https://doi.org/10.62753/ctp.2004.20.1.0

Marek Kostecki[1], Krzysztof Biesiada[2], Andrzej Olszyna[3]
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

KOMPOZYTY Ti_3Al-TiB_2

Przedstawiono wyniki modyfikacji fazy Ti_3Al w celu poprawy odporności na pękanie oraz odporności na utlenianie w wysokich temperaturach, poprzez wprowadzenie do osnowy cząstek ceramicznych dwuborku tytanu (TiB_2). Technologia otrzymania kompozytów Ti_3Al-TiB_2 składa się z operacji: mieszania proszków wyjściowych, suszenia T = 90°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 wytwatrzanych kompozytów Ti_3Al+x%TiB_2: gęstość, porowatość i nasiąkliwość metodą hydrostatyczną (rys. rys. 3 i 4). Wykonano jakościową analizę fazową kompozytu Ti_3Al+40%wag.TiB_2 (rys. 8). W wyniku spiekania pod ciśnieniem proszków Ti_3Al+x%TiB_2 (x = 0, 10, 20, 30, 40%wag.) otrzymano materiał o dużej twardości - 920 HV10 i wysokim współczynniku intensywności naprężeń K_{Ic} = 97 MPa · $m^{1/2}$ (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 Ti_3Al wynosi 3,2 · 10^{-3} mg^2/cm^4s, natomiast dla kompozytu Ti_3Al+40%TiB_2. 5 · 10^{-4} mg^2/cm^4s. Obecność twardej fazy TiB_2 spowodowała znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych kompozytów Ti_3Al+x%TiB_2. Mechanizm odpowiedzialny za obserwowane wzmocnienie w badanych kompozytach jest związany z wyhamowaniem i odchylaniem pęknięć na cząstkach fazy ceramicznej TiB_2. Natomiast poprawa odporności na utlenianie kompozytu o zawartości 40% TiB_2 wynika prawdopodobnie z obecności zwartej zgorzeliny, chroniącej podłoże przed szybkim utlenieniem.

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

Ti_3Al-TiB_2 COMPOSITES

The study is concerned with improving the properties of Ti_3Al, in the first place the fracture toughness and resistance to oxidation at high temperatures, by introducing ceramic particles of titanium diboride (TiB_2) into its matrix. The technology of the Ti_3Al-TiB_2 composites involves the following operations: mixing the starting powders, drying the mixture at T = 90°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 Ti_3Al+40wt.%TiB_2 composite has shown that it contains the Ti_3Al and TiB_2 phases (Fig. 8). After sintering, the Ti_3Al+x%TiB_2 (x = 0, 10, 20, 30, 40wt.%) composite shows a high hardness of 920 HV10 and a high stress intensity factor K_{Ic} = 97 MPa · $m^{1/2}$ (value obtained for the Ti_3Al+40wt.%TiB_2 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 10^{-3} mg^2/cm^4s in the Ti_3Al samples and 5 · 10^{-4} mg^2/cm^4s in the Ti_3Al+40%TiB_2 samples. The increased strength of the Ti_3Al+x%TiB_2 composites can be attributed to the presence of the TiB_2 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 TiB_2 is probably due to the formation of a solid scale, which protects the substrate against rapid corrosion.

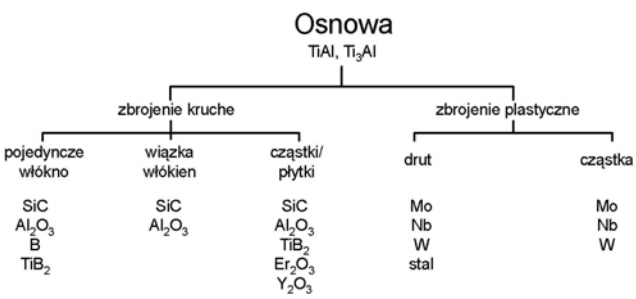
Key words: intermetallic phases, intermetallic-ceramic composites, fracture toughness, heat resistance

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÷4,2 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 pozwala 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 korozje 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, Ti_3Al

Fig. 1. Matrix and reinforcement materials in IMC system

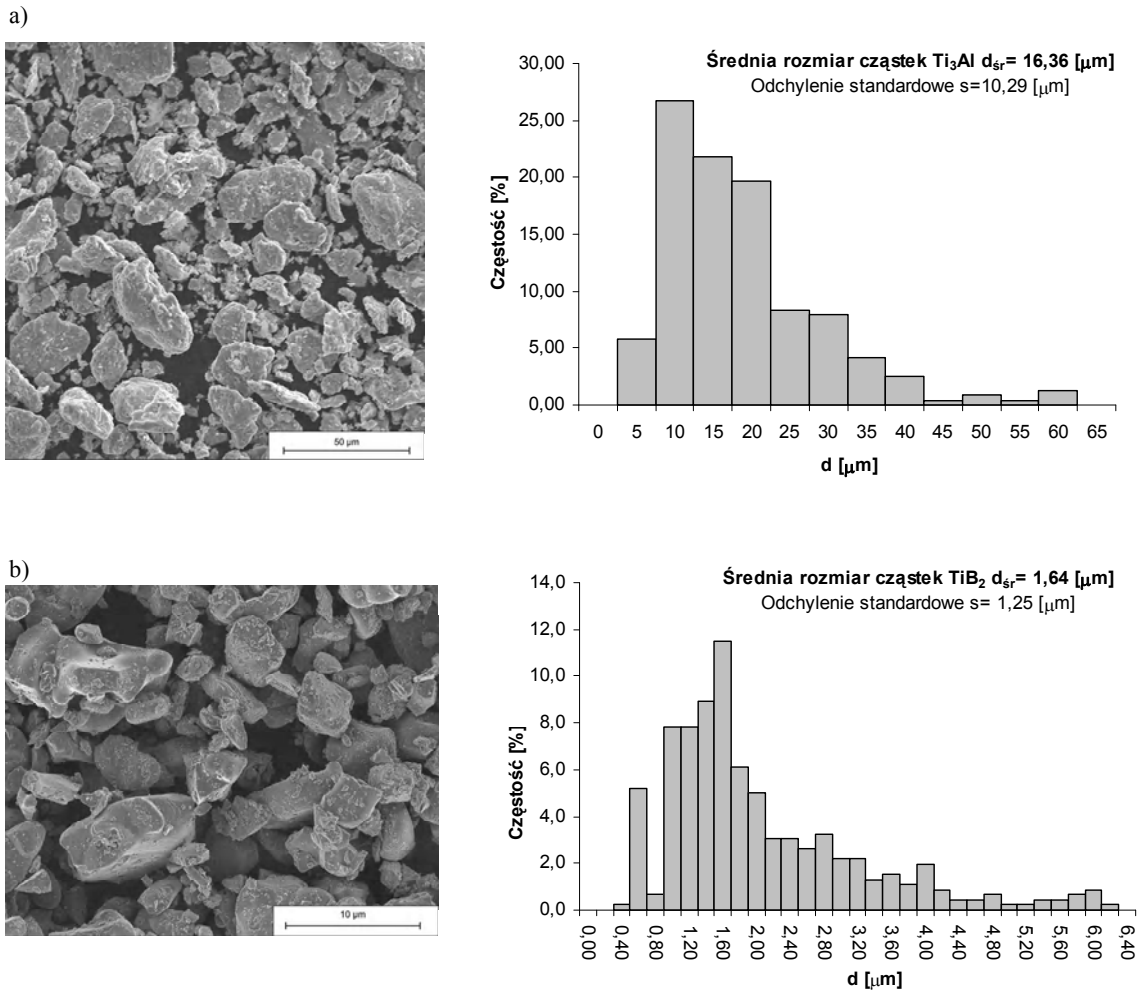
Alternatywnym rozwiązaniem w modyfikacji faz międzymetalicznych w celu poprawy ich właściwości fizykochemicznych może być zastosowanie cząstek TiB_2. Dwuborek tytanu ma unikatową kombinację takich właściwości, jak: wysoka temperatura topnienia (3273 K), stosunkowo mała gęstość (4,52 g/cm^3), wysoka twardość (HV 27 GPa) oraz dobra przewodność cieplna (27 W/m · K) [4]. Przeprowadzone badania mają na celu zbadanie wpływu modyfikacji międzymetalicznej osnowy Ti_3Al cząstkami TiB_2 na wybrane właściwości mechaniczne oraz kinetykę utleniania tych kompozytów w wysokiej temperaturze.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiał do badań wykonano z proszków (rys. 2): Ti_3Al produkcji Alfa Aesar oraz TiB_2 dostarczonego przez Borax Consolidated Ltd o czystości 99,5%. Średni rozmiar cząstek Ti_3Al i TiB_2 wynosił odpowiednio 16,36 oraz 1,64 μm.

Wykonano mieszaniny proszkowe Ti_3Al+x% TiB_2 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



Rys. 2. Morfologia oraz rozkład rozmiarów cząstek dla: a) Ti_3Al b) TiB_2

Fig. 2. Morphology and the grain size distribution of the powders: a) Ti_3Al, b) TiB_2

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

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

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

Moduł Younga dla kompozytów Ti_3Al + TiB_2 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.

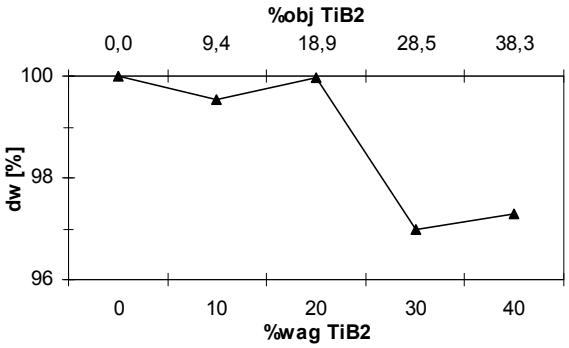
Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono na mikroskopie skaningowym (SEM) HITACHI S3500N i LEO 1530 GEMINI. Przeprowadzono również analizę chemiczną. Skład fazowy badano z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS 1830 (promieniowania CuK_α). Jakościową analizę fazową przeprowadzono na podstawie zapisów w zakresie kątowym $2\Theta = = 20 \div 120$ z krokiem 0,05°, 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 (*Pz*) i nasiąkliwości (*N*) kompozytów Ti_3Al+x%wag.TiB_2 przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

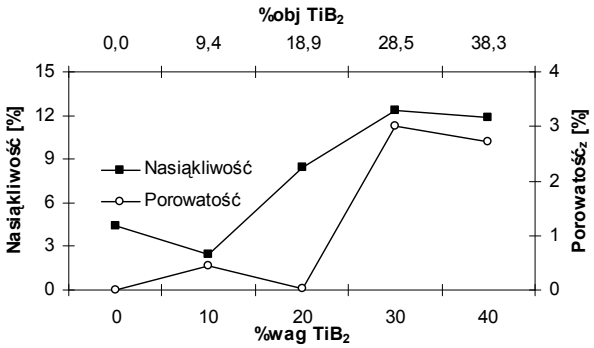
Na podstawie analizy zależności gęstości względnej kompozytów Ti_3Al-TiB_2 w funkcji zawartości TiB_2 można stwierdzić, że zagęszczenie spieków nieznacznie maleje wraz ze wzrostem objętości względnej cząstek ceramicznych TiB_2. Wartości gęstości względnej zmieniają się od 99% dla 0% TiB_2 do 96% dla 40% wag. TiB_2 (rys. 3). Wartości gęstości korelują z wartościami nasiąkliwości i porowatości (rys. 4).

Stwierdza się, że obecność supertwardych cząstek TiB_2 znacznie poprawia twardość kompozytów Ti_3Al + + TiB_2 (rys. 5). Twardość kompozytów na osnowie fazy Ti_3Al umacnianej cząstkami TiB_2 wzrasta wraz ze zwiększaniem udziału cząstek TiB_2 od 481 HV10 dla 0% wag. TiB_2 do 920 HV10 dla 40% wag. TiB_2.



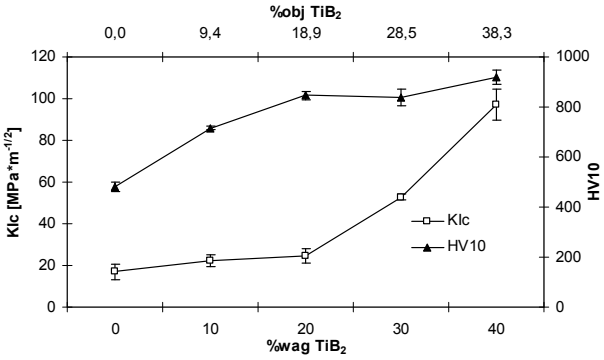
Rys. 3. Gęstości względna (*dw*) kompozytu Ti_3Al+x%TiB_2 w zależności od objętości względnej i zawartości TiB_2

Fig. 3. Relative density (*dw*) of the Ti_3Al+x%TiB_2 composites as a function of the weight and volumetric contents (expressed in percent - x%) of TiB_2



Rys. 4. Porowatości zamknięta (*Pz*) i nasiąkliwość (*N*) kompozytu Ti_3Al+x%TiB_2 w zależności od objętości względnej i zawartości TiB_2

Fig. 4. Closed porosity (*Pz*) and water absorbability (*N*) of the Ti_3Al+x%TiB_2 composites as a function of the weight and volumetric contents (expressed in percent - x%) of TiB_2



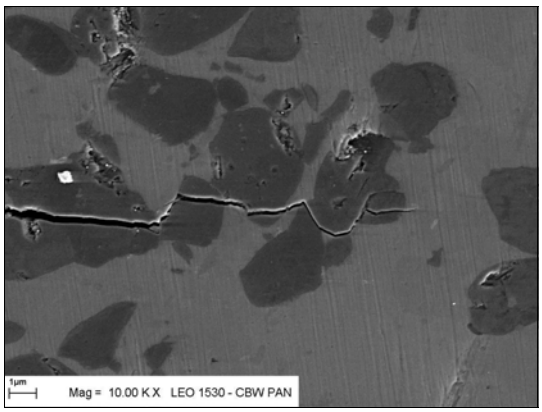
Rys. 5. Twardości i odporności na kruche pękanie kompozytu Ti_3Al+x%TiB_2 w funkcji objętości względnej i zawartości cząstek TiB

Fig. 5. Hardness and fracture toughness of the composites depending on the content (wt.%) of the TiB particles in the Ti_3Al matrix

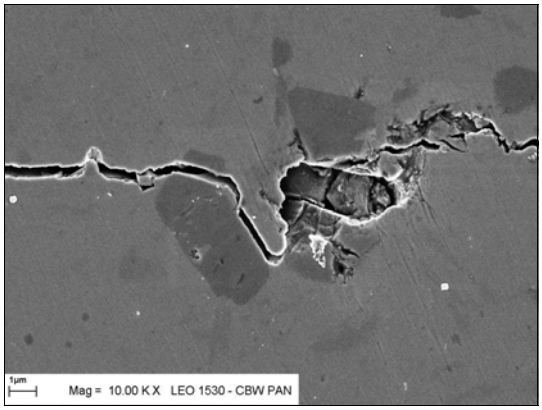
Odporność na kruche pękanie (K_{Ic}) kompozytów Ti_3Al-TiB_2 zmienia się wraz ze wzrostem udziału cząstek ceramicznych (rys. 5). Dla czystego Ti_3Al wartość współczynnika K_{Ic} wynosi 17 $MPa\sqrt{m}$, natomiast po wprowadzeniu do osnowy 40% wag. TiB_2 wartość K_{Ic}

wzrasta prawie sześciokrotnie do wartości 97 $MPa\sqrt{m}$. Sposób propagacji pęknięcia w kompozytach Ti_3Al-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) Ti_3Al+40% wag. TiB_2 - hamowanie pęknięcia na cząstkach fazy TiB_2, b) Ti_3Al+ +30% wag. TiB_2 - odchylanie pęknięcia na cząstkach fazy TiB_2

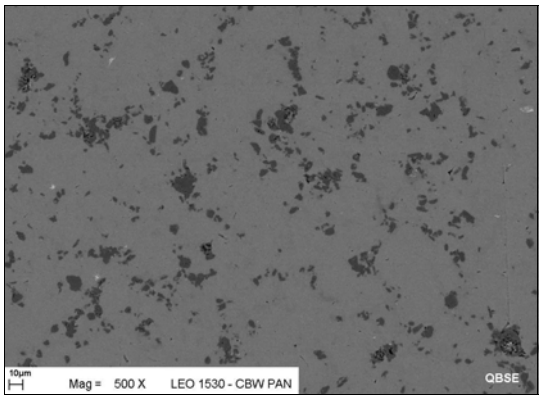
Fig. 6. SEM photographs of the composites: a) Ti_3Al+40wt.%TiB_2, showing cracks stopped at the TiB_2 grains, b) Ti_3Al+30wt.% TiB_2, showing crack deflection at a TiB_2 grain

Transkrystaliczne pęknięcie w osnowie, napotykając ziarna TiB_2, ulega wyhamowaniu oraz odchyleniu i tym można tłumaczyć tak duży wzrost odporności na kruche pękanie kompozytów Ti_3Al-TiB_2.

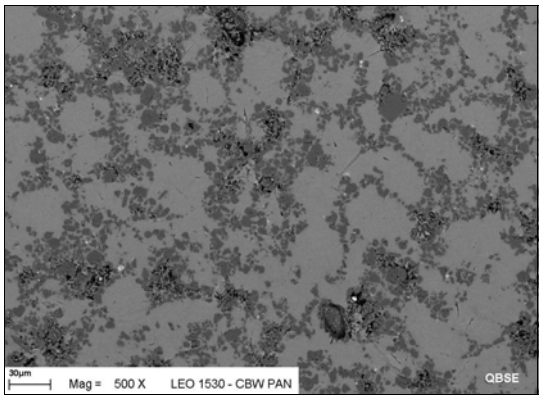
W celu wyjaśnienia przyczyny znacznego wzrostu odporności na kruche pękanie badanych kompozytów przeprowadzono badania mikrostruktury spieków. Na rysunku 7 są widoczne homogenicznie rozmieszczone w osnowie ziarna-aglomeraty TiB_2. Średni rozmiar tych aglomeratów mieści się w przedziale 2÷3 µm przy udziale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

Jakościowa analiza fazowa kompozytu Ti_3Al+ +40%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)

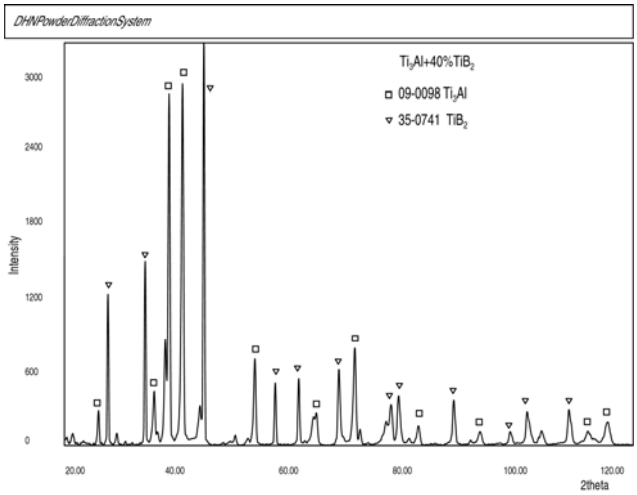


b)



Rys. 7. Obrazy (SEM) kompozytów: a) Ti_3Al+10% wag. TiB_2, b) Ti_3Al+ +40% wag. TiB_2

Fig. 7. SEM photographs of the composites: a) Ti_3Al+10 wt.% TiB_2, and b) Ti_3Al+40wt.%TiB_2



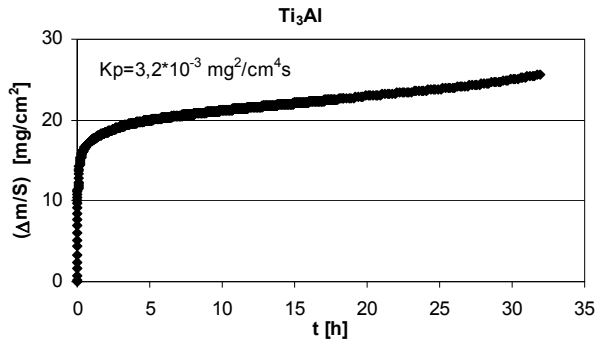
Rys. 8. Dyfraktogram kompozytu Ti_3Al+40% wag. TiB_2

Fig. 8. Diffraction pattern of the Ti_3Al+40 wt.% TiB_2 composite

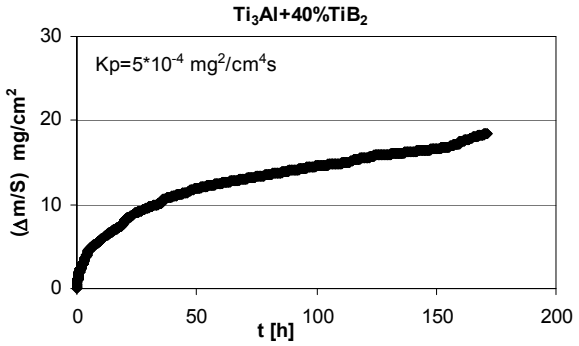
Krzywe kinetyki utleniania badanych materiałów miały charakter paraboliczny (rys. 9). Dla pełnego zobrazowania charakteru krzywych określono zależność $(\Delta m/S)^2$ w funkcji czasu. Stanowiły one podstawę do uzyskania zależności liniowej dla materiału ulegającego

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

a)

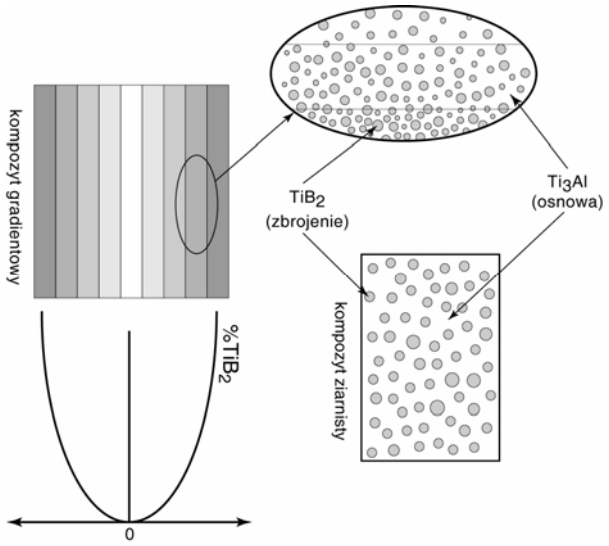


b)



Rys. 9. Kinetyka utleniania: a) Ti_3Al (spiekany swobodnie), b) spiekany pod ciśnieniem Ti_3Al + 40% wag. TiB_2

Fig. 9. Oxidation kinetics of sintered samples: a) Ti_3Al, b) Ti_3Al+ +40%wt. TiB_2

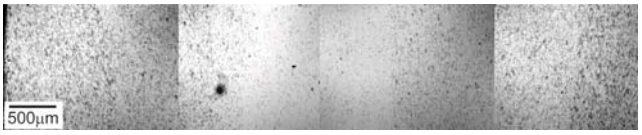


Rys. 10. Schemat budowy kompozytu ziarnistego i gradientowego Ti_3Al+x%TiB_2

Fig. 10. Schematic representation of granular and gradient-type Ti_3Al+x%TiB_2 composites

Stwierdzono, że kompozyty z udziałem cząstek ceramicznych mają lepszą odporność na utlenianie. Szybkość utleniania dla czystego spieku Ti_3Al wynosi K_p = = 3,2 · 10^{-3} mg^2/cm^4s, natomiast dla spieków o zawartości 40% wag. TiB_2 maleje do $K_p = 5 \cdot 10^{-4}$ mg^2/cm^4s. Jest to spowodowane prawdopodobnie utworzeniem się zwartej zgorzeliny na powierzchni spieku.

W trakcie prac doświadczalnych wykonano kompozyt gradientowy Ti_3Al+x%TiB_2. Kompozyt ten składa się z warstw o różnym udziale cząstek ceramicznych, schematycznie przedstawiony na rysunku 10.



Rys. 11. Gradientowy kompozyt Ti_3Al+x%TiB_2 spiekany pod ciśnieniem

Fig. 11. Gradient Ti_3Al+x%TiB_2 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. TiB_2. Mikrostrukturę kompozytu gradientowego o osnowie Ti_3Al 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 Ti_3Al z zawierających ceramiczne cząstki TiB_2 (10, 20, 30 i 40% wag.) pozwala na uzyskanie małej porowatości i gęstości bliskiej gęstości teoretycznej.

Wprowadzenie do osnowy fazy międzymetalicznej Ti_3Al ceramicznych cząstek TiB_2 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 TiB_2 w osnowie. Najlepsze właściwości mechaniczne uzyskano dla 40% wag. zawartości TiB_2, HV10 = 920 i $K_{Ic} = 97$ MPa$\sqrt{\text{m}}$.

Cząstki TiB_2 wpływają także na poprawę odporności na utlenianie w wysokiej temperaturze. Zawartość 40% wag. TiB_2 zmniejsza szybkość utleniania z K_p = = 3,2 · 10^{-3} mg^2/cm^4s (dla czystego Ti_3Al) do K_p = = 5 · 10^{-4} mg^2/cm^4s.

Uzyskano kompozyt gradientowy Ti_3Al-TiB_2 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 (Composity) 2003, 3, 7, 182-186.

[6] Blicharski M., Wstęp do inżynierii materiałowej, WNT, Warszawa 2001, 394.

Recenzent
Jan Sieniawski