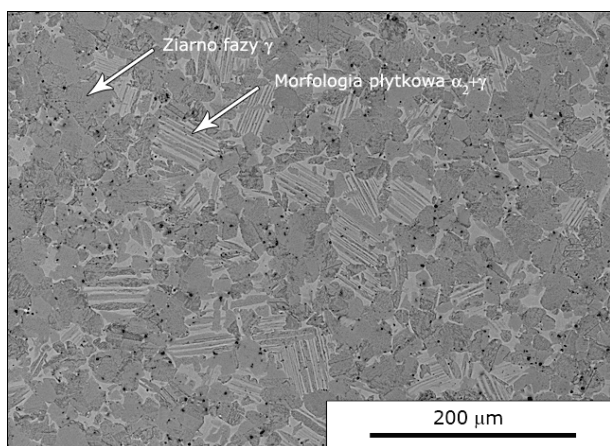


Rys. 7. Propagacja pęknięć w kompozytach: a) TiAl+40%wag.TiB₂, b) TiAl+10%wag.TiB₂, SEM

Fig. 7. Cracks propagation of the composites: a) TiAl+40wt.%TiB₂, b) TiAl+10wt.%TiB₂, SEM

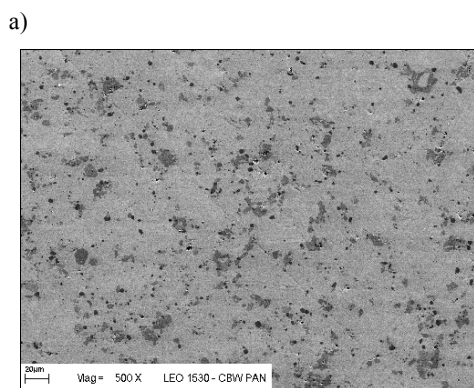


Rys. 8. Dyfraktogram kompozytu TiAl+30%wag.TiB₂
 Fig. 8. X-ray diffraction pattern of TiAl+30wt.%TiB₂ composite

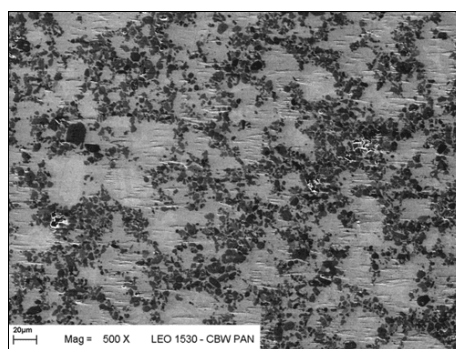


Rys. 9. Mikrostruktura spieku TiAl, SEM (BSE)
 Fig. 9. Microstructure of TiAl matrix, SEM (BSE)

Na rysunkach 10a i b widoczne są homogenicznie rozmieszczone w osnowie ziarna i aglomeraty TiB₂. Średnia wielkość aglomeratów mieści się w przedziale 2÷8 μm przy udziale 10% wag. TiB₂ (rys. 10a) i 14÷20 μm przy udziale 40% wag. TiB₂ (rys. 10b).

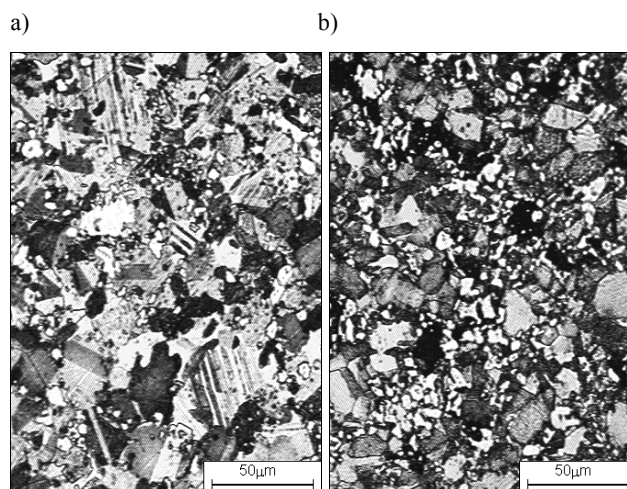


b)



Rys. 10. Mikrostruktura kompozytów: a) TiAl+10%wag.TiB₂, b) TiAl+40%wag.TiB₂, SEM
 Fig. 10. Microstructure of the composites: a) TiAl+10wt.%TiB₂, and b) TiAl+40wt.%TiB₂, SEM

Podczas syntezy kompozytów TiAl/TiB₂ wraz ze zwiększaniem udziału objętościowego TiB₂ dochodzi do aglomeracji cząstek zbrojenia i zmniejszenia wielkości ziarna osnowy (rys. 11). Dodatkowo w kompozytach zawierających 20 i więcej % wag. TiB₂ zaobserwowano częściowy lub całkowity (w obszarach o dużej aglomeracji zbrojenia) zanik struktury płytkowej (α₂+γ). Mikrostruktura kompozytów pokazana na rysunku 11a ujawnia obszary jednofazowe oraz obszary o morfologii płytkowej niewidoczne na rysunku 11b.



Rys. 11. Mikrostruktura kompozytów: a) TiAl+10%wag.TiB₂, b) TiAl+30%wag.TiB₂, zdjęcia z mikroskopu świetlnego
 Fig. 11. Microstructure of the composites: a) TiAl+10wt.%TiB₂ and b) TiAl+30wt.%TiB₂, light microscope photographs

Istnieje więc przypuszczenie, że spadek odporności na kruche pękanie kompozytów o wysokim udziale cząstek zbrojących jest wywołany nie tylko zwiększeniem porowatości spieków, ale także zmianami w mikrostrukturze osnowy w trakcie procesu spiekania.

PODSUMOWANIE

1. Proces spiekania pod ciśnieniem kompozytów TiAl/TiB₂ pozwala na uzyskanie materiału wysokiej

gęstości względnej 95÷98%, zmniejszającej się wraz ze zwiększaniem udziału zbrojenia.

- Umieszczenie w osnowie fazy międzymetalicznej TiAl ceramicznych cząstek TiB₂ wpływa na poprawę właściwości wytrzymałościowych kompozytów, takich jak: sztywność, twardość i odporność na kruche pękanie.
- Poprawa właściwości w przypadku modułu sprężystości i twardości jest tym większa, im większy jest udział cząstek TiB₂ w osnowie i maksymalne ich wartości wynoszą odpowiednio 215 GPa i 514 HV₃₀.
- Najwyższą wartość współczynnika intensywności naprężeń $K_{IC} = 16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ stwierdzono dla kompozytu TiAl+10%wag.TiB₂. Mechanizmy odpowiedzialne za poprawę odporności na kruche pękanie są związane z wyhamowywaniem i ugięciem pęknięć na cząstkach fazy TiB₂.
- Podczas obserwacji mikrostruktury osnowy w kompozytach o wysokim udziale objętościowym zbrojenia zanotowano częściowy lub całkowity zanik struktury o morfologii płytkowej, który może mieć wpływ na właściwości mechaniczne kompozytu. Zagadnienie to wymaga dalszych badań.

LITERATURA

- Bystrzycki J., Garbacz H., Przetakiewicz W., Kurzydłowski K.J., *Inżynieria Materiałowa* 2001, 1, 8-10.
- Froes F.H., Suryanarayana C., Eliezer D., *Journal of Material Science* 1992, 27, 5113-5140.
- Stroosnijder M.F., Haanappel V.A.C., Clemens H., *Materials Science and Engineering* 1997, A239-240, 842-846.
- Tetsui T., *Intermetallics* 2002, 10, 239-245.
- Appel F., Wagner R., *Material Science and Engineering* 1998, R22, 187-268.
- Garbacz H., *Rozprawa doktorska*, 1997, 13.
- K. Sharvan Kumar, *ISIJ International* 1991, 31, 10, 1249-1259.
- Ward-Close C.M., Minor R., Doorbar P.J., *Intermetallics* 1996, 4, 217-229.
- Mroz C., *Advanced Refractory Technologies Inc, American Ceramic Society Bulletin* 1995, 74, 6, 164-165.
- Huang S.C., Chesnutt J.C., *Structural Application of Intermetallic Compound*, John Wiley & Sons Ltd. 2000.
- Biesiada K., Olszyna A., *Kompozyty Ti₃Al-ZrO₂, Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 182-186.
- Ponton C.B., Rawling R.D., *Materials Science and Technology* 1989, 5, 865.

Recenzent
Stanisław Wierzbński