

RAZPAD α -AIB₁₂ V ZLITINAH AI-B IN AI-TI-B

DECOMPOSITION OF α -AIB₁₂ IN AI-B AND AI-TI-B ALLOYS

FRANC ZUPANI¹, S. SPAJ², A. KRIŽMAN¹

¹Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor

²Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za materiale in metalurgijo, Akerjeva 12, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

V tem delu smo ugotovili, da faza α -AIB₁₂ ne razpade pri ohlajanju zlitin AI-B in AI-Ti-B z dvofaznega področja talina + α -AIB₁₂ oziroma s trofaznega področja talina + α -AIB₁₂ + TiB₂ do sobne temperature. Razpade šele pri izotermnem 'arjenju zlitin pod ~900°C, -prav bi po podatkih iz dostopne literature morala razpasti 'e pod 980°C. Razpad faze α -AIB₁₂ poteka z raztapljanjem α -AIB₁₂ in rastjo AIB₂. Kinetika razpada je hitrejša v ternarnih zlitinah AI-Ti-B kot v binarnih AI-B, ker faza TiB₂ olajša nastanek reakcijskega produkta AIB₂.

Ključne besede: AI-B, AI-Ti-B, α -AIB₁₂, AIB₂, peritektična reakcija, prehodna reakcija

In this work it was found out that decomposition of the high-temperature phase α -AIB₁₂ doesn't occur during cooling of the AI-B and AI-Ti-B alloys from the two-phase region L + AIB₁₂ or the three-phase region L + α -AIB₁₂ + TiB₂. It decomposes only in the course of isothermal annealing under ~900°C. According to data in the open literature its decomposition should start already under 980°C. The decomposition of α -AIB₁₂ takes place by dissolution of α -AIB₁₂ and growth of AIB₂. The decomposition rate is higher in ternary AI-Ti-B than in binary AI-B alloys, because TiB₂ phase promotes the nucleation of the reaction product AIB₂.

Key words: AI-B, AI-Ti-B, α -AIB₁₂, AIB₂, peritectic reaction, transition reaction

1 UVOD

Faza α -AIB₁₂ ima številne zanimive lastnosti, kot so visoka trdota (> 2000 HV), majhna gostota ($\rho = 2,54 \text{ g/cm}^3$), kemijska odpornost in polprevodniške lastnosti¹. Predvsem zaradi visoke trdote in majhne gostote je primerna za uporabo v kompozitih z aluminijevo osnovo², saj povzroča disperzijsko utrjevanje ter poveča obstojnost mehanskih lastnosti pri povišanih temperaturah in obrabno odpornost.

Faza α -AIB₁₂ je visokotemperaturna; po najnovejših literaturnih podatkih³ je v sistemu AI-B termodinamsko stabilna nad 980°C. Pod to temperaturo naj bi peritektično razpadla v AIB₂, vendar je pogosto prisotna tudi v zlitinah, ki so ohlajene s temperaturo nad 980°C do sobne temperature z zmerno hitrostjo. Pri pregledu dostopne literature je bilo ugotovljeno, da o mehanizmu in kinetiki njenega razpada v tekočem in trdnem stanju ni nobenih podatkov. Ti podatki so gotovo potrebni tako pri naratovanju in-situ sinteze kompozitov v tekočem stanju kot tudi pri uporabi kompozitov pri povišanih temperaturah.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

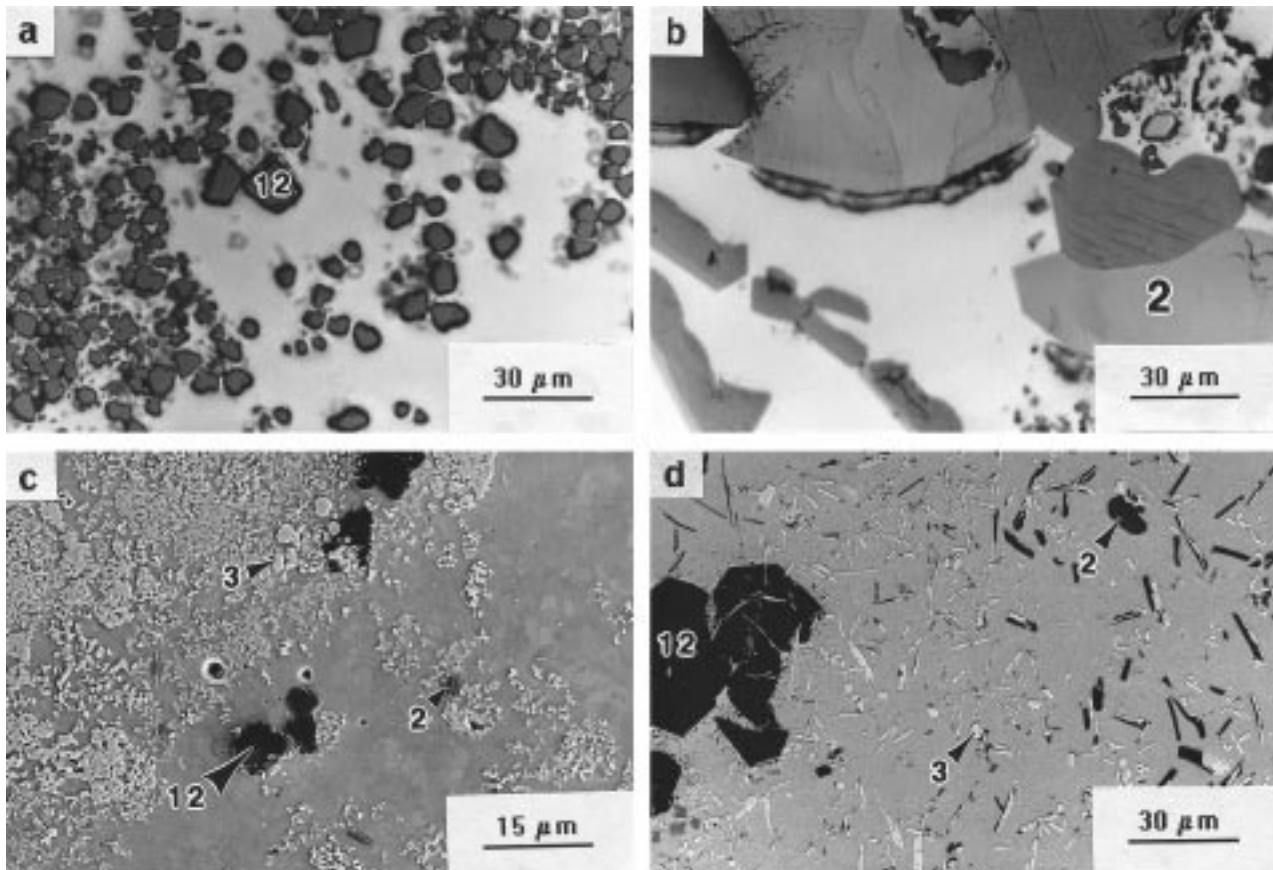
Pri raziskavi razpada faze α -AIB₁₂ je bilo uporabljenih več zlitin: AIB3 proizvajalca Kawecki Billiton (2,96% B, 0,15% Fe, 0,05% Si), AIB1 proizvajalca Alusuice (1,1% B, 0,1% Fe, 0,02% Si), elektroobložena izdelana zlitina AIB9Ti1 in lastni aluminotermitno sintetizirani zlitini AIB1 z 1,05% B ter AITi3,14B2,85.

Nekatere zlitine so bile preiskane z diferenčno termično analizo (DTA), ki je bila izvedena s segrevalno in ohlajevalno hitrostjo 10°C/min med 500 in 1400°C v argonski atmosferi na napravi Bähr Thermoanalyse GmbH. Izotermno 'arjenje zlitin je potekalo do 70 ur pri temperaturah 650, 750, 850, 870, 890, 905, 940, 960 in 1000°C. Vzorci so bili nato metalografsko pripravljene, preiskani s svetlobno (Nikon) in elektronsko mikroskopijo (JSM Jeol 840 A) ter analizo EDS (Link Analytical), kakor tudi z rentgensko fazno analizo (rentgenski praškasti difraktometer Philips PW 1710).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Mikrostrukture izhodnih zlitin AI-B in AI-Ti-B so podane na **sliki 1**. Zlitina AIB3 je v izhodnem stanju sestavljena iz aluminijeve osnove in majhnih, do 10 μm velikih delcev α -AIB₁₂, ki so večinoma nepravilnih oblik (**slika 1a**). Zlitina AIB1 se je večinoma uporabljala za določanje temperature peritektične reakcije, zato je bila najprej 'arjena 250 ur pri 750°C, da so delci AIB₂ zrasli do velikosti nekaj 100 μm (**slika 1b**). Rezultati rentgenske difrakcije in analize EDS so pokazali, da sta zlitini AI-Ti-B sestavljeni iz faz α -Al, α -AIB₁₂, TiB₂ in AIB₂; njuna mikrostruktura je prikazana na **slikah 1c,d**.

Na ohlajevalnih krivuljah, ki smo jih dobili pri DTA zlitin AI-B in AI-Ti-B, nismo v zanimivem temperaturnem območju (850°C do 1000°C) opazili nobenega vrha, ki bi zanesljivo nakazoval pričetek peritektične reakcije, ali temperaturo, pod katero je termodinamsko stabilna faza AIB₂. Na osnovi mikrostrukturne analize preiskanih zlitin smo ugotovili dva razloga, zakaj se vrh



a) AIB₃ (SM), b) AIB₁ (SM), c) AlTi_{3,1}B_{2,9} (REM), d) AlB₉Ti₁ (REM), 12: α -AlB₁₂; 2: AlB₂; 3: TiB₂

Slika 1: Mikrostrukture zlitin Al-B in Al-Ti-B v izhodnem stanju

a) AIB₃ (LM); b) AIB₁ (LM); c) AlTi_{3,1}B_{2,9} (SEM); d) AlB₉Ti₁ (SEM); 12: α -AlB₁₂; 2: AlB₂; 3: TiB₂

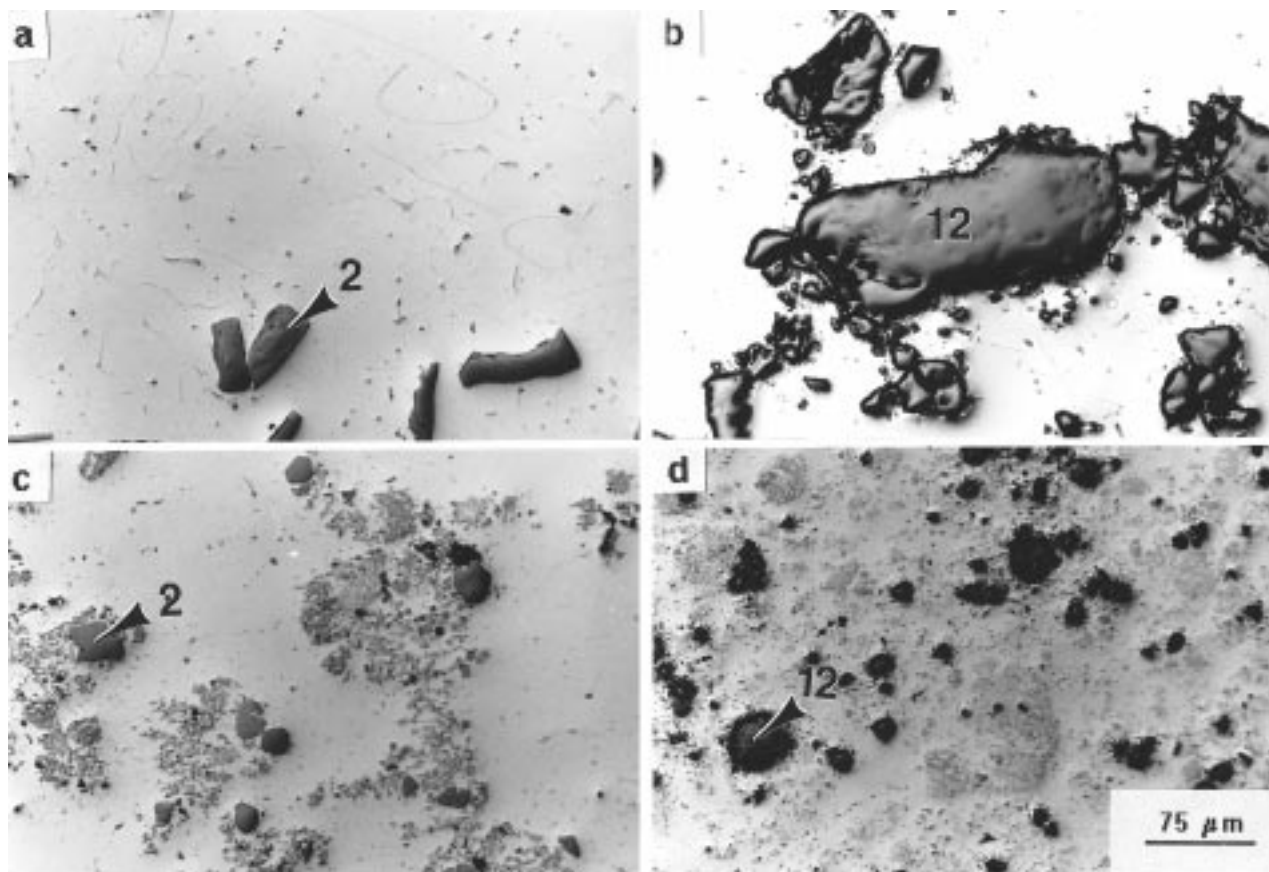
Figure 1: Microstructures of Al-B and Al-Ti-B alloys in the as-received condition

ni pojavil: (1) visokotemperaturna faza α -AlB₁₂ pri ohlajanju sploh ni razpadla in (2) količina faze AlB₂, ki je nastala v preostali talini med delci AlB₂, je bila zelo majhna, tako da se pri njenem nastanku ni sprostil zadosti toplote.

Pri določevanju peritektične temperature v sistemu Al-B iz izotermnim 'arjenjem je bila uporabljena zlitina AIB₁ (slika 1b), ki vsebuje velike delce AlB₂, saj so predhodne raziskave pokazale, da peritektična reakcija AlB₂ \rightleftharpoons L_P + α -AlB₁₂ poteka mnogo hitreje v nakazani kot v obratni smeri (L_P je ravnotežna sestava taline pri peritektični reakciji). Po sedemdeseturnem 'arjenju pri temperaturah pod 900°C so v zlitini AIB₁ prisotni le delci AlB₂ v gačeni mikrostrukturi. Velikost in pogostost delcev AlB₂ se pri približevanju temperaturi 900°C manjša, ker se vedno večji delež faze AlB₂ raztopi zaradi večanja topnosti bora v aluminiju z naraščanjem temperature (slika 2a). Med 'arjenjem nad 900°C se ves preostali AlB₂ transformira v α -AlB₁₂, posamezni delci visokotemperaturne faze α -AlB₁₂ pa presežejo velikost 100 μ m (slika 2b). S temi raziskavami smo ugotovili, da je temperatura peritektične reakcije v zlitinah Al-B pri 900 \pm 5°C. To je pri ~80°C nižji temperaturi, kot je ob-

javljeno v Binary alloy phase diagrams³. Zaradi velike razlike med obema temperaturama bomo pri nadaljnjem delu poskušali odkriti vzroke za tolikšno odstopanje.

Sočasno z izotermnim 'arjenjem zlitin Al-B je potekalo tudi 'arjenje zlitine AlTi_{3,14}B_{2,85}. Rezultati so pokazali, da med sedemdeseturnim 'arjenjem pod temperaturo 900°C praktično ves α -AlB₁₂ razpade predvsem v AlB₂ (slika 2c). Pri 'arjenju pri temperaturah nad 900°C se faza α -AlB₁₂ ne transformira, opazimo lahko le rahlo povečanje velikosti delcev α -AlB₁₂ (slika 2d). To kaže, da tudi v ternarni zlitini Al-Ti-B faza α -AlB₁₂ razpade (le pod temperaturo 900°C tako kot v binarni zlitini Al-B in da prisotnost titana ne vpliva na temperaturo reakcije. To ni presenetljivo, saj je znano, da je topnostni produkt (Ti)(B)₂ pri temperaturah okoli 900°C zelo majhen⁴. V zlitinah AlTi_{3,14}B_{2,85} in AlB₉Ti₁ je v talini pri temperaturah blizu temperature peritektične reakcije raztopljena skoraj enaka količina bora kot v binarni zlitini - to je okoli 1 m.%. Skladno s topnostnim produktom, ki ga je določil Sigworth⁴, je vsebnost titana v talini le 10⁻⁶ m.% ali še manj, saj je ves preostali titan vezan v izredno stabilen titanov diborid. Prisotnost TiB₂,



a) AIB₁, 875°C; b) AIB₁, 901°C; c) AlTi₃1B₂9, 875°C; d) AlTi₃1B₂9, 901°C; 12: α -AIB₁₂; 2: AIB₂

Slika 2: Svetlobni mikrosposnetki zlitin Al-B in Al-Ti-B po sedemdeseturnem 'arjenju pri različnih temperaturah

Figure 2: Optical micrographs of the alloys Al-B and Al-Ti-B after 70 h isothermal annealing at different temperatures

ki ima enak tip kristalne zgradbe kot AIB₂ in tudi zelo podobne mrežne parametre⁵, ne vpliva na temperaturo reakcije, pospeši le razpad faze α -AIB₁₂ pri temperaturah pod 900°C, saj olajša nastanek faze AIB₂. Razpad faze α -AIB₂ lahko v ternarnem sistemu poteka s ternarno peritektično ali prehodno reakcijo. V prejšnjem delu⁶ smo ugotovili, da je prehodna reakcija: α -AIB₁₂ + L \rightarrow 4 AIB₂ + TiB₂ skladnejša z dosedanjimi eksperimentalnimi rezultati in termodinamskimi lastnostmi faz v zlitini Al-Ti-B.

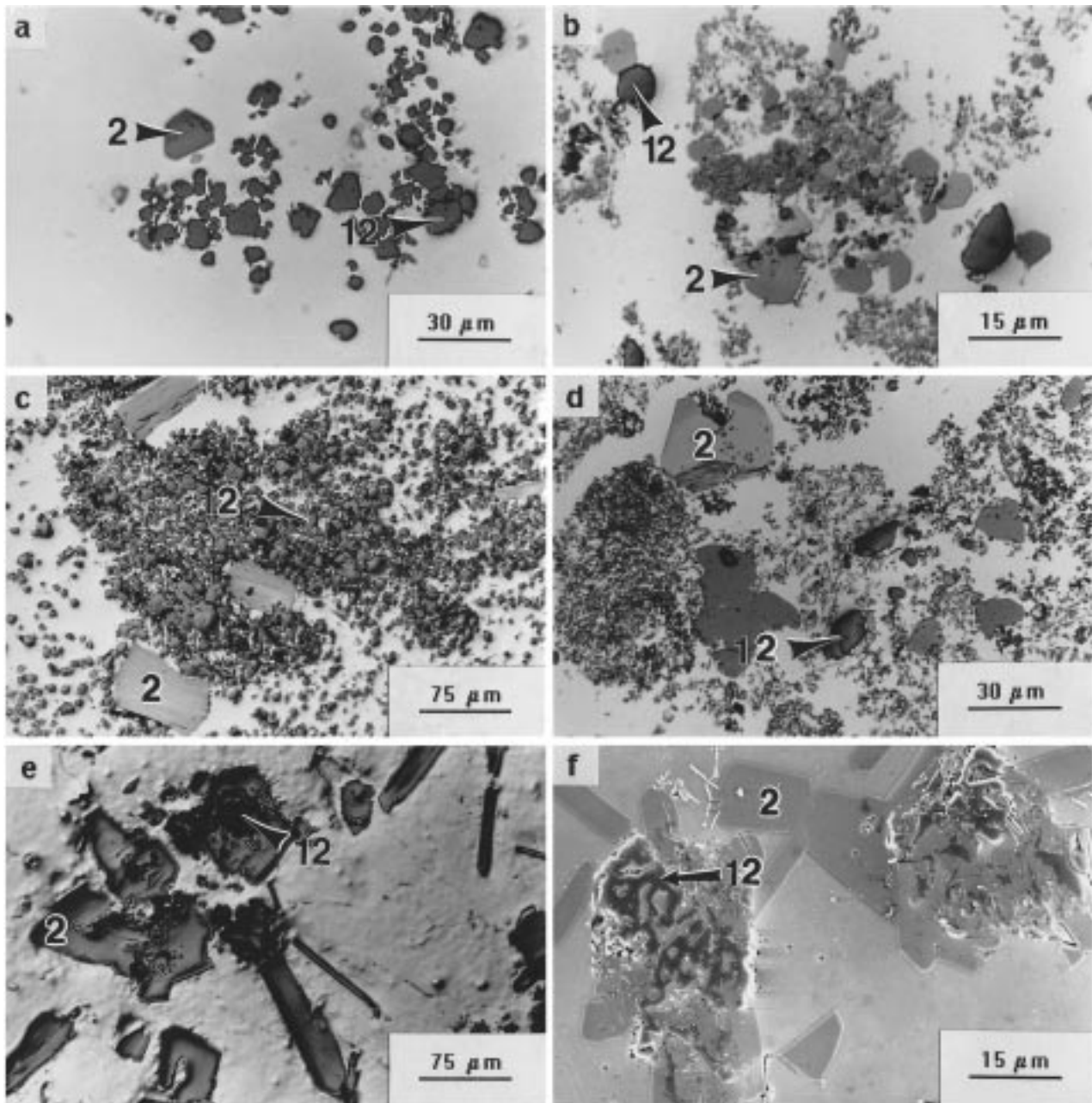
Na **sliki 3** so prikazane mikrostrukture zlitin Al-B in Al-Ti-B po sedemdeseturnem 'arjenju pri različnih temperaturah.

Pri 'arjenju binarne zlitine Al-B pri 650°C razpada faza α -AIB₁₂ zelo postopno. Kot je razvidno s **slike 3a** je velikost delcev α -AIB₁₂ skoraj enaka kot v izhodnem stanju (**slika 1a**). Le poredkoma so opazni delci AIB₂, ki nastanejo in rastejo v α -Al v področjih med delci α -AIB₁₂. Za razliko se v ternarni zlitini Al-Ti-B pri istih pogojih 'arjenja transformira le okoli 50% α -AIB₁₂. S **slike 3b** lahko razberemo, da je nastalo zelo veliko število delcev AIB₂ in da so največji tisti, ki se dotikajo delcev α -AIB₁₂. Delci TiB₂, ki so prisotni v tej zlitini,

o-ito olajšajo nastanek AIB₂ in tako močno pospešijo reakcijo.

Pri razpadu faze α -AIB₁₂ ob prisotnosti taline imata začetna velikost in oblika delcev α -AIB₁₂ velik vpliv na potek reakcije tako v binarni kot ternarni zlitini. Kadar so v talini prisotni majhni delci α -AIB₁₂, rastejo praviloma fasetirani delci AIB₂ navidezno neodvisno od delcev α -AIB₁₂. Le poredko se zgodi, da rastejo delci AIB₂ zajamejo neraztopljene delce α -AIB₁₂. Hitrost reakcije je ponovno mnogo večja v ternarni zlitini Al-Ti-B, saj se po sedemdeseturnem 'arjenju transformira ~80% faze α -AIB₁₂, medtem ko v binarni zlitini ta delež ne doseže niti 30%. S **slik 3c,d** je tudi razvidno, da je število nastalih delcev AIB₂ mnogo večje v ternarni kot v binarni zlitini.

Kadar so v zlitini prisotni veliki fasetirani delci α -AIB₁₂, potem delci AIB₂ nastajajo na fasetah α -AIB₁₂ ali pa se na njih pritrjujejo s trki. Delci AIB₂ rastejo v prednostnih smereh - njihova rast je običajno najhitrejša vzporedno z bazalno ravnino (0001) - zato posamezni kristaliti AIB₂ niso sposobni popolnoma obdati kristalov α -AIB₁₂. Tako se med reakcijo povečuje število delcev AIB₂, ki so v tesnem stiku s posameznimi delci α -AIB₁₂.



a) AIB3 (SM), b) AITi3,1B2,9 (SM), c) AIB3 (SM), d) AITi3,1B2,9 (SM), e) AIB1 (SM) in f) AIB9Ti1 (REM)

Slika 3: Razpad faze α -AIB₁₂ v a,b) pri 650°C in pri 800°C ob prisotnosti c,d) majhnih in e,f) velikih delcev AIB₁₂

a) AIB3 (LM), b) AITi3,1B2,9 (LM), c) AIB3 (LM), d) AITi3,1B2,9 (LM), e) AIB1 (LM) and f) AIB9Ti1 (SEM)

Figure 3: Decomposition α -AIB₁₂ in a,b) at 650°C and at 800°C at the presence of c,d) small and e,f) great AIB₁₂ particles

Tudi raztapljanje delcev α -AIB₁₂ poteka v prednostnih smereh; to je na sliki 3f posebej označeno s puščico. S slik 3e,f lahko tudi razberemo, da je kar precejšen delež faze α -AIB₁₂ vračen v AIB₂. Za popolno izginotje faze α -AIB₁₂ so potrebni zelo dolgi časi, ker je za njeno nadaljnjo raztapljanje potrebna difuzija v trdnem stanju.

Ekperimentalni rezultati nakazujejo, da poteka razpad faze α -AIB₁₂ pri temperaturah, ko je faza AIB₂ termodinamsko stabilnejša od faze α -AIB₁₂, v dveh stopnjah: (1) nastanek nizekotemperaturne faze AIB₂ in

(2) rast AIB₂ in raztapljanje α -AIB₁₂. V večini preiskovanih zlitin so delci AIB₂ prisotni že v izhodni mikrostrukturi. Nastanejo med ohlajanjem pri izlovanju iz preostale taline med delci α -AIB₁₂ ali pa pri zaključni eutektični reakciji. Ker faza α -AIB₁₂ ne olajša nastanka fazi AIB₂, se tvori med ohlajanjem kot tudi med izotermnim vrženjem zlitin Al-B le malo delcev AIB₂, zato je kinetika reakcije počasna. Za razliko je število delcev AIB₂ v zlitini Al-Ti-B mnogo večje, saj se je faza TiB₂ izkazala kot primerno mesto za njihov nastanek.

Ko sta v zlitini prisotni obe fazi, se α -AIB₁₂ raztaplja, AIB₂ pa raste. Gonilna sila izhaja iz razlike v koncentraciji bora na fazni meji L/ α -AIB₁₂ in na fazni meji L/AIB₂ (pri temperaturi 650°C sta borida v ravnoteju z α -Al in ne s talino L). Ker je v preiskovanih zlitinah pri temperaturah pod 900°C faza α -AIB₁₂ termodinamsko manj stabilna kot AIB₂⁷, vsebuje talina (ali α -Al) v ravnoteju z metastabilno fazo α -AIB₁₂ ve-jo koli-ino bora kot v ravnoteju s stabilno fazo AIB₂. Med delci α -AIB₁₂ in AIB₂ nastane koncentracijski gradient. Atomi bora difundirajo s fazne meje L/ α -AIB₁₂, kjer je njihova koncentracija najve-ja, proti delcem AIB₂. Difuzijski tok bora od faze α -AIB₁₂ proti AIB₂ zmanj{a njegovo koncentracijo na fazni meji α -AIB₁₂/L pod ravnote'no vrednost in povzro-i nadaljnje raztapljanje faze α -AIB₁₂. Difuzijski tok bora je v prvem pribli'ku sorazmeren njegovemu koncentracijskemu gradientu, zato se kinetika reakcije pospe{i, -e so delci AIB₂ zelo blizu ali celo v tesnem stiku z delci α -AIB₁₂. Vendar sorazmerno po-asno raztapljanje faze α -AIB₁₂ ka'e, da ta proces ni odvisen samo od difuzije bora, temve- tudi od hitrosti prehoda atomov preko fazne meje L/ α -AIB₁₂. Relativno po-asno raztapljanje faze α -AIB₁₂ v prednostnih smereh ima svoje korenine v visoki talilni entropiji te faze v aluminijevi talini (~47 J/mol K⁷). Tudi talilna entropija faze AIB₂ je zelo velika (~41 J/mol K⁷), zato tudi ta raste v prednostnih smereh. Zaradi prednostne rasti v dolo-enih smereh faza AIB₂ ni sposobna tudi v primeru, ko je v tesnem stiku z α -AIB₁₂, rasti vzdol' meje L/ α -AIB₁₂ in popolnoma obdati posamezen delec α -AIB₁₂, zato lahko na neprekritih fasetah α -AIB₁₂ nastajajo novi delci AIB₂.

4 SKLEPI

Iz rezultatov tega dela izhajajo naslednji sklepi:

1. Faza α -AIB₁₂ ne razpade pri ohlajanju zlitin Al-B in Al-Ti-B s temperatur nad 900°C do sobne temperature. Nizkotemperaturna faza AIB₂ se tvori v preostali talini; njena pogostost je ve-ja pri hitrejem ohlajanju, kakor tudi v zlitinah Al-Ti-B, kjer prisotni delci TiB₂ olaj{ajo njen nastanek.

2. V zlitinah Al-B in Al-Ti-B razpade faza α -AIB₁₂ pri izotermnem 'arjenju pod temperaturo 900°C; to je pri 80°C ni'ji temperaturi, kot je objavljena v dos-topni literaturi.
3. Razpad faze α -AIB₁₂ poteka z raztapljanjem faze α -AIB₁₂ in rastjo AIB₂. Obe fazi se raztapljata oziroma rasteta v prednostnih smereh zaradi njune velike talilne entropije.
4. Na mehanizem in kinetiko reakcije vplivajo temperatura, sestava in stanje zlitine, velikost in morfologija delcev α -AIB₁₂ ter prisotnost prednostnih mest za nastanek AIB₂. Pri vseh preizkusnih pogojih se je pokazalo, da je razpad faze α -AIB₁₂ vedno hitreji v ternarni kot v binarni zlitini. ^eprav lahko pri-akujemo ve-ji utrjevalni u-inek v ternarnih zlitinah zaradi dodatnega disperzijskega utrjanja z delci TiB₂, pa je razpad faze α -AIB₁₂ precej hitreji, zato je uporaba tovrstnih kompozitov primernej{a le pri ni'jih temperaturah.

ZAHVALA

Franc Zupani- se zahvaljujem Rektorjevemu skladu Univerze v Maribor za pomembno finan-no pomo- pri izvedbi tega dela.

5 LITERATURA

- ¹ R. K. Chuzko, V. A. Neronov: Synthesis and properties of aluminium borides, *Inorganic Materials*, 31 (1995) 8, 1043-1047
- ² K. Nishiyama et al.: *Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 41 (1995) 162-165
- ³ T. B. Massalski: Binary alloy phase diagrams, 1990, 123-125
- ⁴ G. K. Sigworth: The grain refining of aluminium and phase relationships in the Al-Ti-B System, *Metallurgical Transactions A*, 18A (1984) 277-282
- ⁵ U. K. Stoltz, F. Sommer, B. Predel: Phase equilibria of aluminium-rich Al-Ti-B alloys - solubility of TiB₂ in aluminium melts, *Aluminium*, 71 (1995) 3, 350-355
- ⁶ F. Zupani-, S. Spai}, A. Kri'man: Contribution to the Al-Ti-B ternary system, Part II: Study of alloys in the triangle Al-AIB₂-TiB₂, *sprejem za objavo v Materials Science and Technology* 12. 1. 1998
- ⁷ I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, second edition, 1993, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim