www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 61, 3, (2009), 197-200

Charakterystyka tworzywa z fazą Ti_3AlC_2 reakcyjnie spiekanego pod ciśnieniem

Paweł Rutkowski[1)], Ludosław Stobierski[2)], Leszek Chlubny[1)], Gabriela Górny[2)]

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
[1)]Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, [2)]Katedra Ceramiki Specjalnej
e-mail: Pawel.Rutkowski@agh.edu.pl

Streszczenie

W niniejszej pracy opisano próbę otrzymywania tworzyw z układu Ti-Al-C-N metodą reakcyjnego spiekania pod ciśnieniem. W tym celu w pierwszym etapie zsyntezowano proszek Ti_3Al, a następnie homogenizowano go z węglem w stosunku wagowym odpowiadającym stechiometrii Ti_3AlC_2. Mieszaninę poddano spiekaniu reakcyjnemu pod ciśnieniem. Na otrzymanym spieku przeprowadzono obserwację mikrostruktury powierzchni wytrawionych chemicznie. Uzyskane tworzywo poddano analizie rozkładu pierwiastków EDS oraz badaniu rentgenograficznemu. W dalszej części pracy przeprowadzono na spieku pomiary twardości, wytrzymałości na zginanie, właściwości sprężystych oraz odporności na kruche pękanie. Prześledzono również drogę propagacji pęknięcia wygenerowanego przez nakłucie powierzchni spieku piramidką Vickersa.

Słowa kluczowe: prasowanie na gorąco, kompozyty, Ti_3AlC_2, Ti_3Al, właściwości mechaniczne

CHARACTERISTICS OF THE Ti_3AlC_2 CONTAINING MATERIAL REACTIVELY SINTERED UNDER PRESSURE

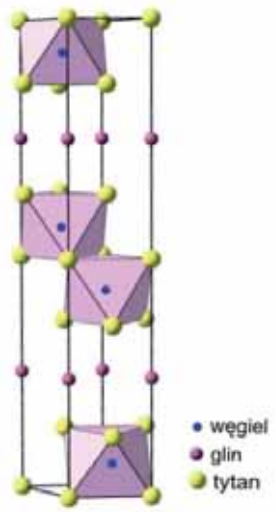
A trial of manufacture of material in the Ti-Al-C-N system was made by using reactive sintering under pressure. For that purpose, Ti_3Al was synthesised in the first step. Then it was homogenized with carbon in the weight ratio corresponding to the stoichiometry of Ti_3AlC_2. The mixture was exposed to reactive sintering under pressure. The microstructural observation of chemically etched surfaces of the sintered material was made. The EDS element distribution and X-ray diffraction measurements were carried out. Further, the sinter was tested for hardness, bending strength, elastic properties and fracture toughness. Cracks were generated by the Vickers indenter on the surface of the sinter to observe a propagation path.

Keywords: Hot pressing, Composites, Ti_3AlC_2, Ti_3Al, Mechanical Properties

Wprowadzenie

Związki potrójne z układu Ti-Al-C-N zwane fazami Nowotnego opisane są ogólnym wzorem $M_{n+1}AX_n$, gdzie M jest metalem przejściowym, A pierwiastkiem grup IIIA do IVA, natomiast X jest węglem lub azotem [1, 2, 3]. Są to związki o budowie złożonej, w których oktaedry M_6C są typowe, jak w węglikach wewnątrzsieciowych, i połączone warstwami atomów metalu (Rys. 1.) [4]. Wprowadzona między oktaedry M_6C warstwa metalu odpowiada za plastyczne odkształcanie się tych tworzyw, a zatem daje im zdolność do relaksacji naprężeń wewnętrznych. Wiązania kowalencyjne i metaliczne powodują, że związki te charakteryzują się właściwościami mechanicznymi typowymi dla metali oraz twardej ceramiki węglikowej lub azotkowej. Materiały te, zwane też nanolaminatami, charakteryzują się z jednej strony większym w porównaniu z metalami modułem sztywności, wysoką wytrzymałością na zginanie oraz odpornością na kruche pękanie, natomiast z drugiej strony niską, a nawet bardzo niską twardością, wynoszącą około 3 GPa dla czystych związków Nowotnego [2, 5].

Poprzez kontrolowanie częściowego lub całkowitego rozkładu termicznego takiego nanolaminatu można uzyskać w nim np. fazę węglika intrastycjalnego [6], co może prowadzić do podwyższenia twardości otrzymanego kompozytu, przy zachowaniu dobrej odporności na kruche pękanie. Dlatego też tego typu fazy mogą stanowić materiał wyjściowy do otrzymywania tworzyw mogących zastąpić materiały do tej



Rys. 1. Struktura Ti_3AlC_2.
Fig. 1. Ti_3AlC_2 structure.

pory stosowane do obróbki skrawaniem trudnoobrabialnych mechanicznie stopów metalicznych.

W niniejszej pracy skoncentrowano się na uzyskaniu kompozytów na bazie Ti_3AlC_2.

Metodyka badawcza

Otrzymywanie spieku do badań

Tworzywo Ti_3AlC_2 otrzymywano w dwóch etapach. W pierwszym etapie przeprowadzono syntezę Ti_3Al wykorzystując metodę samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Substratami do reakcji były: proszek tytanu o uziarnieniu poniżej 150 µm, o czystości chemicznej >99%, produkcji firmy Atlantic Equipment Engineers (nr kat. TI-301) oraz proszek glinu o średniej wielkości ziarna wynoszącej 7,4 µm (BET). Substraty zestawiono w proporcjach wagowych odpowiadające stechiometrii Ti_3Al. Mieszaninę substratów homogenizowano przez 12 godzin w młynku obrotowym, w środowisku alkoholu izopropylowego, przy pomocy mielników widiowych (WC-Co). Po wysuszeniu, mieszaninę umieszczono w tyglu grafitowym w reaktorze do syntez SHS metodą wybuchu termicznego. Syntezę prowadzono w temperaturze 1200 ºC, w przepływie argonu. Otrzymane złoże poddano rozkruszeniu w moździerzu Abbicha oraz zmieleniu w młynie obrotowo-wibracyjnym. Proces mielenia prowadzono przez okres 6 godzin, w środowisku alkoholu izopropylowego, używając mielników widiowych (WC-Co). Analiza fazowa XRD wykazała, iż otrzymany produkt zawiera tylko Ti_3Al (Rys. 2.). Proszek miał powierzchnię właściwą wynoszącą 0,44 m^2/g (BET), co odpowiada średniej średnicy ziarna 3 µm.

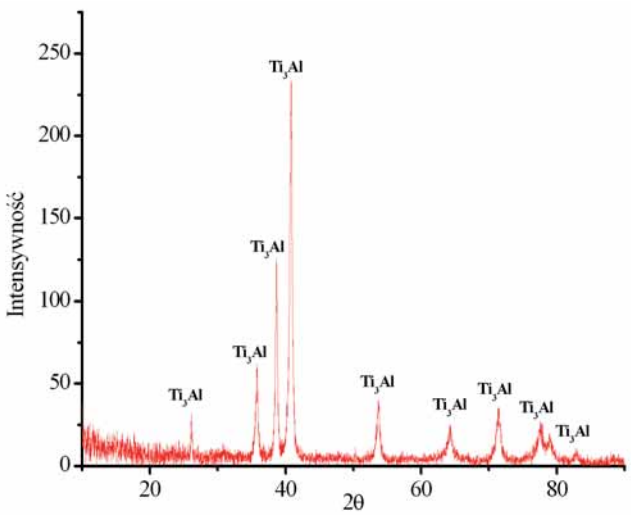
W kolejnym etapie zestawiono proszek Ti_3Al z substratami węglowymi (15 % wag. żywicy fenolowo-formaldehydowej Nowolak MR firmy Zakłady Chemiczne ORGANIKA-SARZYNA S.A. oraz 85 % wag. węgla aktywnego „Carbo Medicinalis Ligni FP-V" Zakładów Produkcji Węglik Aktywnych) w proporcjach wagowych odpowiadających stechiometrii Ti_3AlC_2. Przygotowany zestaw poddano 12. godzinnej homogenizacji w młynie obrotowym w środowisku alkoholu izopropylowego przy użyciu mielników widiowych (WC-Co). Po osuszeniu mieszaniny proszek zgranulowano i umieszczono w formie grafitowej w piecu do spiekania pod ciśnieniem. Proces reakcyjnego spiekania pod ciśnieniem granulatu Ti_3Al+C prowadzono w atmosferze argonu z szybkością przyrostu temperatury 10°C/min. do temperatury 1425 °C, gdzie wygrzewanie trwało przez okres 60 min. pod ciśnieniem 25 MPa.

Rentgenowska identyfikacja składu fazowego spieku

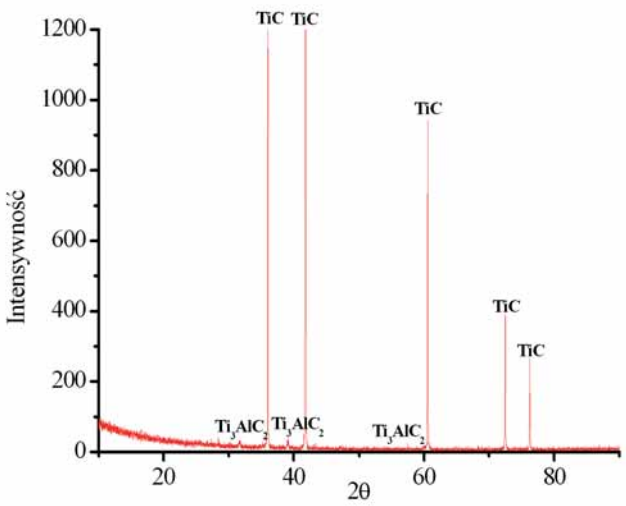
Na otrzymanym gęstym materiale przeprowadzono badania analizy fazowej metodą XRD, których wyniki zilustrowano na Rys. 3. Na podstawie analizy uzyskanego dyfraktogramu badanego materiału stwierdzono obecność dwóch faz: TiC oraz Ti_3AlC_2.

Przygotowanie próbek do badań

Obróbkę mechaniczną tworzyw, otrzymywanych w wyniku spiekania, wykonywano przy pomocy polerki firmy Struers. Do otrzymania zgładów wykorzystywano diamentowe tarcze



Rys. 2. Dyfraktogram wytworzonego proszku Ti_3Al.
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the Ti_3Al powder obtained.



Rys. 3. Dyfraktogram otrzymanego spieku z układu Ti-Al-C.
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the sinter from the Ti-Al-C system.

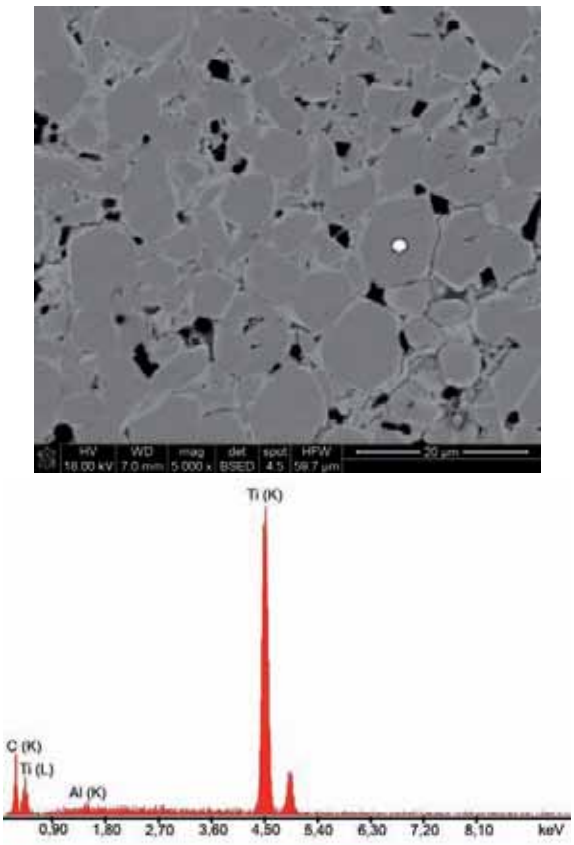
polerskie o średniej średnicy ziarna 120 µm oraz 10 µm, a także zawiesiny diamentowe o ziarnach mniejszych 1 µm oraz 0,25 µm.

Analiza EDS

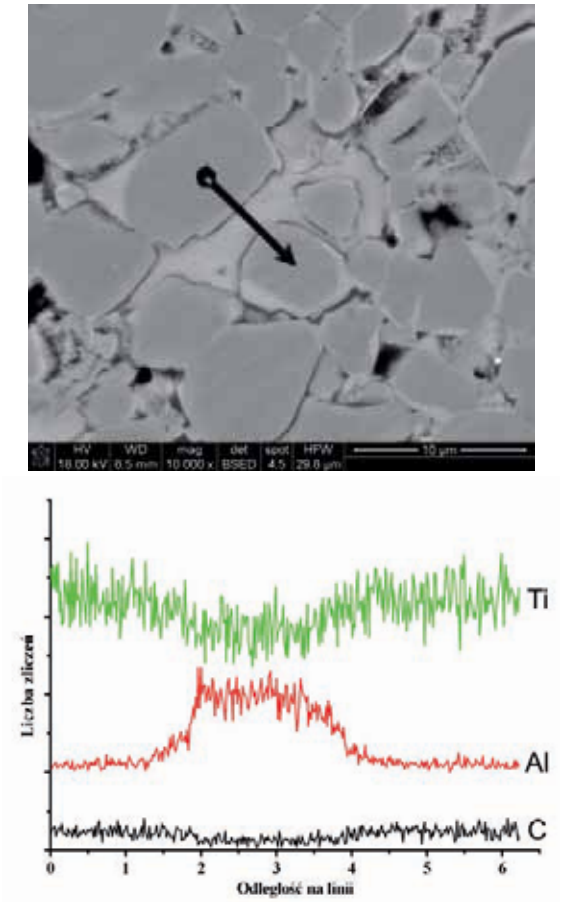
Za pomocą mikroskopu skaningowego, wyposażonego w przystawkę EDS NOVA NANO SEM 200, prowadzono obserwację mikrostruktury spieku połączoną z analizą rozkładu pierwiastków: tytanu, glinu i węgla. Obserwację prowadzono na nietrawionym materiale przy powiększeniach 5000x oraz 10000x. Wyniki analizy punktowej na wybranych ziarnach spieku przedstawiono na Rys. 4., natomiast rozkładu pierwiastków wzdłuż linii pomiarowej na Rys. 5.

Analiza mikrostruktury

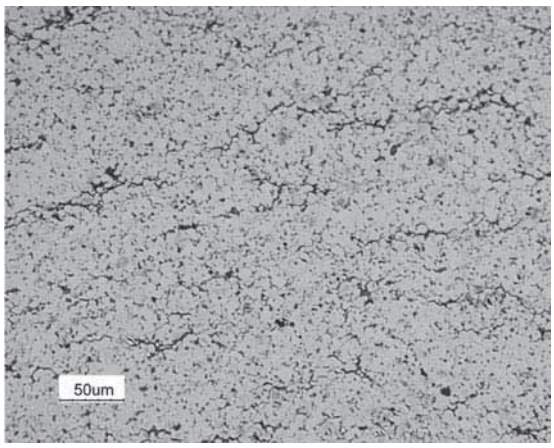
Prowadzono również obserwacje mikrostruktury materiałów wytrawionych w stopionych solach (22 g KOH + 30 g KNO_3, temperatura 420 °C, czas 2 do 5 sekund). Uzyskane przy użyciu mikroskopu świetlnego obrazy mikrostruktury spieków pokazano na Rys. 6 i 7.



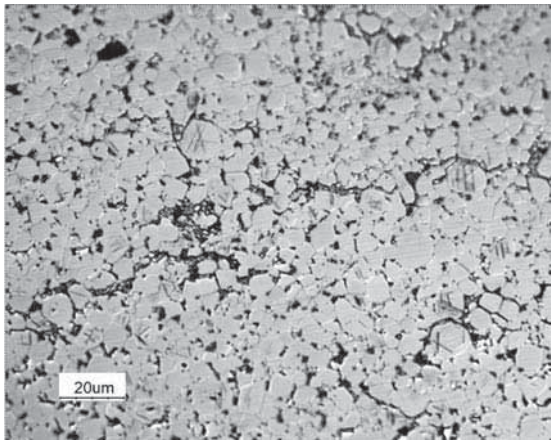
Rys. 4. Analiza punktowa pierwiastków spieku z układu Ti-Al-C.
Fig. 4. Point analysis of elements of the sinter from the Ti-Al-C system.



Rys. 5. Rozkład pierwiastków wzdłuż linii na powierzchni spieku z układu Ti-Al-C.
Fig. 5. Element distribution along the line on the surface of the sinter from the Ti-Al-C system.



Rys. 6. Mikrostruktura tworzywa z reakcyjnym Ti_3AlC_2, małe powiększenie.
Fig. 6. Microstructure of material containing the reactive Ti_3AlC_2, low magnification.



Rys. 7. Mikrostruktura tworzywa z reakcyjnym Ti_3AlC_2, duże powiększenie.
Fig. 6. Microstructure of material containing the reactive Ti_3AlC_2, high magnification.

Właściwości mechaniczne

Wykonano pomiar gęstości pozornej badanego materiału metodą hydrostatyczną. Wyznaczono wartość wytrzymałości na zginanie metodą trójpunktowego zginania stosując maszynę wytrzymałościową Zwick 1435. Wykonano pomiary twardości Vickersa oraz Knoopa pod obciążeniem 200 G przy użyciu mikrotwardościomierza FM-700 firmy Future-Tech . Wartości współczynnika odporności na kruche pękanie obliczono na podstawie wzoru Niihary wprowadzając do niego zmierzone długości przekątnych odcisku i długości spękań, które powstały w wyniku nakłucia powierzchni materiału piramidką Vickersa przy obciążeniu 10 kG (Twardościomierz FV-700 firmy Future-Tech). Wyznaczono moduł Younga oraz modułu ścinania metodą ultradźwiękową wykorzystując do tego celu ultradźwiękowy zestaw pomiarowy UZP-1 oraz głowice ultradźwiękowe o częstotliwości 10 MHz. Właściwości mechaniczne otrzymanego materiału zebrano w Tabeli 1.

Nietrawione próbki otrzymanego tworzywa nakłuto wgłębnikiem Vickersa przy obciążeniu 10 kG generując w ten sposób propagację pęknięć. Drogę rozprzestrzeniania się pęknięcia obserwowano przy pomocy mikroskopu optycznego NIKON Epiphot 300 w świetle odbitym. Otrzymane obrazy pokazano na Rys. 8. i 9.

Tabela 1. Gęstość i właściwości mechaniczne spieku.
Table 1. Density and mechanical properties of the sinter.

Gęstość pozorna [g/cm^3]	4,81
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	529 ± 40
Twardość Vickersa 200G [GPa]	13,8 ± 1,2
Twardość Knoopa 200G [GPa]	15,29 ± 0,79
K_{Ic} Vickersa 10kG [MPam^{0,5}]	5,38 ± 0,19
K_{Ic} Knoopa 10kG [MPam^{0,5}]	5,71 ± 0,20
Moduł Younga po szerokości* [GPa]	375,4 ± 7,1
Moduł Younga po grubości** [GPa]	371 ± 15
Moduł G po szerokości* [GPa]	156,7 ± 2,3
Moduł G po grubości** [GPa]	155,0 ± 6,1
Liczba Poissona po szerokości*	0,198 ± 0,010
Liczba Poissona po grubości**	0,197 ± 0,023
Anizotropia E [%]	1,13
Anizotropia G [%]	1,09

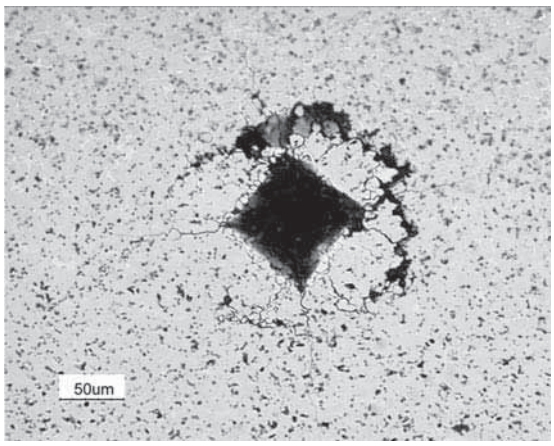
* pomiar badanej cechy prostopadle do kierunku prasowania,
** pomiar badanej cechy zgodnie z kierunkiem prasowania.

Omówienie wyników

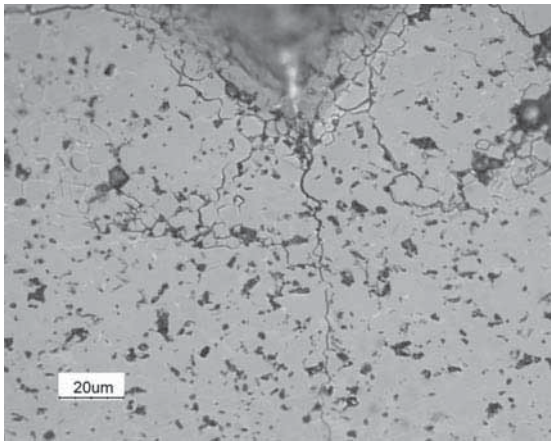
Metoda reakcyjnego spiekania pod ciśnieniem mieszaniny proszku Ti_3Al i węgla pozwoliła na uzyskanie gęstego tworzywa kompozytowego złożonego z wewnątrzsieciowego węglika tytanu, stanowiącego fazę dominującą, oraz fazy Nowotnego Ti_3AlC_2, na co wskazuje analiza rentgenograficzna (Rys. 3.). Obecność węglika tytanu w badanym materiale potwierdza punktowa analiza EDS (Rys. 4.). Liniowa analiza rozkładu pierwiastków (Rys. 5.) wykazuje duże stężenia glinu w przestrzeniach między ziarnami węglika tytanu. Faza ta jest jednak nierównomiernie rozłożona i występuje w materiale w postaci cienkich warstw, co może wynikać z naprężeń powstałych w wyniku prasowania w trakcie prowadzonego procesu spiekania. Obrazuje to zdjęcie wytrawionej powierzchni spieku, które wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego (Rys. 6. i 7.). Mimo takiej niejednorodnej budowy tworzywo charakteryzuje się prawie identycznymi wartościami modułu Younga w kierunku prostopadłym i równoległym do kierunku prasowania (Tabela 1.). Otrzymane tworzywo cechuje się wysoką wytrzymałością na zginanie oraz dobrą odpornością na kruche pękanie przy twardości bliskiej 15 GPa. Tak wysoką twardość prawdopodobnie związana jest z występowaniem w materiale dużych ilości węglika tytanu.

Wnioski

Metoda reakcyjnego spiekania pod ciśnieniem opisana w niniejszych badaniach pozwala na otrzymanie spieku w układzie Ti-Al-C-N złożonego głównie z fazy węglika tytanu. Występowanie tej fazy decyduje o wysokie twardości tworzywa, natomiast występująca faza nanolaminatu Ti_3AlC_2 na granicach międzyziarnowych może być odpowiedzialna za dobrą odporność na kruche pękanie. Zwiększenie zawartości węglika tytanu w tworzywie możliwe jest poprzez wprowadzenie dodatkowych ilości węgla. Tworzywo charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Porównanie metod otrzymywania spieków wykazuje, iż metoda reakcyjnego spiekania pod ciśnieniem pozwala na lepsze kształtowanie mikrostruktury i składu fazowego tworzywa w stosunku do metody zastosowanej w poprzednich badaniach [7] z pośrednim etapem syntezy Ti_3AlC_2.



Rys. 8. Propagacja pęknięć w tworzywie z Ti_3AlC_2 reakcyjnie spiekanym pod ciśnieniem, małe powiększenie.
Fig. 8. Crack propagation in Ti_3AlC_2-containing material reactively sintered under pressure, law magnification.



Rys. 9. Propagacja pęknięć w tworzywie z Ti_3AlC_2 reakcyjnie spiekanym pod ciśnieniem, duże powiększenie.
Fig. 9. Crack propagation in Ti_3AlC_2-containing material reactively sintered under pressure, high magnification.

Podziękowania

Praca finansowana przez MNiSW w ramach projektu N 507 2112 33

Literatura

[1] Jeitschko W., Nowotny H.: „Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2-ein neuer Komplexcarbid-Typ“, Monatash. Chem., 98, (1967), 329-337.
[2] Nowotny H.: Structurechemie Einiger Verbindungen der Ubergangmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn, Prog. Solid State Chem., 2, (1970), 27.
[3] Chlubny L., Lis J., Bućko M. M.: „Materiały z układu Ti-Al-C-N syntezowane metodą SHS”, Ceramika/Ceramics, 103/1, (2008), 445-449.
[4] Stobierski L.: „Ceramika węglikowa”, Ceramica/Ceramics, 90 (2005).
[5] Chlubny L., Lis J.: „Otrzymywanie materiałów z układu Ti-Al-C-N metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS”, XXXI Szkoła Inżynierii Materiałowej, AGH, Kraków, (2003), 401 – 406.
[6] Chlubny L.: Nowe tworzywa w układzie Ti-Al.-C-N, Praca doktorska, AGH Kraków, (2006).
[7] Rutkowski P., Stobierski L., Chlubny L., Górny G., „Wytwarzanie i właściwości mechaniczne nowego tworzywa z układu Ti-Al-C-N”, Materiały Ceramiczne, 60, [3], (2008), 120-124.

♦