https://doi.org/10.62753/ctp.2003.06.7.7 KOMPOZYTY (COMPOSITES) 3(2003)7

Krzysztof Biesiada[1], Andrzej Olszyna [2]
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°C), granulowanie, prasowanie jednoosiowe (p = 20 MPa), dogęszczanie izostatyczne (p = 120 MPa) oraz spiekanie swobodne próbek (T = 1400÷1550°C, 1 h), w próżni, argonie lub też spiekanie próbek pod ciśnieniem (T = 1400°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 · $m^{1/2}$ (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°C, granulating, uniaxial pressing at p = 20 MPa, isostatic compacting at p = 120 MPa, and free sintering at T = 1400÷1550°C in vacuum or argon for 1 h or hot pressing at T = 1400°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 · $m^{1/2}$ (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.

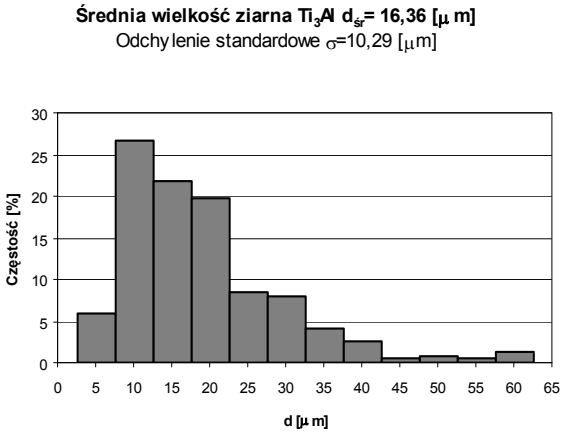
międzymetalicznych z różnymi dodatkami zdają się sugerować, że ich właściwości użytkowe w znacznej mierze zależą od mikrostruktury [4].

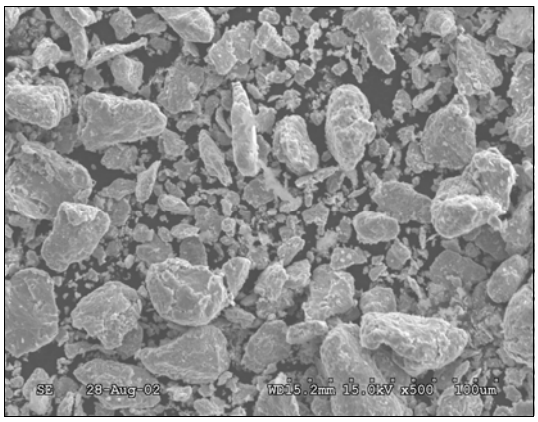
Szczególną grupę tworzyw stanowią kompozyty na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al umacniane cząstkami ceramicznymi. Wprowadzenie fazy ceramicznej do osnowy - fazy międzymetalicznej może powodować między innymi wzrost odporności na kruche pękanie, na zużycie ścierne, utlenianie i pełzanie.

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.

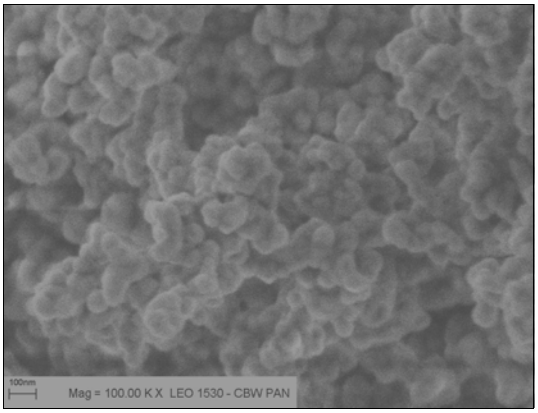


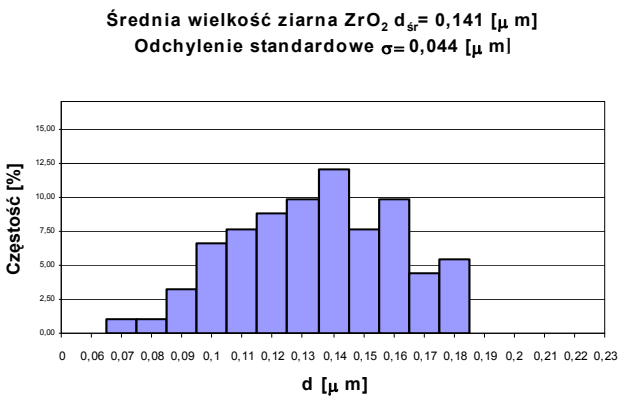


Rys. 1. Morfologia proszku oraz rozkład wielkości cząstek Ti_3Al

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.



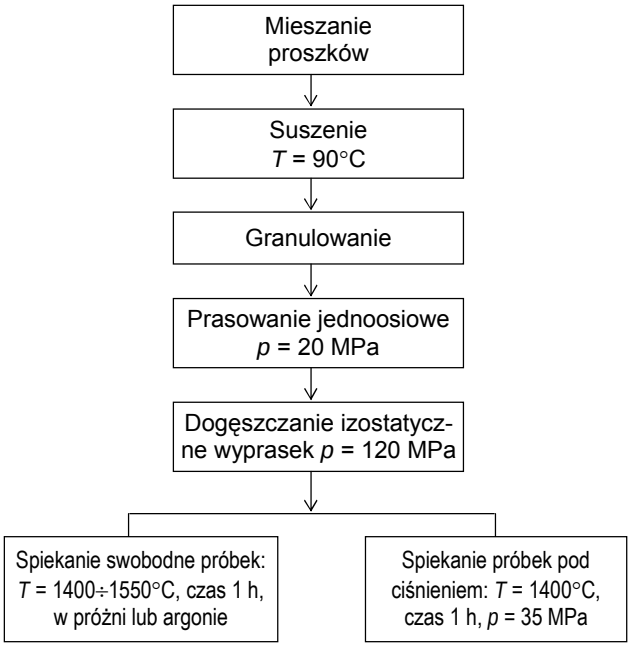


Rys. 2. Morfologia proszku oraz rozkład wielkości cząstek tlenku cyrkonu

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 ϕ = 13 mm, H = 10 mm. Zagęszczanie przeprowadzono dwiema metodami: metodą spiekania swobodnego (T = = 1400÷1550°C, 1 h w próżni $p = 10^{-4}$ Pa lub Ar) lub spiekania pod ciśnieniem (T = 1400°C, 1 h, p = 35 MPa). Technikę wytwarzania materiałów kompozytowych przedstawiono schematycznie na rysunku 3. Spieczone kształtki poddano procesowi szlifowania i polerowania, przy użyciu past diamentowych 3, 1, ¼ 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 CuK_α. Jakościową analizę fazową przeprowadzono na podstawie zapisów wykonanych w zakresie kątowym 2Θ 20÷20°
z krokiem 2Θ - 0,05°, czas zliczania 3 s. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono przy użyciu mikroskopu skaningowego (SEM) HITACHI S3500N i LEO 1500.

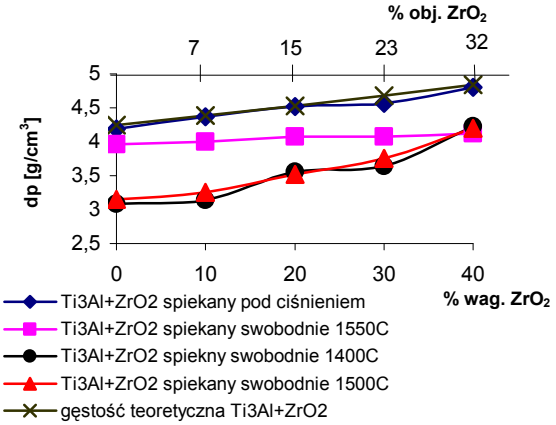


Rys. 3. Technika wytwarzania materiałów kompozytowych $Ti_3Al+x\%ZrO_2$
Fig. 3. Flow chart of the fabrication of the $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ composites

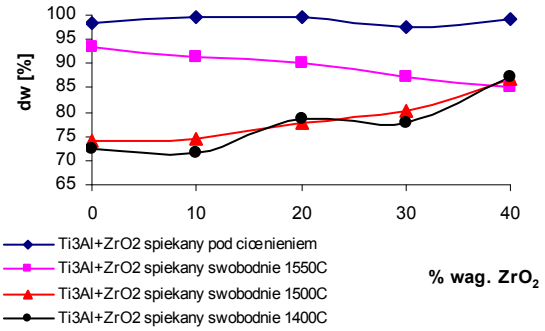
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań gęstości pozornej, względnej oraz nasiąkliwości przedstawiono w formie graficznej na rysunkach 4-6. Gęstość pozorna *dp* kompozytu $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ 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 g/cm^3 (dla 0% wag. ZrO_2) do 4,22 g/cm^3 (dla 40% wag. ZrO_2)
w temperaturze 1400°C oraz od 3,15 g/cm^3 (dla 0% wag. ZrO_2) do 4,19 g/cm^3 (dla 40% wag. ZrO_2) w temperaturze 1500°C. Gęstość kompozytu $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ spiekanego 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÷99%. Cechują się one znacznie mniejszą porowatością (1÷2%) w stosunku do kompozytów $Ti_3Al+\%wag.ZrO_2$ spiekanych swobodnie (5÷25%).

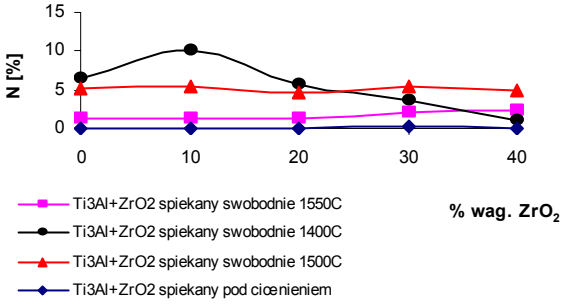


Rys. 4. Zmiany gęstości pozornej *dp* i teoretycznej *dt* kompozytu $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ w zależności od udziału (% wag.) ZrO_2 w kompozycie
Fig. 4. Relative density d_r and theoretical density d_t of a $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ composite depending on the (% wt.) ZrO_2 content



Rys. 5. Zmiany gęstości względnej *dw* kompozytu $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ w zależności od udziału (% wag.) ZrO_2 w kompozycie
Fig. 5. Relative density d_w of a $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ composite depending on the (% wt.) ZrO_2 content

Kompozyty $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ spiekane pod ciśnieniem charakteryzują się brakiem nasiąkliwości. Natomiast nasiąkliwość kompozytów $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ spiekanych swobodnie zmienia się od około 1 do 10% (rys. 6).



Rys. 6. Zmiany nasiąkliwości kompozytu $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ w zależności od udziału (% wag.) ZrO_2 w kompozycie
Fig. 6. Absorptivity of the $Ti_3Al+x\%ZrO_2$ composite as a function of the (% wt.) ZrO_2 content

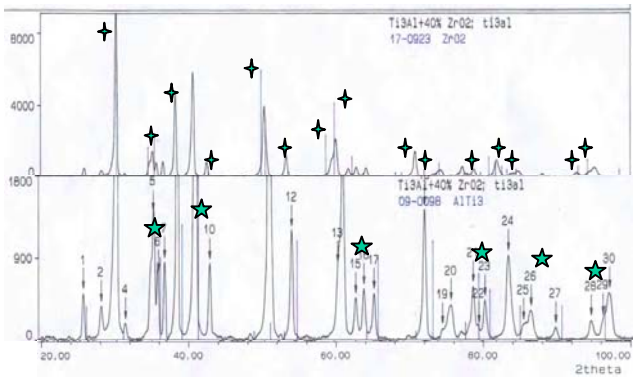
Przeprowadzona jakościowa analiza fazowa kompozytu z zawartością 40% wag. ZrO_2 wykazała występowanie następujących faz: tetragonalny, jednoskośny tlenek cyrkonu oraz heksagonalny Ti_3Al.

Udział fazy jednoskośnej V_j generowanej podczas spiekania można określić według zależności

$$V_j = \frac{1{,}603 \cdot I/11\bar{1}/_j}{1{,}603 \cdot I/11\bar{1}/_j + I/111/_T} \cdot 100\%$$

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 spiekanego pod ciśnieniem (1400°C/1 h, p = 35 MPa)

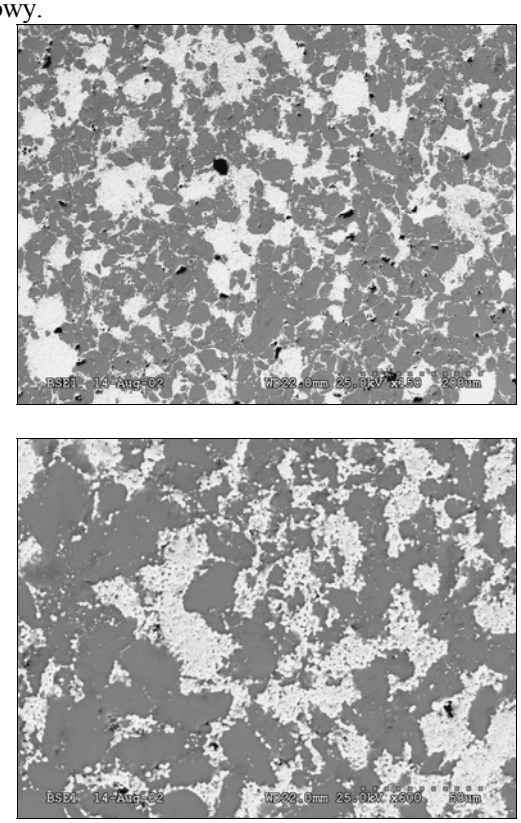
Fig. 7. Phase analysis of the Ti_3Al+40%ZrO_2 composite hot pressed at T = 1400°C for 1 hour, p = 35 MPa

Typową mikrostrukturę kompozytu ziarnistego Ti_3Al+40%wag.ZrO_2 spiekanego 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 μm. 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).

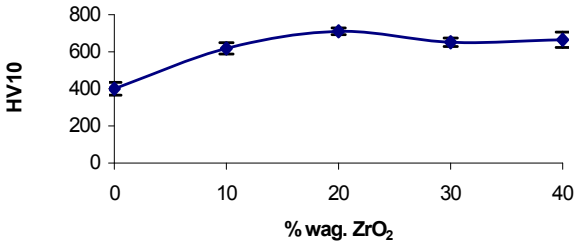
Z przedstawionych wyników pomiaru twardości dla kompozytu Ti_3Al+x%ZrO_2 spiekanego pod ciśnieniem można stwierdzić, że wprowadzanie ZrO_2 do osnowy Ti_3Al powoduje wzrost twardości do 710 HV10 (dla 20% wag. ZrO_2), natomiast dalszy wzrost udziału fazy ceramicznej nieznacznie obniża ten parametr do 664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

Odporność na kruche pękanie K_{Ic} dla kompozytu Ti_3Al+x%ZrO_2 spiekanego pod ciśnieniem wzrasta wraz ze wzrostem udziału ZrO_2 (dla czystego Ti_3Al wartość współczynnika K_{Ic} wynosi 18 MPa · $m^{1/2}$, natomiast po wprowadzeniu do osnowy 40% wag. ZrO_2 wartość K_{Ic} wynosi 45 MPa · $m^{1/2}$). Zatem jest wzrost K_{Ic} o 150% w wyniku wprowadzenia 40% wag. (32% obj.) ZrO_2 do osnowy.



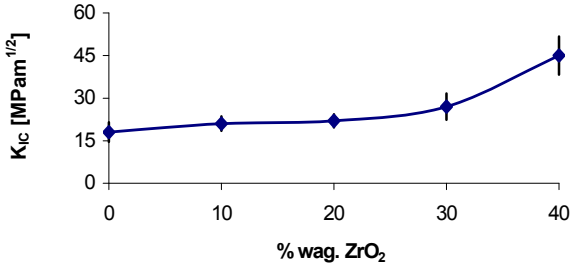
Rys. 8. Typowe mikrostruktury kompozytu ziarnistego Ti_3Al+40%wag. ZrO_2 spiekanego pod ciśnieniem 1400°C/1 h, p = 35 MPa

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



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



Rys. 10. Wpływ udziału tlenku cyrkonu na współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} kompozytu Ti_3Al+%ZrO_2 spiekanego pod ciśnieniem (1400°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°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°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., Quadakkers W., Schutze M., Materials and Corrosion 1995, 8, 271.

Recenzent
Stanisław Wierzbiński