https://doi.org/10.62753/ctp.2001.06.1.1

Edward Fraś[1], Andrzej Janas[2], Andrzej Kolbus [3]
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

ODLEWANY KOMPOZYT ALUMINIOWY *IN SITU* UMACNIANY CZĄSTKAMI BORKÓW TYTANU

Przedstawiono syntezę borku tytanu TiB_2 metodami: klasycznej syntezy SHS, syntezy SHSB oraz syntezy z soli. Umotywowano stosowanie cząstek borków tytanu jako fazy wzmacniającej w kompozytach. Przedstawiono struktury otrzymanych w ten sposób materiałów kompozytowych. Wykonano badania rentgenostrukturalne w celu identyfikacji faz tworzących się w osnowie aluminiowej po zajściu w niej wysokotemperaturowej reakcji syntezy borków tytanu.

CAST *IN SITU* ALUMINIUM MATRIX COMPOSITE REINFORCED WITH TITANIUM BORIDE PARTICLES

Mechanical properties of aluminium and its alloys can be improved by transformation of traditional material into a composite. This can be achieved by introducing to aluminium matrix the ceramic reinforcing particles, which gives material characterised by a high value of the strength/density ratio, specially at elevated temperatures. The reinforcing phase are mainly particles of SiC, TiC, Al_2O_3, and TiB_2 - recently in wide application. From among various methods used for composite synthesis [4, 6, 7] the authors have chosen an *in situ* method. Among numerous materials which can be used as a reinforcement, the TiB_2 particles are of particular interest as they are characterised by high hardness, high melting point and low density.

From among various methods of the *in situ* synthesis, for TiB_2 the authors have chosen the following variants: the TiB_2 synthesis by traditional method of self-propagating high-temperature synthesis SHS, the TiB_2 synthesis by self-propagating high-temperature synthesis in bath SHSB, the TiB_2 synthesis due to the reaction of exchange between the salt components. Due to the chemical reaction: m. K_2TiF_6 + 2n KBF_4 = (m. + 2n) TiB_2 + potassium fluorides. A titanium boride was formed which in the form of very fine suspension was transferred to aluminium matrix and settled in the interdendritic spaces.

Conclusions: The self-propagating high-temperature synthesis of TiB_2 takes place in a Ti-B-Al system resulting in the formation of a composite with the TiB_2 reinforcing phase. The crystals in this phase are relatively large (about 10 micrometers), while the composite material is porous. Applying the SHSB method and cooling of suspension in a die it is possible to produce a cast Al/TiB_2 composite of the pre-assumed volume content of the reinforcing phase with particles rather small in size and amounting to 0.5 micrometers. From the studies it follows that the smallest particles of TiB_2 of dimensions, are obtained in an Al/TiB_2 composite due to the synthesis of these particles from a salt followed by a high cooling rate of the suspension.

WSTĘP

Jednym z ograniczeń zastosowania aluminium i jego stopów do produkcji części maszyn jest ich niska sztywność i stosunkowo niewielka odporność na ścieranie. Parametry te mogą być poprawione poprzez wprowadzenie ceramicznego umocnienia do aluminiowej osnowy, czyli przekształcenia tradycyjnego tworzywa w materiał kompozytowy o wysokim wskaźniku wytrzymałości względnej (wytrzymałość/gęstość), szczególnie przy podwyższonych temperaturach.

Umocnienie ceramiczne stosuje się generalnie rzecz biorąc w formie cząstek o niewielkich rozmiarach, whiskersów lub długich włókien. Szczególnie kompozyty metalowe umacniane dyspersyjnie cząstkami zasługują na szersze zainteresowanie z powodu relatywnie prostych i tanich metod otrzymywania, izotropowych właściwości mechanicznych i możliwości nadawania kształtu konwencjonalnymi lub specjalnymi metodami odlewniczymi.

Cząstki ceramiczne, stanowiące wzmocnienie kompozytów o osnowie aluminiowej, to głównie SiC, TiC, Al_2O_3 i coraz częściej stosowane TiB_2. Udział objętościowy tych cząstek zmienia się najczęściej od 10 do 30% objętościowych fazy wzmacniającej [4, 8]. Różne są metody wytwarzania kompozytów umacnianych dyspersyjnie. Poza szeroko opisywanymi w literaturze [4, 6, 7] metodami *ex situ* coraz częściej stosuje się jednoetapowe procesy *in situ*, w których faza wzmacniająca powstaje w osnowie kompozytu w procesie metalurgicznym w wyniku reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy składnikami kompozytu. Do zalet procesu *in situ* zalicza się:

- wysoką stabilność składu fazowego kompozytu wskutek braku reakcji na granicy faza wzmacniająca-osnowa,
- czystą powierzchnię międzyfazową wynikającą z zarodkowania bezpośrednio w kąpieli metalowej,

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

- dobrą zwilżalność fazy wzmacniającej metalem osnowy,
- możliwość sterowania wymiarami cząstek wzmacniających poprzez dobór parametrów kinetyki reakcji.

Z wielu materiałów, mogących mieć zastosowanie jako umocnienie materiałów kompozytowych [4, 7, 8], cząstki TiB_2 są szczególnie atrakcyjne, gdyż charakteryzuje je:

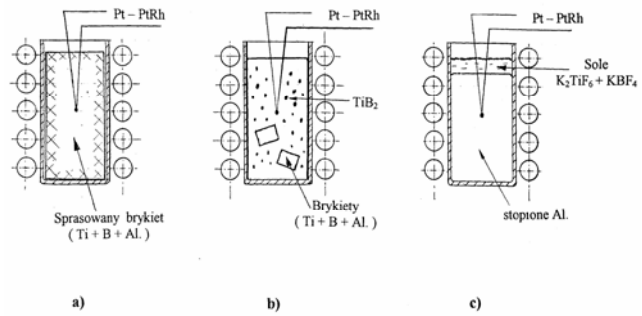
- wysoka twardość, ok. 3500 μHV,
- wysoka temperatura topnienia, ok. 3000 K,
- stosunkowo niewielka gęstość 4500 kg/m^3.

Czyni to z borku tytanu materiał lepiej nadający się na umocnienie kompozytu niż np. węglik tytanu [1-3].

Spośród różnych metod syntezy cząstek TiB_2 *in situ* [4, 8-11] w niniejszej pracy do wytworzenia cząstek TiB_2 wykorzystano:

- syntezę TiB_2 drogą klasycznej samorzutnej reakcji egzotermicznej (SHS),
- syntezę TiB_2 drogą samorzutnej reakcji egzotermicznej w kąpieli aluminium (SHSB),
- syntezę wykorzystującą reakcję wymiany pomiędzy składnikami soli K_2TiF_6 i KBF_4, prowadzącą do powstania związku TiB_2.

Schematy przebiegu syntezy przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat przebiegu syntezy kompozytów Al/TiB_2 metodami: a) klasyczna synteza SHS, b) synteza SHSB, c) synteza TiB_2 z soli

Fig. 1. Schematic representation of the synthesis MMCs: a) conventional SHS method, b) SHSB method, c) synthesis of TiB_2 from salt

Wszystkie doświadczenia przeprowadzono w piecu indukcyjnym, pod ciśnieniem atmosferycznym, bez stosowania atmosfery ochronnej.

SYNTEZA METODĄ SHS

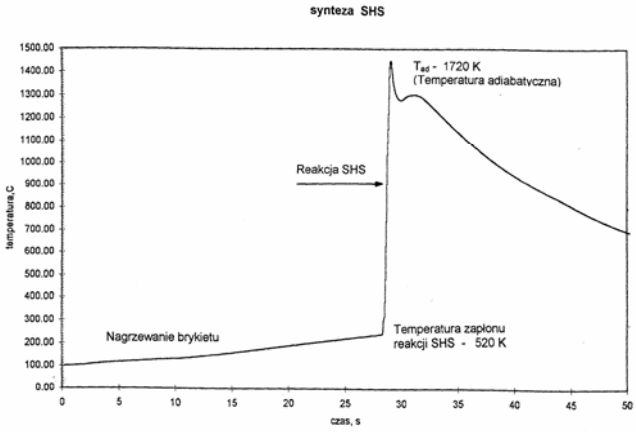
Po zmieszaniu ze sobą sproszkowanego tytanu i boru (Firmy Sigma-Aldrich), a następnie dodaniu do mieszaniny również sproszkowanego aluminium (wymiar ziaren ok. 40 μm), w ilości podanej w tabeli 1, wytworzono sprasowany brykiet.

W brykiecie tym umieszczono termoparę Pt-PtRh 10 w celu rejestracji przebiegu procesu egzotermicznej reakcji syntezy. Po lokalnym podgrzaniu (wewnątrz cewki indukcyjnej) brykietu zaszła w nim gwałtowna reakcja, w wyniku której temperatura wzrosła eksplozyjnie do wartości 1720 K, potwierdzając tym samym zajście wysokotemperaturowej syntezy SHS. Przebieg opisywanego procesu przedstawiono na rysunku 2. Temperatura zapłonu reakcji jest stosunkowo niska i wynosi ok. 520 K. Mieszanina metalicznego proszku tytanu i proszku aluminium utlenionego powierzchniowo stanowi bowiem łatwą do zapłonu mieszaninę egzotermiczną.

TABELA 1. **Udział wagowy Ti, B i Al w sprasowanym brykiecie (metoda SHS)**

TABLE 1. **The weight content of Ti, B and Al in press briquette (SHS method)**

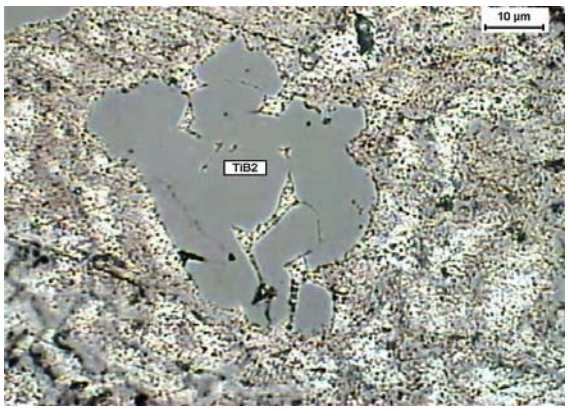
Ti, g	B, g	Al, g
2,79	1,26	2,0



Rys. 2. Zależność temperatury od czasu w klasycznej metodzie SHS syntezy TiB_2

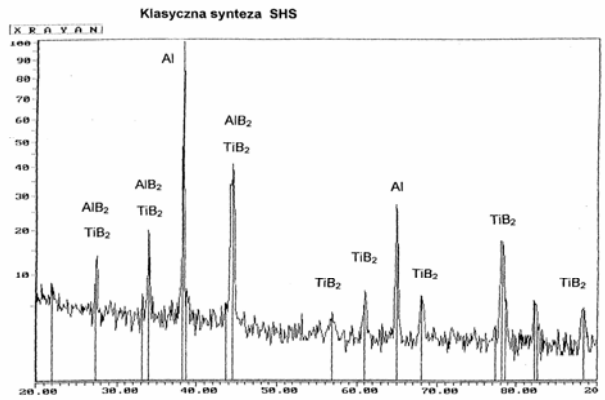
Fig. 2. Effect of time on temperature of the conventional SHS method

Z tak wytworzonego kompozytu Al/TiB_2 przygotowano zgłady metalograficzne w celu wykonania mikrofotografii oraz badań rentgenostrukturalnych (rys. 4) faz występujących w kompozycie. Wynika z nich, że utworzył się borek tytanu typu TiB_2, którego morfologię przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Mikrofotografia powierzchni próbki kompozytu Al/TiB_2 wytworzonego metodą SHS

Fig. 3. Microstructure of the specimen Al/TiB_2 composite, produced by SHS method



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski próbki kompozytu Al/TiB_2 wytworzonego metodą SHS

Fig. 4. X-ray diffraction results from Al/TiB_2 composite produced by SHS method

Na mikrofotografii próbki kompozytu widoczne są wydzielenia cząstek borku tytanu w formie agregatów ziaren, o średniej wielkości ok. 10 mikrometrów. Widoczna jest także porowatość charakterystyczna dla metody SHS. Dyfraktogram rentgenowski tak utworzonego materiału kompozytowego wykazuje wyraźne i ostre refleksy od fazy TiB_2, czystego Al oraz wytworzonej jako produkt uboczny reakcji syntezy fazy AlB_2. Faza ta jest trudno rozróżnialna na mikrofotografii.

Stwierdzenie i doświadczalne potwierdzenie zajścia wysokotemperaturowej samorzutnej reakcji syntezy w układzie Ti-B-Al stało się przesłanką do podjęcia próby syntezy TiB_2 metodą SHSB, wykorzystywanej dotychczas przy syntezie kompozytów Al/TiC i opisanej dokładnie przez autorów w pracy [9, 10]. Schemat tej syntezy przedstawiono na rysunku 1b.

SYNTEZA METODĄ SHSB

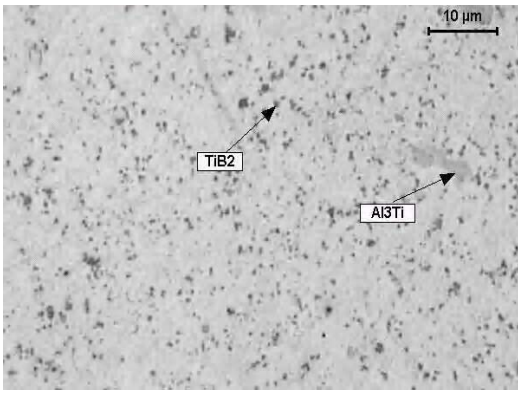
Przygotowano sprasowane brykiety Ti-B-Al, zawierające proszki tych metali o rozmiarach ziaren ok. 40 μm, w ilości przedstawionej w tabeli 2.

TABELA 2. **Udział wagowy Ti, B i Al w sprasowanym brykiecie (metoda SHSB)**

TABLE 2. **The weight content of Ti, B, and Al in press briquette (SHSB method)**

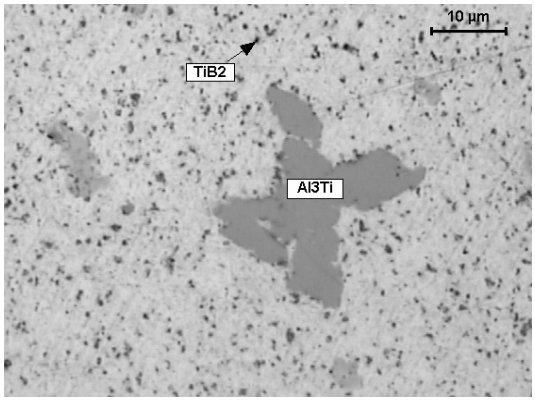
Ti, g	B, g	Al, g
27,9	12,6	20,0

W tyglu pieca indukcyjnego Balzers stopiono i przegrzano do temperatury 1400 K czyste aluminium w ilości 325 g. Na powierzchnię swobodną ciekłego metalu wrzucono brykiety zawierające Ti-B-Al. Kontakt z ciekłym metalem wywołał reakcję egzotermiczną powstawania borków tytanu. W etapie następnym brykiet po zanurzeniu w ciekłym metalu rozpuszcza się w nim. Po upływie 5 min od momentu rozpoczęcia się syntezy kompozytu otrzymaną suspensję odlano do kokili metalowej odtwarzającej wałki o średnicy 12 mm. Z wałków tych pobrano próbki do badań metalograficznych i rentgenowskich.



Rys. 5. Mikrofotografia powierzchni próbki kompozytu Al/TiB_2 wytworzonego metodą SHSB

Fig. 5. Microstructure of the specimen Al/TiB_2 composite, produced by SHSB method



Rys. 6. Mikrofotografia powierzchni próbki kompozytu Al/TiB_2 wytworzonego metodą SHSB

Fig. 6. Microstructure of the specimen Al/TiB_2 composite, produced by SHS method

Kształt i dyspersję cząstek kompozytu pokazano na rysunkach 5 i 6, zaś dyfraktogram wytworzonego kompozytu zaprezentowano na rysunku 7. Wyniki metalograficznych badań ilościowych przedstawiono w tabeli 3.

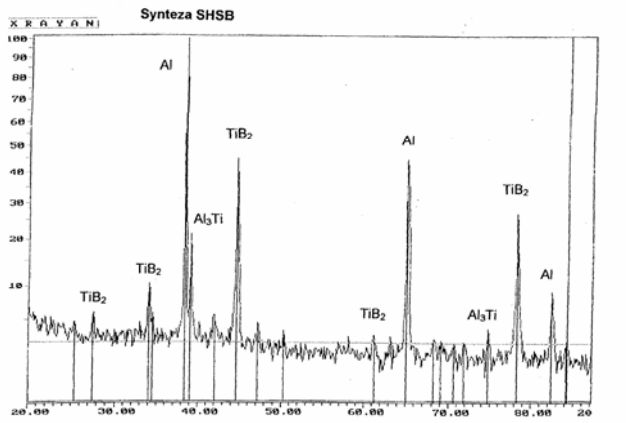
TABELA 3. **Charakterystyka cząstek TiB_2**

TABLE 3. **The characteristic of TiB_2 particles**

Udział objętościowy cząstek TiB_2	Maksymalna wielkość cząstek TiB_2 μm	Minimalna wielkość cząstek TiB_2 μm	Średnia wielkość cząstek TiB_2, μm
5,04%	2,14	0,14	0,49

Na rysunkach uwidoczniona jest również powstająca podczas syntezy metodą SHSB faza Al_3Ti, występująca bardzo często w układzie podwójnym Al-Ti.

Z badań wynika, że średni wymiar cząstek TiB_2 otrzymanych metodą SHSB jest dwudziestokrotnie mniejszy niż wymiar cząstek otrzymanych metodą SHS. Uzyskany udział objętościowy cząstek TiB_2 w metodzie SHSB wynosi około 85% wartości założonej.



Rys. 7. Dyfraktogram rentgenowski próbki kompozytu Al/TiB_2 wytworzonego metodą SHSB

Fig. 7. X-ray diffraction results from Al/TiB_2 composite produced by SHSB method

Dyfraktogram materiału kompozytowego Al/TiB_2, uzyskany metodą syntezy SHSB, w sposób jednoznaczny wykazuje obecność borku tytanu, będącego fazą umacniającą, na tle osnowy aluminiowej. Obecne są również linie pochodzące od wydzieleń fazy Al_3Ti, której morfologię przedstawiają mikrofotografie (rys. rys. 5 i 6). Wytworzony, opisywaną metodą SHSB, kompozyt można zaliczyć do klasy odlewanych kompozytów *in situ*.

Bezpośrednio w jednym procesie można stopić materiał, przekształcić go w kompozyt, wreszcie nadać mu kształt wcześniej przygotowanej formy odlewniczej.

Interesujące wydaje się porównanie wyników syntezy borku tytanu za pomocą metod SHS i SHSB z wynikami syntezy tego borku z soli.

METODA SYNTEZY Z SOLI

Schemat metody przedstawiono na rysunku 1c. Po roztopieniu 5 gramów czystego aluminium jego powierzchnię przykryto cienką warstwą kriolitu (około 2 mm).

Po roztopieniu kriolitu powoli na jego powierzchnię dozowano mieszaninę sproszkowanych soli typu K_2TiF_6 i KBF_4 w ilości podanej w tabeli 4.

TABELA 4. **Rodzaj i ilość soli stosowanych przy syntezie kompozytu Al/TiB_2**

TABLE 4. **The kind and quantity of salt in synthesis Al/TiB_2 composite**

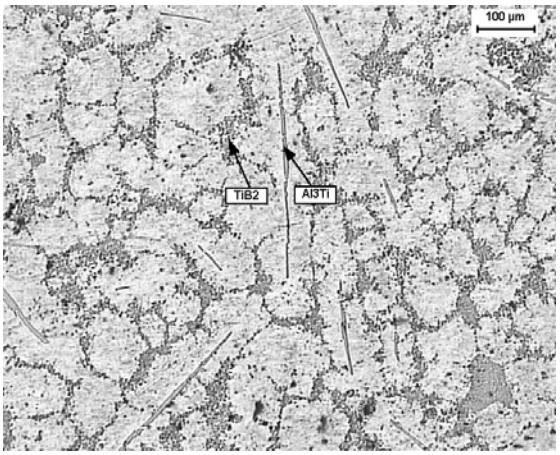
Rodzaj soli	Ilość soli, g	Założona ilość TiC, g
K_2TiF_6	3,11	0,9 (co odpowiada objętości 0,4 cm^3 TiC)
KBF_4	3,36	

W wyniku tak przeprowadzonego procesu przy temperaturze kąpieli ciekłego metalu zaszła reakcja wymiany

$$m\,K_2TiF_6 + 2n\,KBF_4 = (m+2n)TiB_2 + \text{+ fluorki potasu} \quad (1)$$

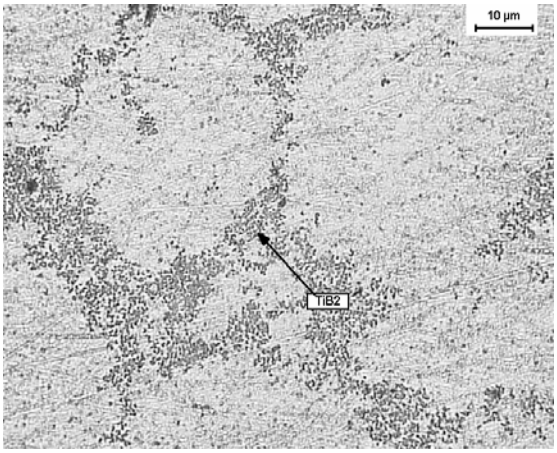
Po około 5 minutach syntezy roztopioną mieszaninę schłodzono od temperatury syntezy, tj. ok. 1000 K, do temperatury 293 K w ciągu około 5 s. Próbkę z uzyskanego tą drogą kompozytu poddano obserwacjom metalograficznym oraz analizie rentgenostrukturalnej. Rezultaty tych badań przedstawiono na rysunkach 8 i 9 - mikrostruktury kompozytu - i 10 - dyfraktogram rentgenowski.

Mikrofotografie kompozytów Al/TiB_2 wykazują charakterystyczne zgrupowania aglomeratów bardzo drobnych wydzieleń cząstek borku tytanu. Aglomeraty te sadowią się w przestrzeniach międzydendrytycznych. Wielkości cząstek borku tytanu kształtują się poniżej 1 mikrometra (rys. 9).



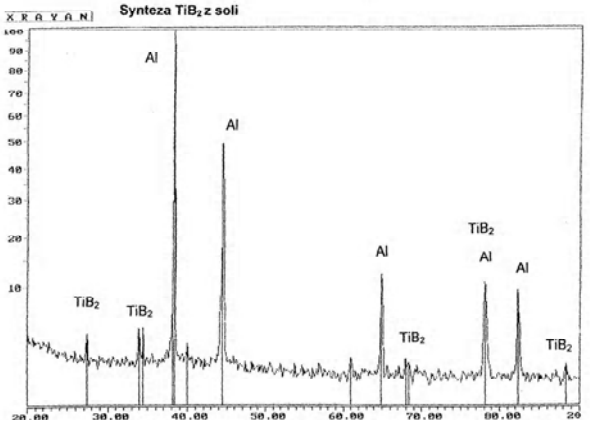
Rys. 8. Mikrofotografia powierzchni próbki kompozytu Al/TiB_2 wytworzonego metodą syntezy z soli

Fig. 8. Microstructure of the specimen Al/TiB_2 composite, produced by synthesis from salt



Rys. 9. Mikrofotografia powierzchni próbki kompozytu Al/TiB_2 wytworzonego metodą syntezy z soli

Fig. 9. Microstructure of the specimen Al/TiB_2 composite, produced by synthesis from salt



Rys. 10. Dyfraktogram rentgenowski próbki kompozytu wytworzonego metodą syntezy z soli

Fig. 10. X-ray diffraction results from Al/TiB_2 composite produced by synthesis from salt

W wytworzonym materiale pojawiły się również wydzielenia fazy Al_3Ti w postaci cienkich igłowych kryształów. Faza ta pojawia się praktycznie zawsze w kompozytach Al/TiB_2, uzyskiwanych opisywanymi w pracy metodami.

Obecność borku tytanu potwierdza także analiza dyfraktogramu próbki kompozytu. Widoczne są wyraźne refleksy pochodzące od TiB_2 oraz linie pochodzące od aluminium. Dyfraktometr nie zarejestrował w sposób znaczący linii od Al_3Ti, gdyż ich udział powierzchniowy był zbyt mały, by nastąpiła detekcja.

Borek tytanu rozmieszczony jest w przestrzeniach międzydendrytycznych.

WNIOSKI

- W układzie Ti-B-Al zachodzi wysokotemperaturowa samorozprzestrzeniająca się reakcja syntezy TiB_2 prowadząca do wytworzenia kompozytu o udziale fazy wzmacniającej TiB_2 wynoszącym ok. 50% obj. Kryształy tej fazy są stosunkowo duże (ok. 10 mikrometrów), sam materiał kompozytowy jest porowaty.
- Wykazano, że za pomocą metody syntezy SHSB i chłodzenia suspensji w kokili metalowej można uzyskać odlewany kompozyt Al/TiB_2 o założonym udziale objętościowym fazy wzmacniającej i o niewielkich rozmiarach jej cząstek, rzędu 0,5 mikrometrów.
- Z przedstawionych badań wynika, że najmniejsze cząstki TiB_2 o rozmiarach rzędu 0,1 mikrometra w kompozycie Al/TiB_2 otrzymuje się w przypadku syntezy tych cząstek z soli i dużej szybkości chłodzenia suspensji.

Praca wykonana w ramach badań własnych na Wydziale Odlewnictwa AGH. Nr umowy: 10.10.170.137

LITERATURA

[1] Wood J., Davies P., Kellie J.L.F., Properties of reactively cast aliminium - TiB_2 alloys, Mater. Sci. Technol. 1993, 9, 833.

[2] Tjong S.L., Lau K.C., Dry sliding wear of TiB_2 particle reinforces aluminium alloy composites, Mater. Sci. Technol. 2000, 16, 99.

[3] Stolarz S., Wysokotopliwe związki i fazy, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1980.

[4] Loyd D.J., Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites, Internat. Mater. Rev. 1994, 39, 1, 1.

[5] Amara A.,Yamamoto D, Garcia A., Modyfication and refinement treatment in cast Al-Si/SiC article composites, Trans. Am. Foundr. Soc. 1994, 169, 943.

[6] Rohagi P.K., Astahana R., Cast reiforced metal composites, Ed Fishman SG, Dhingre AK.

[7] SAM International, Metals Park Ohio 1988, 6.

[8] Kumar K.S.,Bao G., Intermetallic-matrix composites: an overview, Compos. Sci. Technol. 1994, 52, 127.

[9] Rohatgi P.K.,Weaver S.C., Metal matrix composites, Monitor UNIDO>Advanced in cast MMCs, Advan. Mater. Proc. 1990, 2, 39.

[10] Janas A., Podstawy wytwarzania kompozytu Al+TiC i ocena jego wybranych właściwiści mechanicznych, Praca doktorska, Wydz. Odlewnictwa AGH, Kraków 1998.

[11] Fraś E., Janas A., Kolbus A., Lopez H., Metoda SHSB syntezy kompozytu „in situ" Al-TiC, IV Seminarium Kompozyty 2000 - Teoria i praktyka. Jaszowiec 29-31.04.2000, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000, 201.

[12] Munir Z.A., Anselmi T., Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, Materials Science Reports 3, North-Holand, Amsterdam 1989, 277.

Recenzent
Janusz Braszczyński