https://doi.org/10.62753/ctp.2004.09.0.1

Anna Świderska-Środa[1]
Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN, ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

Krzysztof J. Kurzydłowski[2], **Jerzy W. Wyrzykowski**[3]
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

BADANIA STRUKTURALNE KOMPOZYTU $Al_3Ti/Al/Al_2O_3$ OTRZYMANEGO METODĄ METALURGII PROSZKÓW

Przedstawiono wyniki badań drobnoziarnistego kompozytu z osnową o strukturze fazy międzymetalicznej Al_3Ti, otrzymanego metodą metalurgii proszków. Stop dwufazowy Al_3Ti/Al o składzie chemicznym Al-21% at. Ti i strukturze dendrytycznej (rys. 1) otrzymano metodą konwencjonalnego odlewania. Następnie, odlew rozdrabniano mechanicznie w młynku kulowym (250 rpm) w czasie 5 h w medium ciekłym, w alkoholu etylowym. Nanokrystaliczny proszek (rys. 2b) o powierzchni właściwej 6,38 m^2/g zawierał fazę Al_3Ti i aluminium w proporcji zbliżonej do tej w materiale w stanie lanym. Proszek spiekano swobodnie w temperaturze 1100°C w czasie 1 h w próżni 10^{-3} Pa. Skutkiem wysokiej temperatury procesu było utlenienie wewnętrzne części metalicznego aluminium i utworzenie fazy Al_2O_3. Struktura spieku składała się z drobnych ziaren fazy Al_3Ti rozdzielonych metalicznym aluminium i z cząstek Al_2O_3 (rys. 3). Spiek charakteryzował się atrakcyjną kombinacją właściwości mechanicznych; współczynnik odporności na kruche pękanie określony metodą wgłębnikową równy 6 $MPa \cdot m^{1/2}$, mikrotwardość (HV_{02}) 524 i moduł sprężystości rzędu 200 GPa. Metaliczne aluminium obecne w strukturze spieku działało jako „relaksator" naprężeń powstałych w wyniku odkształcenia plastycznego fazy międzymetalicznej Al_3Ti. Duże tlenki aluminium podwyższały odporność na kruche pękanie poprzez wydłużenie drogi rozwoju pęknięcia.

Słowa kluczowe: **faza międzymetaliczna Al_3Ti, metalurgia proszków, struktura kompozytu**

STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF $Al_3Ti/Al/Al_2O_3$ COMPOSITE OBTAINED BY POWDER METALLURGY METHOD

The study was devoted to investigations of fine-grained composite with the matrix composed of Al_3Ti intermetallic phase, obtained by powder metallurgy. Two-phase Al_3Ti/Al alloy with chemical composition of Al-21% at. Ti and dendritic microstructure (Fig. 1) was obtained by conventional ingot metallurgy. Subsequently, the ingot was mechanically milled for 5 hours in a ball mill at 250 rpm in ethyl alcohol. Nanocrystalline powder (Fig. 2b) with specific surface 6.38 m^2/g contained the Al_3Ti phase and aluminium in a proportion close to that of the cast alloy. The powder was sintered by free sintering at 1100°C for 1 hour in vacuum 10^{-3} Pa. The high temperature process resulted in aluminium being partially oxidised to Al_2O_3 phase. The structure of the sinter contained fine Al_3Ti grains separated from one another by metallic aluminium, and Al_2O_3 oxide particles (Fig. 3). Sinter exhibited attractive combination of mechanical properties; fracture toughness received using indentation method equal to 6 $MPa \cdot m^{1/2}$, microstrohardness (HV_{02}) 524 and elastic modulus on the order of 200 GPa. The metallic aluminium present in the sinter functioned as a relaxation agent for the stresses induced during the plastic deformation of the intermetallic Al_3Ti phase. The large aluminium oxide particles improved their fracture toughness by elongating the crack development path.

Key words: **Al_3Ti intermetallic phase, powder metallurgy, structure of the composite**

WSTĘP

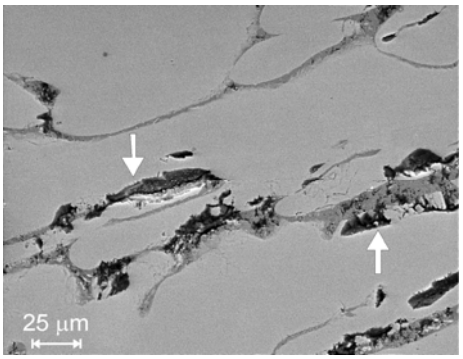
Z racji dużych możliwości kształtowania parametrów użytkowych istotną grupę nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych stanowią kompozyty wielofazowe. Ich właściwości mogą być determinowane ilościowym i jakościowym doborem składników fazowych, a także morfologią i wzajemnym rozmieszczeniem poszczególnych faz. Do tej kategorii materiałów należą tworzywa o strukturze metal-faza międzymetaliczna. Ciekawym i jednocześnie mało zbadanym przykładem tego typu materiałów są stopy Al/Al_3Ti, należące do grupy nazywanej „super alum-alloys" (Al/Al_3X; $X \Rightarrow$ Ti, Fe, Zr). Stopy dwufazowe Al/Al_3Ti, ze względu na znaczny udział fazy międzymetalicznej, zachowują dobre parametry wytrzymałościowe do temperatury 425°C, stanowiącej około 75% temperatury topnienia Al. Dzięki obecności aluminium mają podwyższoną plastyczność w stosunku do stopów jednofazowych o strukturze fazy uporządkowanej Al_3Ti [1, 2]. Istotnym powodem ograniczonego zastosowania tworzyw na osnowie uporządkowanych faz z układu Ti-Al jest problem opanowania technologii ich wytwarzania. W stopach uzyskiwanych klasyczną metodą odlewania występują zwykle wady materiałowe (segregacja dendrytyczna, segregacja strefowa, gruboziarnistość, porowatość, mikropęknięcia), wynikające z różnic pomiędzy właściwościami fizycznymi tytanu i aluminium oraz z charakteru przemian za-

[1] dr inż., [2, 3] prof. dr hab. inż.

chodzących w czasie krystalizacji. Usunięcie wad odlew-
niczych wymaga kosztownych obróbek cieplnych czy cieplno-plastycznych (np. wyżarzania homogenizującego, wysokotemperaturowego izostatycznego ściskania, kucia na gorąco), co z przyczyn ekonomicznych znacznie zmniejsza atrakcyjność stopów o strukturze uporządkowanych faz Ti-Al. W związku z powyższym, wydaje się, iż interesującą alternatywą dla tej technologii może być metalurgia proszków. Metalurgia proszków pozwala na elastyczny dobór parametrów procesu, a tym samym stwarza potencjalnie większe możliwości kształtowania mikrostruktury materiału. Prezentowana praca poświęcona jest badaniom wieloskładnikowego kompozytu na osnowie fazy Al_3Ti uzyskanego metodą metalurgii proszków.

MATERIAŁ WYJŚCIOWY

Materiałem wyjściowy był stop lany Al-21% at. Ti wytapiany w piecu próżniowym firmy BALZERS VSG - 0.2. Zgodnie z układem równowagi faz Ti-Al, stop powinien mieć budowę dwufazową, złożoną z fazy międzymetalicznej Al_3Ti oraz aluminium w proporcjach: 86:14 (% wag.) lub 83,3:16,7 (% obj.). Teoretyczna gęstość takiego materiału (nie uwzględniając zanieczyszczeń i porowatości) wynosi 3,20 g/cm^3. Gęstość badanego odlewu wyznaczona metodą hydrostatyczną była zbliżona do teoretycznej i wynosiła 3,19 g/cm^3 przy porowatości otwartej stanowiącej 0,83% objętości. Obserwacje na skaningowym mikroskopie elektronowym GEMINI LEO 1530 (SEM) pokazały, że materiał ma strukturę dendrytyczną z porami oraz mikropęknięciami powstałymi w procesie metalurgicznym (rys. 1). Mikroanaliza składu chemicznego (SEM OXFORD ISIS) wykonana dla charakterystycznych obszarów strukturalnych wykazała występowanie fazy zawierającej aluminium
i tytan (Al_3Ti) w obszarach dendrytów oraz głównie aluminium w osnowie (tab. 1).



Rys. 1. Obraz SEM mikrostruktury stopu w stanie lanym; widoczne pory
Fig. 1. SEM picture of as cast alloy microstructure; note pores

Mikrotwardość Vickersa mierzona na mikrotwardościomierzu firmy ZWICK pod obciążeniem 2 N (HV_{02}) wynosiła 344±22 (SD = 82), a współczynnik zmienności WZ = 0,24. Wyniki pomiarów mikrotwardości charakteryzowały się dużym rozrzutem, co jest związane ze znaczącą różnicą we właściwościach występujących w struk- turze materiału faz oraz niejednorodnością struktury.

TABELA 1. **Mikroanaliza składu chemicznego (SEM EDS)**
TABLE 1. **Chemical microanalyses results (SEM EDS)**

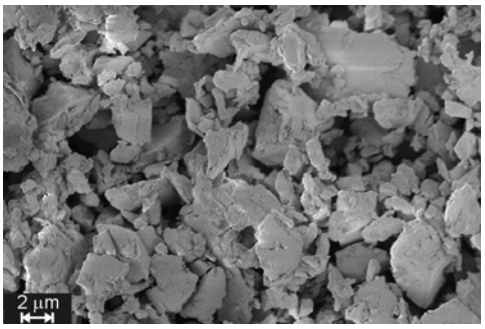
Obszar	Aluminium % at.	Tytan % at.	Tlen % at.
Dendryt	74,50	25,50	0
Osnowa	94,48	2,55	2,97

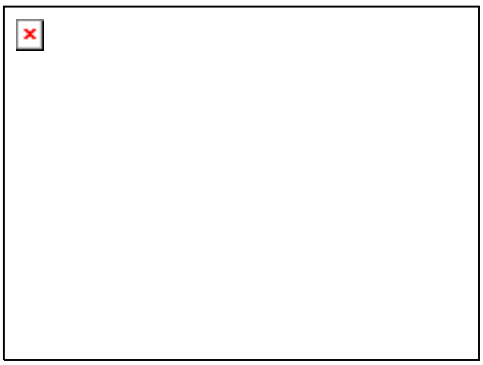
PROSZEK

Stop w stanie lanym rozdrobniono wstępnie do cząstek o średnicy poniżej 1 mm, a następnie mielono przez 5 godzin w konwencjonalnym planetarnym młynku kulowym firmy FRYCZ 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. Technologiczne straty masy wsadu stanowiły około 5% wag. Zanieczyszczenie materiałem z kul, głównie żelazem, wynosiło około 0,3% wag. w stosunku do masy uzyskanego proszku. Powierzchnia właściwa proszku określona na podstawie izotermy BET (równanie Brunauera, Emmetta i Tellera) uzyskanej metodą adsorpcji azotu, z wykorzystaniem aparatu GEMINI 2360 V2.01 firmy Instrument ID, wynosiła 6,38 m^2/g. Proszek charakteryzował się nieznacznym stopniem aglomeracji i nanokrystaliczną strukturą cząstek. Obrazy proszku obserwowane w skaningowym i transmisyjnym mikroskopie elektronowym PHILIPS EM 300 (TEM) przedstawiono na rysunku 2.

a)

b)



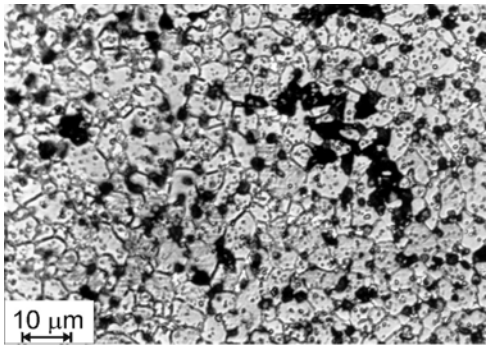


Rys. 2. Proszek Al_3Ti/Al: a) obraz SEM, b) obraz TEM
Fig. 2. Al_3Ti/Al powder: a) SEM picture, b) TEM picture

KOMPOZYT SPIEKANY

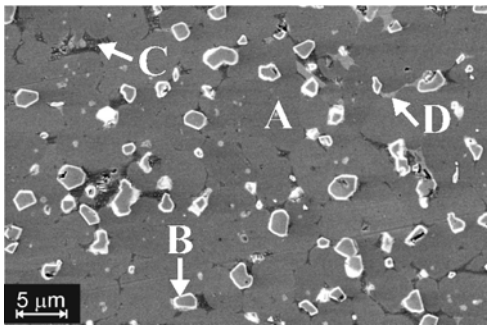
Proszek zagęszczono hydrostatycznie pod ciśnieniem 10^3 Pa. Wypraski (ϕ = 6 mm, h = 6 mm) spiekano w temperaturze 1100°C w próżni 10^{-3} Pa przez 1 h. Gęstość hydrostatyczna spieku wynosiła 3,33 g/cm^3, zagęszczenie było bliskie 100%. Rentgenowska analiza fazowa wykazała jakościową i ilościową różnicę składu spieku w stosunku do proszku. W materiale spieczonym oprócz fazy międzymetalicznej i aluminium występował korund. Stwierdzono również wyostrzenie pików od fazy międzymetalicznej Al_3Ti, związane z zajściem procesów zdrowienia i rekrystalizacji. Na rysunku 3 przedstawiono obrazy mikrostruktury spieku uzyskane z użyciem SEM, TEM i mikroskopu świetlnego NEOPHOT 3. Widoczne są cząstki Al_2O_3 (B), równomiernie rozmieszczone w osnowie Al_3Ti (A) (głównie na granicach ziaren), oraz obszary bogate w aluminium (C, D) (rys. 3a, b).

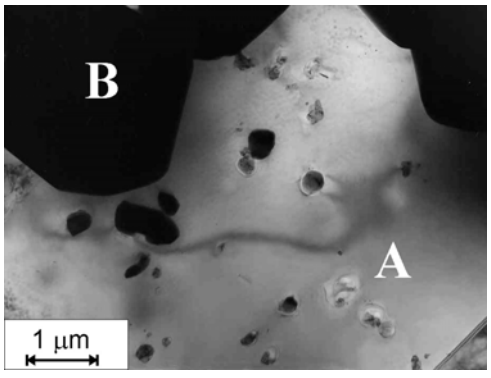
a)



b)

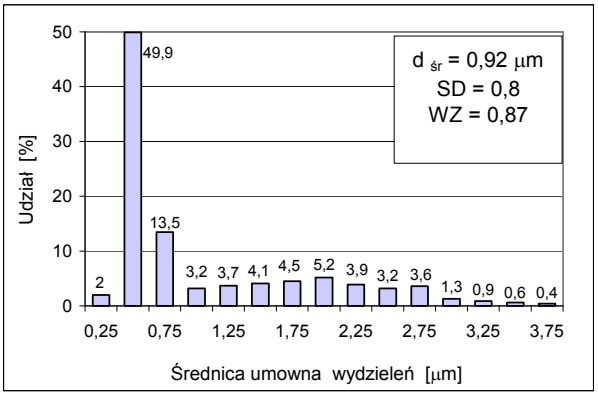
c)

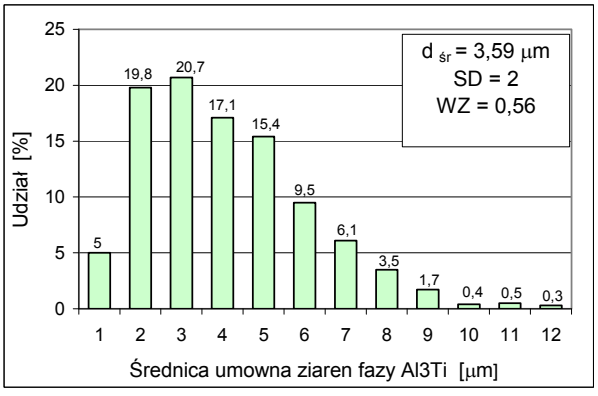




Rys. 3. Mikrostruktura spieku: a) SEM, b) TEM, c) mikroskop świetlny, powierzchnia trawiona chemicznie
Fig. 3. Sinter microstructure: a) SEM, b) TEM, c) light-microscope, chemically etched surface

Na podstawie obrazów mikrostruktury spieku w SEM i mikroskopie świetlnym określono rozkłady średnic umownych wydzieleń Al_2O_3 (rys. 4a) i ziaren osnowy (rys. 4b). Do badań wykorzystano analizator obrazu typu VFG 512. Średnią średnicę wydzieleń określono na 0,92±0,06 µm (SD = 0,8 i WZ = 0,87). Udział objętościowy tlenków był bliski 10%. Średnia średnica ziaren fazy międzymetalicznej wynosiła 3,59±0,17 µm (SD = 2), a współczynnik zmienności WZ = 0,56.

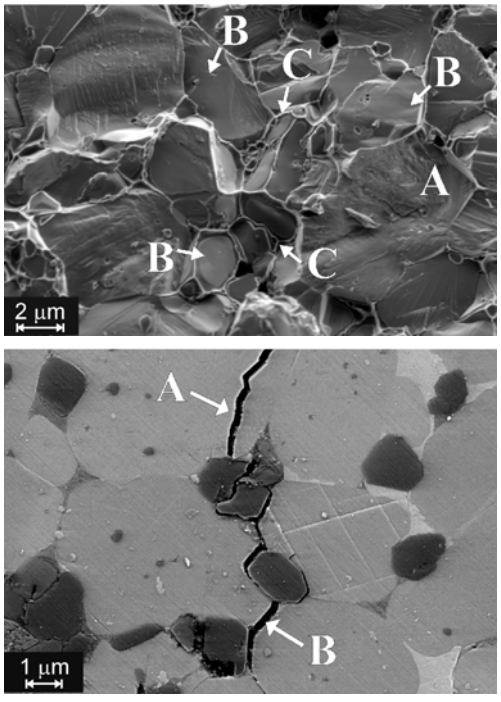




Rys. 4. Rozkład średnicy: a) wydzieleń Al_2O_3, b) ziaren fazy Al_3Ti
Fig. 4. Diameter size distribution of: a) Al_2O_3 particles, b) grains of Al_3Ti phase

Spiek charakteryzował się atrakcyjną kombinacją właściwości mechanicznych. Mikrotwardość HV_{02} wynosiła 524±8 (SD = 31) przy współczynniku zmienności

WZ = 0,06. Wynik ten wskazuje na poprawę wytrzymałości i znaczny stopień ujednorodnienia mikrostruktury w stosunku do materiału w stanie lanym (HV_{02} 344±22, WZ = 0,24). Moduł sprężystości Younga wyznaczony metodą ultradźwiękową na refraktometrze UR-10195 wynosił 195 GPa. Pomimo wysokiej twardości i sprężystości kompozyt charakteryzował się relatywnie dobrą odpornością na kruche pękanie; krytyczny współczynnik intensywności naprężeń określony metodą wgłębnikową wynosił 5,86±0,75 $MPa \cdot m^{1/2}$. Na rysunku 5 pokazano obraz przełomu spieku oraz drogę propagacji pęknięcia powstałego na powierzchni próbki pod działaniem wgłębnika Vickersa przy obciążeniu 1000 N. Badania wykazały, że materiał pękał przede wszystkim po granicach ziaren (oznaczone symbolem B na rys. 5). Przełom tego typu powstawał głównie w obszarach, w których występowała granica międzyfazowa pomiędzy aluminium a fazą międzymetaliczną lub tlenkiem aluminium. Badania fraktograficzne ujawniły obecność plastycznej fazy, otaczającej ziarna i wydzielenia (C). Przełom typu transkrystalicznego występował w obszarach dużych ziaren (A) i miał charakterystyczny, schodkowy relief.



Rys. 5. Obraz SEM: a) przełom, b) droga rozwoju pęknięcia na powierzchni próbki

Fig. 5. SEM picture: a) fracture surface, b) crack propagation path on the sample surface

PODSUMOWANIE

Przedstawione badania dotyczą materiału kompozytowego z osnową o strukturze fazy międzymetalicznej Al_3Ti zbrojoną cząstkami ceramicznymi Al_2O_3, uzyskanego metodą metalurgii proszków.

- W wyniku spiekania swobodnego w próżni proszku dwufazowego Al_3Ti/Al uzyskano materiał trójfazowy, w skład którego wchodziły fazy pierwotne i powstały *in situ* tlenek aluminium. Tlen niezbędny do utworzenia nowej fazy pochodził, przede wszystkim, z procesu wytwarzania oraz zagęszczania proszku.
- W trakcie spiekania faza międzymetaliczna ulegała rekrystalizacji, w wyniku czego uzyskano strukturę odprężoną, drobnokrystaliczną. Stopień rozdrobnienia mikrostruktury był zapewne wypadkową kilku czynników. Przyczyną pierwotną była budowa proszku, z którego spiek wykonano. Silna fragmentacja fazy międzymetalicznej oraz brak aglomeratów dały podstawy do uzyskania materiału drobnoziarnistego. Ponadto, cząstki Al_2O_3 znajdujące się głównie pomiędzy ziarnami fazy międzymetalicznej mogły hamować migrację granic w trakcie wyżarzania.
- Osiągnięcie atrakcyjnych właściwości mechanicznych kompozytu jest efektem optymalizacji mikrostruktury. Wysoką mikrotwardość materiału gwarantuje relatywnie duże rozdrobnienie ziaren fazy międzymetalicznej oraz znaczny udział cząstek Al_2O_3 jednorodnie rozmieszczonych w osnowie. Duży udział tlenków przyczynił się również do wysokiej sprężystości kompozytu. Relatywnie wysoka odporność na kruche pękanie wynika tak z obecności plastycznego aluminium, jak i cząstek Al_2O_3, które wydłużały drogę propagacji pęknięcia.

Niniejsza praca finansowana była w ramach projektów badawczych KBN 7T08A01014 oraz KBN-041/ /T08/02-09.

LITERATURA

[1] Schwarz R.B., Srinivasan STR., Desch P.B., Synthesis of metastable aluminum-based intermetallics by mechanical alloying, Materials Science Forum 1992, 88-90, 595-602.

[2] Srinivasan S., Chen S.R., Schwarz R.B., Synthesis of Al/Al_3Ti two-phase alloys by mechanical alloying, Materials Science and Engineering A 1992, 153, 691-695.

Recenzent
Józef Śleziona