https://doi.org/10.62753/ctp.2001.25.2.2

Henryk Morawiec[1], **Aleksander Kostka**[2], **Józef Lelątko**[3], **Marek Gigla**[4]
Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki i Chemii Metali, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice
Andrzej Janas[5]
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

STRUKTURA GRANICY ROZDZIAŁU FAZ W KOMPOZYCIE Al-TiC

Przeprowadzono badania mikrostruktury kompozytu Al-TiC otrzymanego metodą SHSB, a w szczególności struktury cząstek TiC oraz struktury granicy rozdziału faz i zmian stanu naprężeń poprzez pomiar zmian wielkości odkształceń sieciowych w funkcji odległości od granicy rozdziału. Metodą pomiaru mikrotwardości wyznaczono moduł sprężystości i jego zmiany od granicy rozdziału faz w głąb osnowy. Pozwoliło to określić rozkład pól naprężeń i umocnienia w obszarze granicy rozdziału faz.

STRUCTURE OF INTERFACE IN Al-TiC COMPOSITE

The interface microstructure of Al-TiC composite was studied using the HREM, CBED and nanoindentation methods. The micrograph of the studied composite (Fig. 1) shows homogeneous arrangement of the TiC particles in aluminium matrix. The matrix as well as the TiC particles show the presence of relatively high dislocation density (Fig. 2). Some particles similar to $Al_{13}Fe_4$ phase (Tab. 1) were observed only at the grain boundaries of the matrix (Fig. 3). Obtained HREM images (Fig. 4), after the computer processing exhibit presence of dislocations on the interface. The local strength of the matrix was investigated near the TiC particles interface, using TEM at CBED mode. Figure 5a shows studied area with visible dots of the CBED measurement (Fig. 5b). Analysis of the HOLZ lines from CBED diffraction patterns allowed to determine changes of the lattice constant versus interface distance (Fig. 6). Also the near - interface region presented on Fig. 7, exhibits a higher stress field and elastic modulus which decreases with the distance of several μm (Fig. 8).

WSTĘP

Istotnym czynnikiem decydującym o własnościach mechanicznych kompozytów jest struktura granicy rozdziału faz kompozytu. Ważną grupę granic rozdziału faz stanowią granice tworzone pomiędzy metalem a ceramiką [1, 2]. Badania prowadzone w tym obszarze obejmują: teorię wiązań metal-ceramika, proces tworzenia granicy międzyfazowej, najnowsze techniki badania struktury tej granicy, jej zdefektowanie i własności mechaniczne.

Powszechnie akceptowany jest pogląd, że relatywnie słabe wiązania na granicy rozdziału są korzystne dla polepszenia odporności na pękanie kruchej 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 o różnym stopniu koherencji, zawierające defekty sieciowe. Na granicy faz mogą się również pojawić produkty reakcji whiskersa czy cząstki ceramiki z osnową, które mogą obniżać wytrzymałość granicy.

W kompozytach Al-TiC 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].

Celem tej pracy była ogólna charakterystyka mikrostruktury kompozytu Al-TiC otrzymanego metodą SHSB (self-propagating high-temperature synthesis bath), a w szczególności zbadanie struktury powstających cząstek TiC oraz struktury, stanu naprężeń, modułu sprężystości i nanotwardości granicy rozdziału faz kompozytu z wykorzystaniem nowoczesnych metod badań.

MATERIAŁ BADAŃ

Badaniom poddano kompozyty o osnowie aluminium zawierające odpowiednio: 4 i 8% węglika tytanu. Udział cząstek węglika tytanu określono metodą metalografii ilościowej. Kompozyt otrzymano metodą SHSB [12]. Po załadowaniu wsadu w postaci kawałków aluminium wsad roztopiono i przegrzano do temperatury 1473 K przy ciśnieniu 6,6 Pa w ciągu 5 min w celu odgazowania aluminium. Następnie komorę pieca wypełniano argonem i utrzymywano jego ciśnienie na poziomie $4 \cdot 10^4$ Pa, po czym na powierzchnie kąpieli wprowadzano brykiety (sprasowane pod ciśnieniem

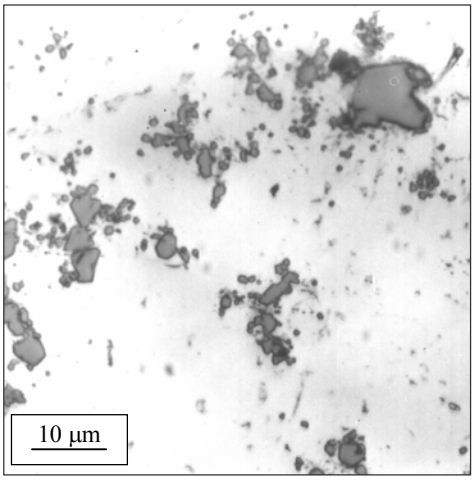
[1] prof. dr hab. inż., [2] mgr, [3,4,5] dr

600 MPa bez stosowania lepiszcza proszki Al, Ti oraz C). Suspensję odlewano do kokili metalowej o średnicy 18 mm i wysokości 100 mm.

Badania mikrostruktury otrzymanego kompozytu przeprowadzono za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM 3010, wyposażonego w system EDS. Preparaty mikroskopowe wykonano na polerce jonowej GATAN. W badaniach mikroskopowych wykorzystano również technikę wysokorozdzielczą (HREM) oraz dyfrakcję zbieżnej wiązki (CBED). Obrazy dyfrakcyjne stref Lauego wyższego rzędu (HOLZ) pozwalają na precyzyjny pomiar stałej sieci jako miary stanu naprężeń. Pomiary zmian twardości w zależności od odległości od granicy rozdziału przeprowadzono na ultramikrotwardościomierzu firmy CSIRO, stosując obciążenie 2 mN.

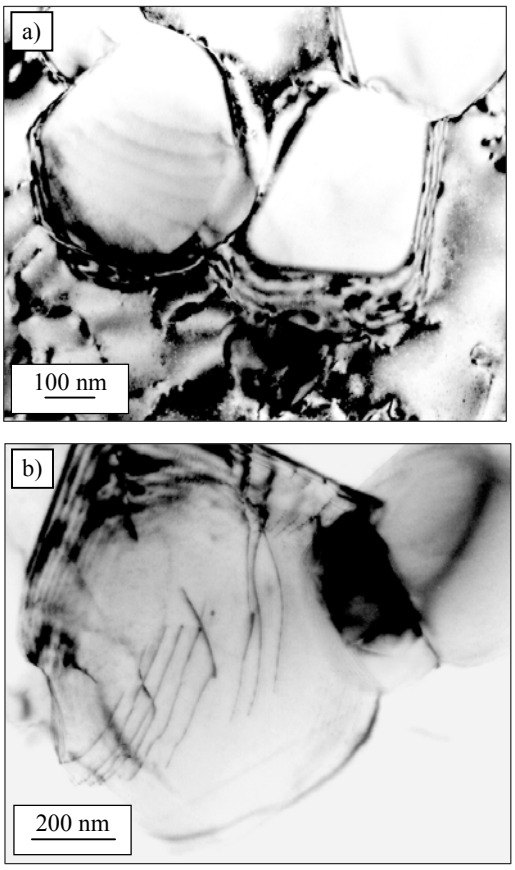
WYNIKI BADAŃ

Wykonane badania metalograficzne wykazały w miarę jednorodne rozmieszczenie elementów zbrojenia struktury z tendencją do koncentracji na granicach ziarn osnowy. Rozmiar większości cząstek TiC mieści się w granicach do 10 μm, zanotowano również węgliki o wymiarze dochodzącym do 120 μm (rys. 1).



Rys. 1. Mikrostruktura kompozytu Al+8% TiC
Fig. 1. Micrograph of the composite Al+8% TiC

Badanie struktury kompozytów na cienkich foliach za pomocą mikroskopu elektronowego wykazały dużą różnorodność w strukturze dyslokacyjnej. Stwierdzono stosunkowo dużą gęstość dyslokacji zarówno w aluminiowej osnowie, jak i w cząstkach TiC. Większą koncentrację dyslokacji obserwowano w pobliżu granicy osnowa-węglik 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 kompozytu.



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

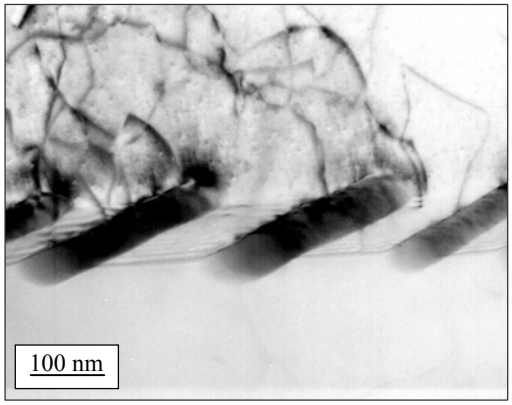
Obecna w kompozycie ceramika jest źródłem naprężeń wynikających z różnic współczynników rozszerzalności cieplnej osnowy i cząstek. Naprężenia te mogą być częściowo uwalniane m.in. poprzez tworzenie się w osnowie dyslokacji. Prawdopodobnie już podczas chłodzenia w fazie stałej naprężenia powodowane przez cząstki TiC z łatwością są w stanie wygenerować w aluminiowej osnowie dyslokacje. Obserwowane wewnątrz cząstek TiC dyslokacje można tłumaczyć naprężeniami termicznymi powstającymi podczas egzotermicznej reakcji syntezy węglika tytanu w ciekłym aluminium.

Nie stwierdzono istnienia żadnych współzależności krystalograficznych osnowy i cząstek TiC. Na granicach ziarn osnowy obserwowano natomiast obecność cząstek (rys. 3), których skład chemiczny jest zbliżony do fazy $Al_{13}Fe_4$ (tab. 1). Obecność tych cząstek jest zaskakująca i dotychczas brak jest wyjaśnień źródła ich pochodzenia, gdyż zastosowane do produkcji kompozytu aluminium (99,99%) zawierało jedynie śladowe ilości żelaza.

TABELA 1. **Skład chemiczny wydzieleń $Al_{13}Fe_4$ obecnych w osnowie**

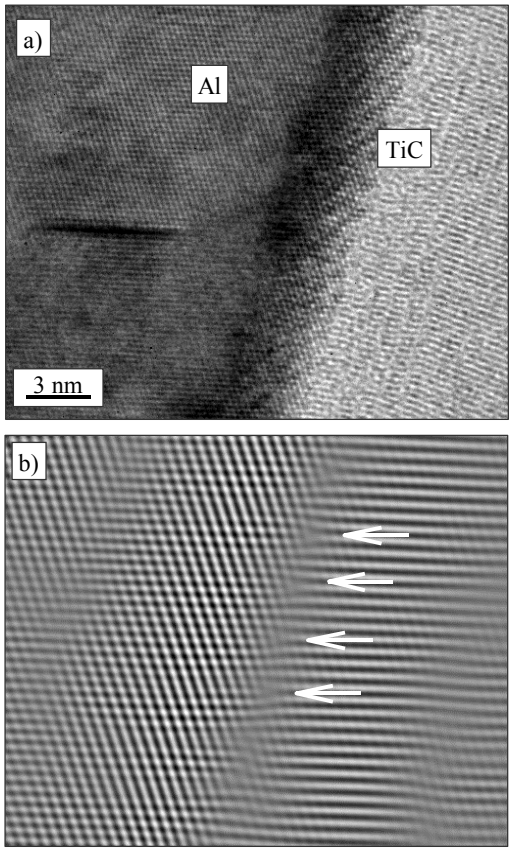
TABLE 1. **Chemical composition of the $Al_{13}Fe_4$ primary precipitates in the matrix**

Pierwiastek	Zawartość, % at.
C	0
Al	75,01
Si	0,35
Ti	0,16
Fe	22,69
Cu	1,79
Razem	100,00



Rys. 3. Cząstki $Al_{13}Fe_4$ na granicy ziarn osnowy

Fig. 3. Primary $Al_{13}Fe_4$ precipitations on the matrix grain boundary



z tych obrazów zmieniają się w miarę oddalania się od granicy rozdziału faz.

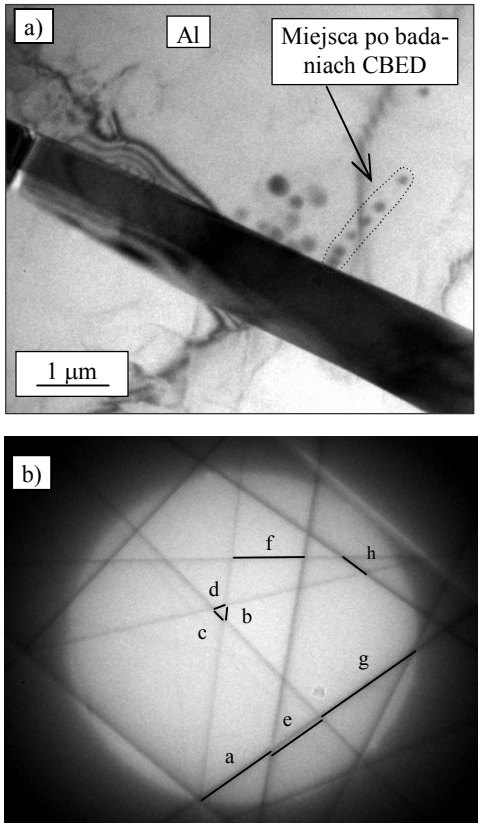
Strukturę granicy rozdziału faz badano z użyciem mikroskopii wysokorozdzielczej. Badania te wykazały brak produktów reakcji oraz stref przejściowych na granicach rozdziału osnowa-cząstka TiC. Głębsza analiza obrazów wysokorozdzielczych (rys. 4a) wykazała jedynie pojedyncze przypadki występowania koherencji pomiędzy osnową a węglikiem. Ten sam obraz po komputerowym oczyszczeniu tła ukazuje obecność pojedynczych dyslokacji na granicy (rys. 4b), co kwalifikuje tę granicę jako semikoherentną.

Przeprowadzono ponadto próbę określenia zmian naprężeń osnowy w pobliżu granicy węglika tytanu z osnową.

Na rysunku 5a przedstawiono zdjęcie mikroskopowe węglika TiC w osnowie aluminium z zaznaczonymi miejscami, z których wykonywano obrazy CBED (rys. 5b). Linie HOLZ widoczne na obrazach CBED są niezwykle wrażliwe na wszelkie zmiany parametrów sieciowych badanego mikroobszaru. Obliczone zależności pomiędzy odpowiednimi odcinkami na rysunku 5b (1 = = a/b; 2 = a/c; 3 = a/d; 4 = e/b; 5 = e/c; 6 = e/d; 7 = f/c; 8 = f/d; 9 = g/h; 10 = f/h) charakteryzują zmiany stałych sieciowych pod wpływem istniejących naprężeń. Analiza linii HOLZ (linii stref Lauego wyższych rzędów) obecnych na obrazach dyfrakcyjnych uzyskanych techniką CBED (dyfrakcja zbieżnej wiązki elektronowej) wykazała, że wartości odkształceń sieciowych wyznaczonych

Rys. 4. Wysokorozdzielczy obraz granicy rozdziału faz (a); po obróbce komputerowej (b)

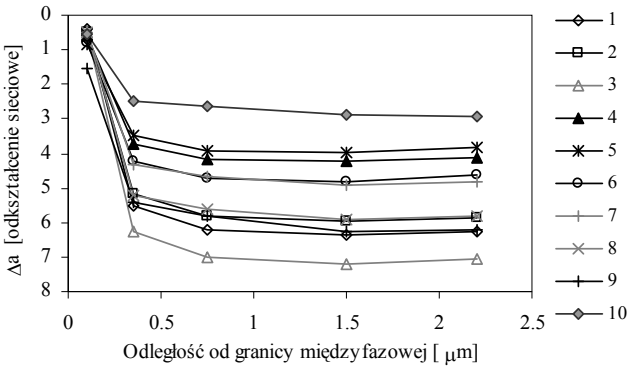
Fig. 4. HREM image of the interface (a); after the computer processing (b)



Rys. 5. Mikrostruktura kompozytu z widoczną granicą międzyfazową i miejscami badań CBED (a); układ linii HOLZ badanego obszaru (b)

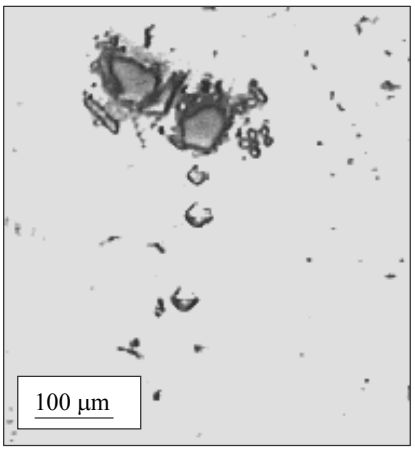
Fig. 5. TEM micrograph of the interface and the dots of the measurements for CBED (a); the HOLZ diffraction pattern (b)

Przyjmując, że zmiany odkształceń sieci są proporcjonalne do wielkości naprężeń w osnowie widoczny jest 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 [13, 14] uzyskanymi dla kompozytu Al-SiC. Z rysunku 6 wynika, że największe zmiany stałych sieciowych występują w najbliższym otoczeniu cząstek TiC. Ponadto na obrazach CBED obserwowano dość znaczne rozmycia tych linii. Efekt ten świadczy o istnieniu niejednorodności naprężeń sieciowych w badanych nanoobszarach.



Rys. 6. Zmiany stosunków długości odpowiednich odcinków na obrazie CBED (rys. 5b) w zależności od odległości od granicy międzyfazowej

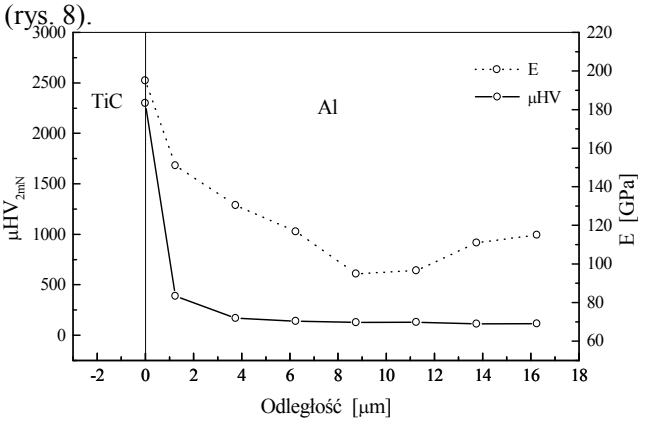
Fig. 6. Change of lattice constant versus interface distance



Rys. 7. Mikrostruktura kompozytu Al+4%TiC z widocznymi odciskami wgłębnika

Fig. 7. Micrograph of the composite with microhardness indentation

Obecność pól naprężeń i gradientu umocnienia od granicy rozdziału Al-TiC wyznaczono precyzyjnym pomiarem mikrotwardości w zależności od odległości od tych granic, używając do tego celu ultramikrotwardościomierza. Już z obserwacji wielkości mikroodcisków (rys. 7) lub głębokości penetracji wgłębnika widać, że mikrotwardość maleje blisko dwukrotnie w obrębie kilku mikrometrów od granicy rozdziału (rys. 8).



Rys. 8. Zmiany mikrotwardości oraz modułu sprężystości osnowy w funkcji odległości od cząstki TiC

Fig. 8. Change of microhardness and elastic modulus versus interface distance

Dość wysoka twardość osnowy w kompozycie Al-TiC jest wynikiem znacznego jej zdefektowania, co obserwowano za pomocą mikroskopu elektronowego. Wysoki stopień zdefektowania osnowy jest konsekwencją zastosowania metody SHSB do otrzymania tego kompozytu. Krzywe zależności głębokości odcisku w funkcji wielkości obciążania i odciążania pozwalają na

lokalne badania modułu sprężystości Younga. Zmiany tego modułu, przedstawione na rysunku 8, wykazały, że strefa podwyższonej sprężystości osnowy jest zdecydowanie większa od strefy podwyższonej twardości. Można więc wnioskować, że strefa zmian modułu sprężystości wykazuje większą zgodność z pomiarami naprężeń.

WNIOSKI

- W kompozycie Al-TiC otrzymanym metodą SHSB nie stwierdzono uprzywilejowanej orientacji węglików TiC w stosunku do osnowy.
- Kompozyt Al-TiC otrzymany metodą SHSB wykazuje relatywnie wysoki stopień zdefektowania dyslokacjami zarówno aluminiowej osnowy, jak i cząs-tek TiC.
- Obszary bliskie granicy rozdziału faz są miejscem podwyższonych naprężeń oraz większego umocnienia osnowy.

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 Performance 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., Mc Meeking 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., Lopez H., VI Seminarium Kompozyty 2000 - teoria i praktyka, Częstochowa 2000.
[13] Rozevel S.J., Howe J.H., Schmauder S., Acta Metall. Mater. 1992, 40, 173.
[14] Li B., Zou H., Pan J., Scripta Materials 1998, 38, 1419.

Recenzent
Stefan Wojciechowski