https://doi.org/10.62753/ctp.2002.07.5.5

Aleksander Kostka[1], Józef Lelątko[2], Marek Gigla[3], Henryk Morawiec[5]
Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki i Chemii Metali, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

Andrzej Janas[4]
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

BADANIE GRANICY ROZDZIAŁU FAZ W KOMPOZYCIE Al-TiB_2 METODĄ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Mikrostruktura i własności granicy rozdziału faz w kompozycie Al-TiB_2 otrzymanego metodą SHSB (Self-Propagating High-temperature Synthesis Bath) były przedmiotem badań z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Naprężenia wewnętrzne osnowy w pobliżu cząstek TiB_2 badano, używając do tego celu metody zbieżnej wiązki dyfrakcyjnej. Analiza linii HOLZ z obrazów CBED umożliwiła pomiar parametrów komórki elementarnej. Pozwoliło to określić rozkład pól naprężeń i umocnienia w obszarze granicy rozdziału faz.

STRUCTURE OF INTERFACE IN Al-TiB_2 COMPOSITE STUDIED BY TEM

The interface microstructure of Al-TiB_2 composite was studied using the SEM, HREM, CBED and X-ray phase analyses. The micrograph of the studied composite (Fig. 1) shows homogenous arrangement of the TiB_2 particles in aluminum matrix. The matrix show presence of relatively high dislocation density (Fig. 2). Some strongly refined phase were observed (Fig. 3). Fast Fourier transform of the HREM image obtained from that phase (Fig. 4) show that it can be strongly refined phase of titanium-boron. HREM images of the interface (Fig. 5) of the composite, after the computer processing, exhibit dislocation presence. The local strength of the matrix was investigated near the TiB_2 particles, using TEM at CBED mode. Figure 6 shows studied area with well visible dots of the CBED measurement. Analyses of the HOLZ lines from CBED diffraction patterns (Fig. 7) allowed to determine changes of the lattice constant versus interface distance (Fig. 8).

WSTĘP

Kompozyty ceramiczne o osnowie metalicznej, umacniane dyspersyjnie cząstkami: SiC, TiC, Al_2O_3, Si_3N_4 lub TiB_2 są przedmiotem zainteresowań ze względu na relatywnie proste i tanie metody otrzymywania oraz izotropowe własności mechaniczne. Cząstki TiB_2, dzięki dobrym własnościom mechanicznym, przy niskiej gęstości zapewniają szereg zalet w stosunku do pozostałych ceramicznych materiałów zbrojących. Czynnikiem, który w dużej mierze decyduje o własnościach kompozytów, jest struktura granicy rozdziału faz. Ważną grupę granic rozdziału faz stanowią granice tworzone pomiędzy metalem a ceramiką [1, 2]. Proces tworzenia granicy międzyfazowej, jej struktura, zdefektowanie oraz własności mechaniczne są przedmiotem intensywnych badań. Powszechnie akceptowany jest pogląd, że relatywnie słabe wiązania na granicy rozdziału są korzystne dla polepszenia odporności na kruche pękanie osnowy kompozytu wzmacnianego ceramicznymi włóknami. Plastyczność metalicznej osnowy kompozytu rośnie również w przypadku relatywnie słabych wiązań [3, 4]. Energia pękania granicy rozdziału jest ściśle związana z jej strukturą [5, 6].

Wynikiem procesu produkcji kompozytu mogą być granice rozdziału o różnym stopniu koherencji, zawierające defekty sieciowe. Na granicy faz mogą się również pojawić niepożądane produkty reakcji fazy zbrojącej z osnową, które mogą obniżać wytrzymałość granicy.

W kompozycie Al-TiB_2 w wyniku różnic współczynników rozszerzalności cieplnej składników powstają duże naprężenia. Można oczekiwać, że dotyczy to szczególnie granicy międzyfazowej [7, 8]. Stan naprężeń kompozytu wpływa w istotny sposób na jego własności mechaniczne [9-11]. Do badań tego typu lokalnych zmian naprężeń wykorzystywana jest metoda dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronów (CBED) [8]. Metoda ta pozwala na badanie stałych sieciowych w obszarach kilku nm.

Celem tej pracy była ogólna charakterystyka mikrostruktury kompozytu Al-TiB_2 otrzymanego metodą SHSB, a w szczególności zbadanie stanu naprężeń w pobliżu granicy rozdziału faz kompozytu.

[1] mgr, [2] dr, [3] dr, [4] dr, [5] prof. dr hab. inż.

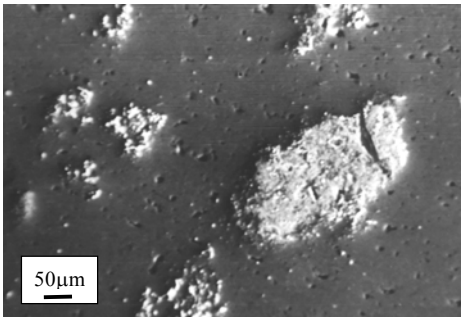
MATERIAŁ BADAŃ

Badaniom poddano kompozyty o osnowie aluminium, zawierające 5% borku tytanu. Kompozyt otrzymano metodą SHSB [12]. Sprasowane brykiety Ti-B-Al, zawierające proszki tych metali, umieszczono na powierzchni czystego aluminium, przegrzanego do temperatury 1400 K. Kontakt z ciekłym metalem wyzwolił egzotermiczną reakcję syntezy borków tytanu. Brykiet po zanurzeniu się w ciekłym metalu rozpuszcza się w nim. Po upływie 5 minut od momentu rozpoczęcia się syntezy kompozytu otrzymaną suspensję odlano do kokili metalowej, odtwarzającej wałki o średnicy 12 mm.

Badania mikrostruktury otrzymanego kompozytu przeprowadzono za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM 3010. Preparaty mikroskopowe wykonano na polerce jonowej GATAN. W badaniach mikroskopowych wykorzystano technikę wysokorozdzielczą (HREM) oraz dyfrakcję zbieżnej wiązki (CBED). Obrazy dyfrakcyjne stref Lauego wyższego rzędu (HOLZ) pozwoliły na precyzyjny pomiar stałej sieci jako miary stanu naprężeń. Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono na dyfraktometrze Philips PW1130 z lampą CuK_{α}.

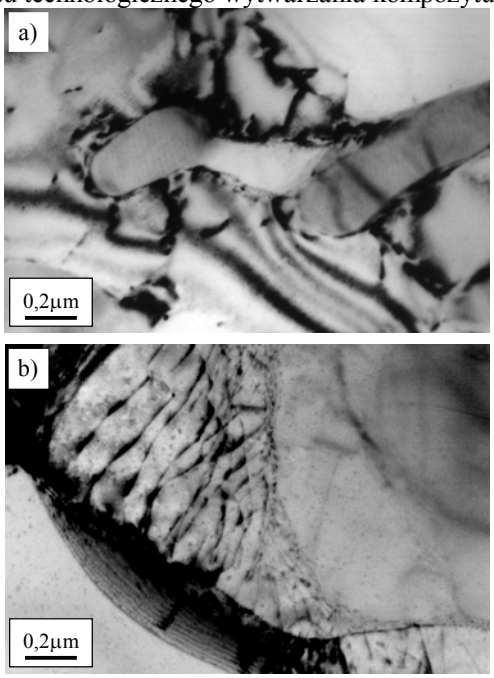
WYNIKI BADAŃ

Przeprowadzone badania metalograficzne ukazały w miarę jednorodne rozmieszczenie elementów zbrojenia struktury. Zanotowano jednak znaczny rozrzut wielkości cząstek. Rozmiar większości mieści się w granicach do 10 μm, obserwowano również cząstki o wymiarze przekraczającym kilkaset μm (rys. 1).

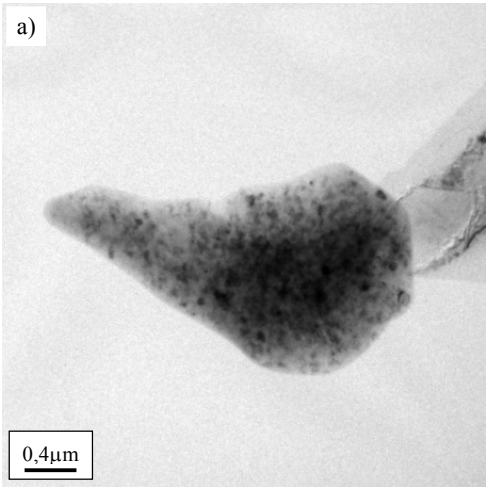


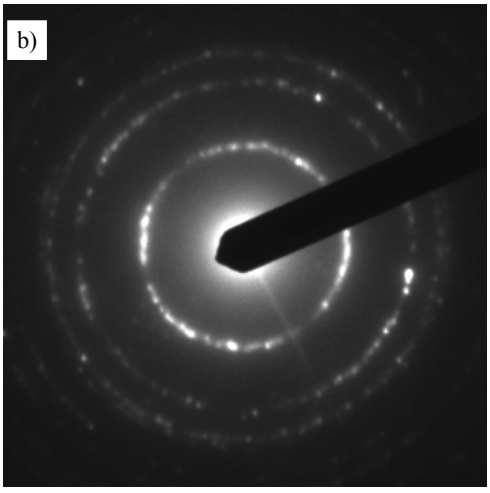
Rys. 1. Skaningowa mikrografia kompozytu Al-TiB_2
Fig. 1. Micrograph of the composite Al-TiB_2 obtained by SEM

Badanie struktury kompozytów w postaci cienkich folii za pomocą mikroskopu elektronowego wykazały dużą różnorodność w strukturze dyslokacyjnej. Stwierdzono stosunkowo dużą gęstość dyslokacji w aluminiowej osnowie. Większą koncentrację dyslokacji obserwowano w pobliżu granicy osnowa-cząstka niż wewnątrz ziarn osnowy (rys. 2). Obecne w osnowie, jak i w ceramice dyslokacje tworzą często granice niskokątowe. Granice niskokątowe oraz nieliczne komórki dyslokacyjne świadczą o częściowej poligonizacji podczas procesu technologicznego wytwarzania kompozytu.



Rys. 2. Struktura dyslokacyjna kompozytu w pobliżu granicy rozdziału faz (a) oraz wewnątrz osnowy (b)
Fig. 2. Dislocation structure on the interface (a) and inside the aluminium matrix (b)

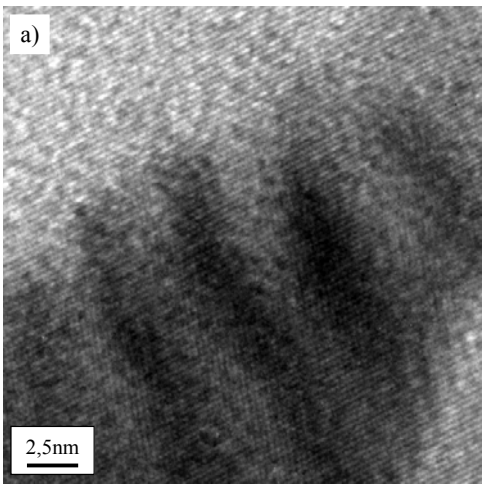




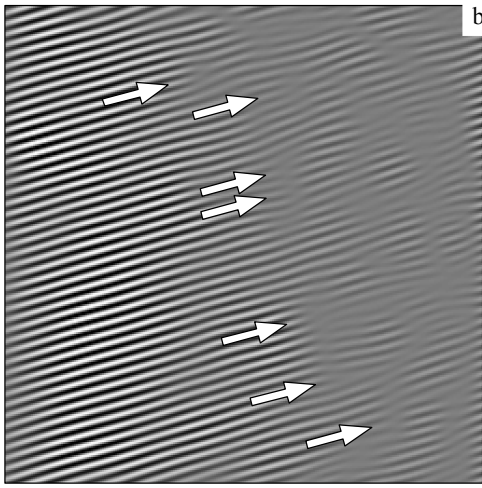
Rys. 3. Cząstka silnie rozdrobnionej fazy TiB_2 (a) i obraz dyfrakcyjny tej cząstki (b)

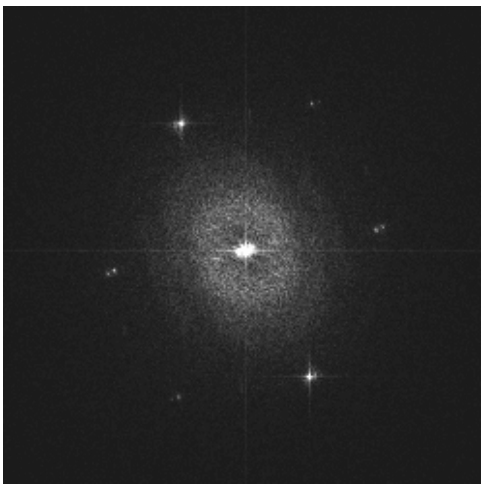
Fig. 3. The particle of strongly refined TiB_2 phase (a) and diffraction pattern from the particle (b)

Obecna w kompozycie ceramika jest źródłem naprężeń, wynikających z różnic współczynników rozszerzalności cieplnej osnowy i cząstek. Naprężenia te mogą być częściowo uwalniane m.in. poprzez tworzenie się w osnowie dyslokacji. Prawdopodobnie już podczas chłodzenia w fazie stałej naprężenia powodowane przez cząstki TiB_2 z łatwością są w stanie wygenerować dyslokacje w aluminiowej osnowie. Nie stwierdzono istnienia żadnych współzależności krystalograficznych osnowy i obserwowanych cząstek zbrojenia kompozytu.



b)





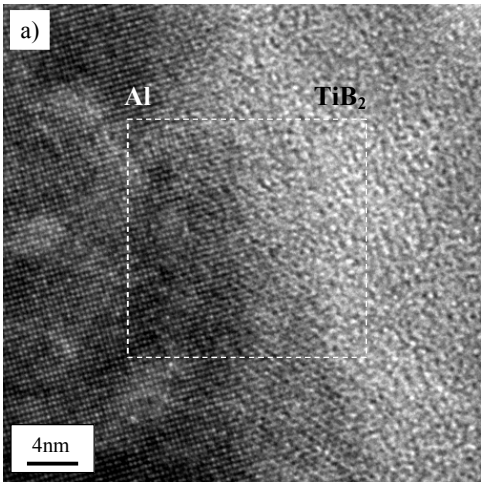
Rys. 4. Wysokorozdzielczy obraz silnie rozdrobnionej fazy TiB_2 (a) i jego transformata Fouriera (b)

Fig. 4. High resolution image of the particle of strongly refined TiB_2 phase (a) and Fourier transform of it (b)

Oprócz cząstek borku tytanu pokazanych na rysunku 2, na granicach ziarn osnowy obserwowano obecność cząstek wykazujących cechy fazy polikrystalicznej (rys. 3). Na uwagę zasługuje znaczny ich udział w stosunku do cząstek TiB_2. Zmierzone odległości międzypłaszczyznowe tej fazy wykazują dużą zgodność ze strukturą cząstek TiB_2. Podobnie obrazy wysokorozdzielcze uzyskane z tych obszarów (rys. 4), a ściślej ich transformaty Fouriera (FFT), wskazują, że są to cząstki borku tytanu, co może świadczyć, że mamy tu do czynienia z silnie rozdrobnioną fazą TiB_2. Przeprowadzona rentgenowska analiza fazowa kompozytu wskazała na obecność jedynie dwóch faz: Al oraz TiB_2, co potwierdza tę tezę. Obecność borku tytanu pod postacią pojedynczych cząstek oraz silnie rozdrobnionej fazy jest zaskakująca i dotychczas brak jest wyjaśnień

mechanizmu tworzenia się w układzie Al-Ti-B cząstek o takim charakterze.

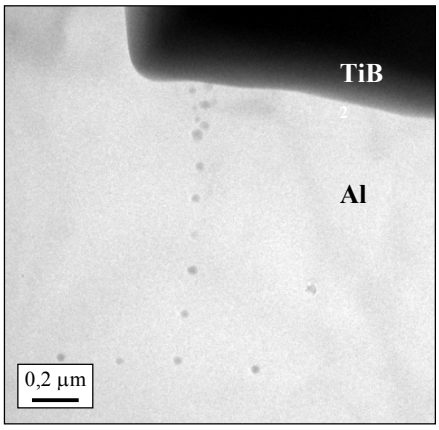
Strukturę granicy rozdziału faz badano z użyciem mikroskopii wysokorozdzielczej. Badania te wykazały brak produktów reakcji oraz stref przejściowych na granicach rozdziału osnowa-cząstka TiB_2. Głębsza analiza obrazów wysokorozdzielczych (rys. 5a) wykazała jedynie pojedyncze przypadki występowania koherencji pomiędzy osnową a borkiem tytanu. Ten sam obraz po komputerowym oczyszczeniu tła ukazuje obecność pojedynczych dyslokacji na granicy (rys. 5b), co kwalifikuje tę granicę jako semikoherentną.



Rys. 5. Wysokorozdzielczy obraz granicy rozdziału faz (a), zaznaczony obszar - po obróbce komputerowej (b)

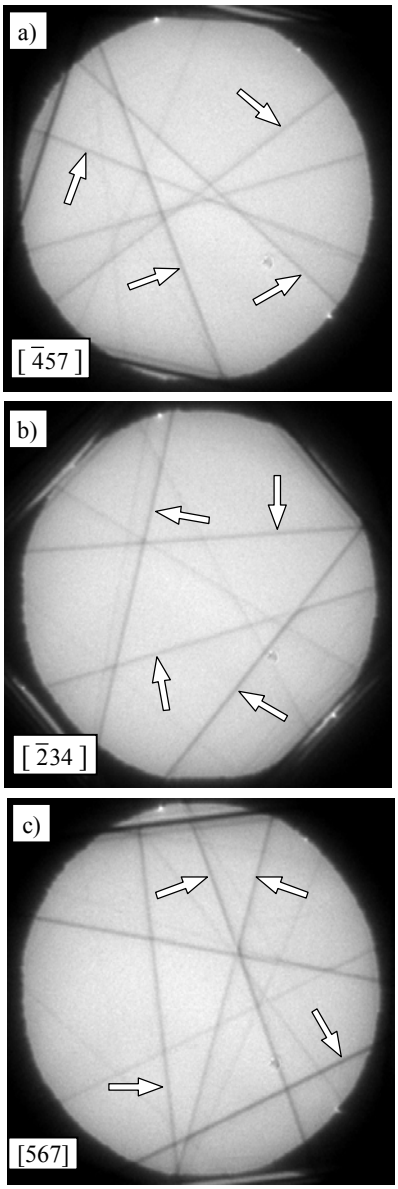
Fig. 5. HREM image of the interface (a), marked area after the computer processing (b)

Przeprowadzono ponadto próbę określenia zmian naprężeń osnowy w pobliżu granicy węglika tytanu z osnową. Na rysunku 6 przedstawiono zdjęcie mikroskopowe granicy rozdziału faz z dobrze widocznymi miejscami, w których wykonywano obrazy CBED (Convergent-Beam Electron Diffrcation) (rys. 7).



Rys. 6. Mikrostruktura kompozytu z widoczną granicą międzyfazową i miejscami badań CBED

Fig. 6. TEM micrograph of the interface and the dots of the measurements for CBED



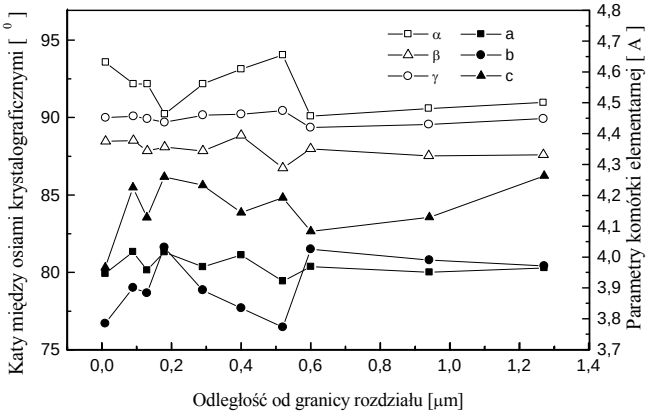
Rys. 7. Układy linii HOLZ na obrazach CBED. W nawiasach podano orientacje osi pasa odpowiadające poszczególnym obrazom

Fig. 7. The HOLZ diffraction patterns. Zone axis of each pattern is given in the brackets

Pomiary zmian stałych sieciowych prowadzono, analizując obrazy CBED, wykonane w otoczeniu granic rozdziału faz. Pozycje linii HOLZ widocznych na obrazach CBED są ściśle powiązane z wartościami parametrów sieci krystalicznej. Jedną z największych zalet tej techniki jest ograniczony obszar badań, wynoszący zaledwie kilka nm. Te dwie właściwości pozwalają na badanie zmian stałych sieci oraz naprężeń istniejących na granicy rozdziału faz. Technika zbieżnej wiązki dyfrakcyjnej umożliwia pomiar zmian stałych sieci rzędu 10^{-4} nm.

W celu dokładnego pomiaru parametrów komórki elementarnej w każdym punkcie pomiarowym rejestrowano obrazy CBED dla trzech różnych orientacji. Następnie wybrane linie (na rys. 7 zostały one wskazane strzałkami) analizowano na specjalnie do tego celu napisanym programie komputerowym.

Badania kompozytu Al-TiB_2 wykazały, że parametry sieci aluminiowej osnowy zmieniają się w miarę oddalania od granicy rozdziału faz. Przyjmując, że zmiany parametrów sieci są proporcjonalne do wielkości naprężeń w osnowie, widoczny jest więc spadek tych naprężeń w miarę oddalania się od granicy faz. Naprężenia te zmieniają się w istotny sposób do odległości równej kilku średnic badanej cząstki, co jest zgodne z wynikami podanymi w [13, 14], uzyskanymi dla kompozytu Al-SiC. Z rysunku 8 wynika, że największe zmiany stałych sieciowych występują w najbliższym otoczeniu cząstek borku tytanu. Ponadto na obrazach CBED obserwowano dość znaczne rozmycia tych linii. Efekt ten świadczy o istnieniu niejednorodności naprężeń sie-ciowych w badanych nanoobszarach.



Rys. 8. Zmiany parametrów sieci krystalicznej osnowy oraz kątów między osiami krystalograficznymi w funkcji odległości od granicy międzyfazowej

Fig. 8. Changes of the lattice constant and angles between the crystallographic axes versus distance from the interface

WNIOSKI

- W kompozycie Al-TiB_2 otrzymanym metodą SHSB nie stwierdzono uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej borków tytanu w stosunku do osnowy.
- Obecny w kompozycie borek tytanu występuje pod dwoma postaciami: jako pojedyncze cząstki oraz jako silnie rozdrobniona faza.
- Kompozyt Al-TiB_2 otrzymany metodą SHSB wykazuje relatywnie wysoki stopień zdefektowania dyslokacjami aluminiowej osnowy.
- Obszary bliskie granicy rozdziału faz są miejscem podwyższonych naprężeń.

LITERATURA

[1] Niihara K., J. Ceram. Soc. Japan 1991, 99, 974.
[2] Duff D.M., Harding J.H., Stoneham A.M., Acta Metall. Mater. 1992, 40, 511.
[3] Diefendorf R.J., Boisvert R.P., High Temperature High Per-formance Composite, RMS, Pittsburgh 1988, 157.
[4] Lowden R.A., More K.L., Interfaces in Composites, RMS, Pittsburgh 1990, 205.
[5] Shaw L., Miracle D., Abbaschian R., Acta Metall. Mater. 1995, 43, 4267.
[6] Kim J.K., Mai Y.W., Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites, Elsevier, Amsterdam 1998.
[7] Ohuchi F.S., Kohyama M., J. Am. Ceram. Soc. 1991, 74, 1163.
[8] Ning X.G., Xu H.G., Ye H.Q., Zhu J., Hu K.Y., Lu Y.X., Bi J., Phil. Mag. 1991, 63, 727.
[9] Christman T., Needleman A., Suresh S., Acta Metall. Mater. 1989, 37, 3029.
[10] Klipfel Y.L., He M.T., McMeeking R.H., Evans A.G., Mehrabian R., Acta Metall. Mater. 1990, 38, 1063.
[11] Tvergaard V., Acta Metall. Mater. 1990 38 185.
[12] Fraś E., Janas A., Kolbus A., Kompozyty (Composites) 2001, 1, 1, 23-27.
[13] Rozevel S.J., Howe J.H., Schmauder S., Acta Metall. Mater. 1992, 40, 173.
[14] Li B., Zou H., Pan J., Scripta Materiala 1998, 38, 1419.

Recenzent
Andrzej Lis