

RAZPAD α -AlB₁₂ V ZLITINAH Al-B IN Al-Ti-B

DECOMPOSITION OF α -AlB₁₂ IN Al-B AND Al-Ti-B ALLOYS

FRANC ZUPANI¹, S. SPALJ², A. KRIMAN¹

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

²Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za materiale in metalurgijo, Aker-eva 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 -AlB₁₂ ne razpade pri ohlajanju zlitin Al-B in Al-Ti-B z dvofaznega področja talina + α -AlB₁₂ oziroma s trofaznega področja talina + α -AlB₁₂ + TiB₂ do sobne temperature. Razpade šele pri izotermnem 'arjenju zlitin pod ~900°C, ~prav bi po podatkih iz dostopne literature morala razpasti še pod 980°C. Razpad faze α -AlB₁₂ poteka z raztapljanjem α -AlB₁₂ in rastjo AlB₂. Kinetika razpada je hitrejša v ternarnih zlitinah Al-Ti-B kot v binarnih Al-B, ker faza TiB₂ olajša nastanek reakcijskega produkta AlB₂.

Ključne besede: Al-B, Al-Ti-B, α -AlB₁₂, AlB₂, peritektična reakcija, prehodna reakcija

In this work it was found out that decomposition of the high-temperature phase α -AlB₁₂ doesn't occur during cooling of the Al-B and Al-Ti-B alloys from the two-phase region L + AlB₁₂ or the three-phase region L + α -AlB₁₂ + 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 -AlB₁₂ takes place by dissolution of α -AlB₁₂ and growth of AlB₂. The decomposition rate is higher in ternary Al-Ti-B than in binary Al-B alloys, because TiB₂ phase promotes the nucleation of the reaction product AlB₂.

Key words: Al-B, Al-Ti-B, α -AlB₁₂, AlB₂, peritectic reaction, transition reaction

1 UVOD

Faza α -AlB₁₂ 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 -AlB₁₂ je visokotemperaturna; po najnovejših literaturnih podatkih³ je v sistemu Al-B termodinamsko stabilna nad 980°C. Pod to temperaturo naj bi peritektično razpadla v AlB₂, 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 narrtovanju in-situ sinteze kompozitov v tekočem stanju kot tudi pri uporabi kompozitov pri povišanih temperaturah.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

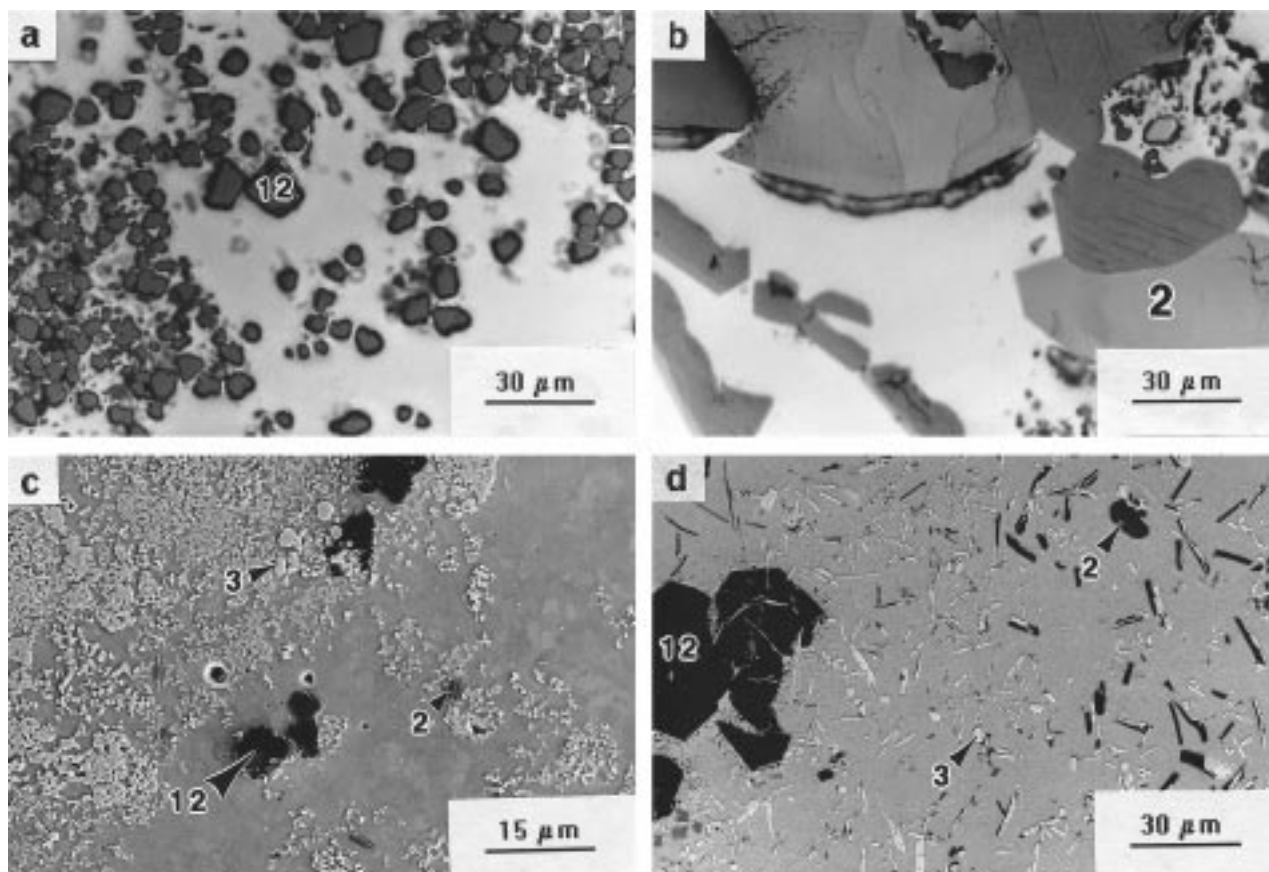
Pri raziskavi razpada faze α -AlB₁₂ je bilo uporabljenih več zlitin: AlB3 proizvajalca Kawecki Billiton (2,96% B, 0,15% Fe, 0,05% Si), AlB1 proizvajalca Alusuice (1,1% B, 0,1% Fe, 0,02% Si), elektroobloženo izdelana zlitina AlB9Ti1 in lastni aluminotermično sintetizirani zlitini AlB1 z 1,05% B ter AlTi3,14B2,85.

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 pripravljeni, preiskani s svetlobno (Nikon) in elektronsko mikroskopijo (JSM Jeol 840 A) ter analizovani EDS (Link Analytical), kakor tudi z rentgensko fazno analizo (rentgenski praškasti difraktometer Philips PW 1710).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Mikrostrukture izhodnih zlitin Al-B in Al-Ti-B so podane na **sliki 1**. Zlitina AlB3 je v izhodnem stanju sestavljena iz aluminijeve osnove in majhnih, do 10 μm velikih delcev α -AlB₁₂, ki so večinoma nepravilnih oblik (**slika 1a**). Zlitina AlB1 se je večinoma uporabljala za določanje temperature peritektične reakcije, zato je bila najprej 'arjena 250 ur pri 750°C, da so delci AlB₂ zrastle do velikosti nekaj 100 μm (**slika 1b**). Rezultati rentgenske difrakcije in analize EDS so pokazali, da sta zlitini Al-Ti-B sestavljeni iz faz α -Al, α -AlB₁₂, TiB₂ in AlB₂; njuna mikrostruktura je prikazana na **slikah 1c,d**.

Na ohlajevalnih krivuljah, ki smo jih dobili pri DTA zlitin Al-B in Al-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 AlB₂. Na osnovi mikrostrukturne analize preiskanih zlitin smo ugotovili dva razloga, zakaj se vrh



a) AIB3 (SM), b) AIB1 (SM), c) AlTi3,1B2,9 (REM), d) AIB9Ti1 (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) AlTi3,1B2,9 (SEM); d) AIB9Ti1 (SEM); 12: α -AlB₁₂; 2: AlB₂; 3: TiB₂

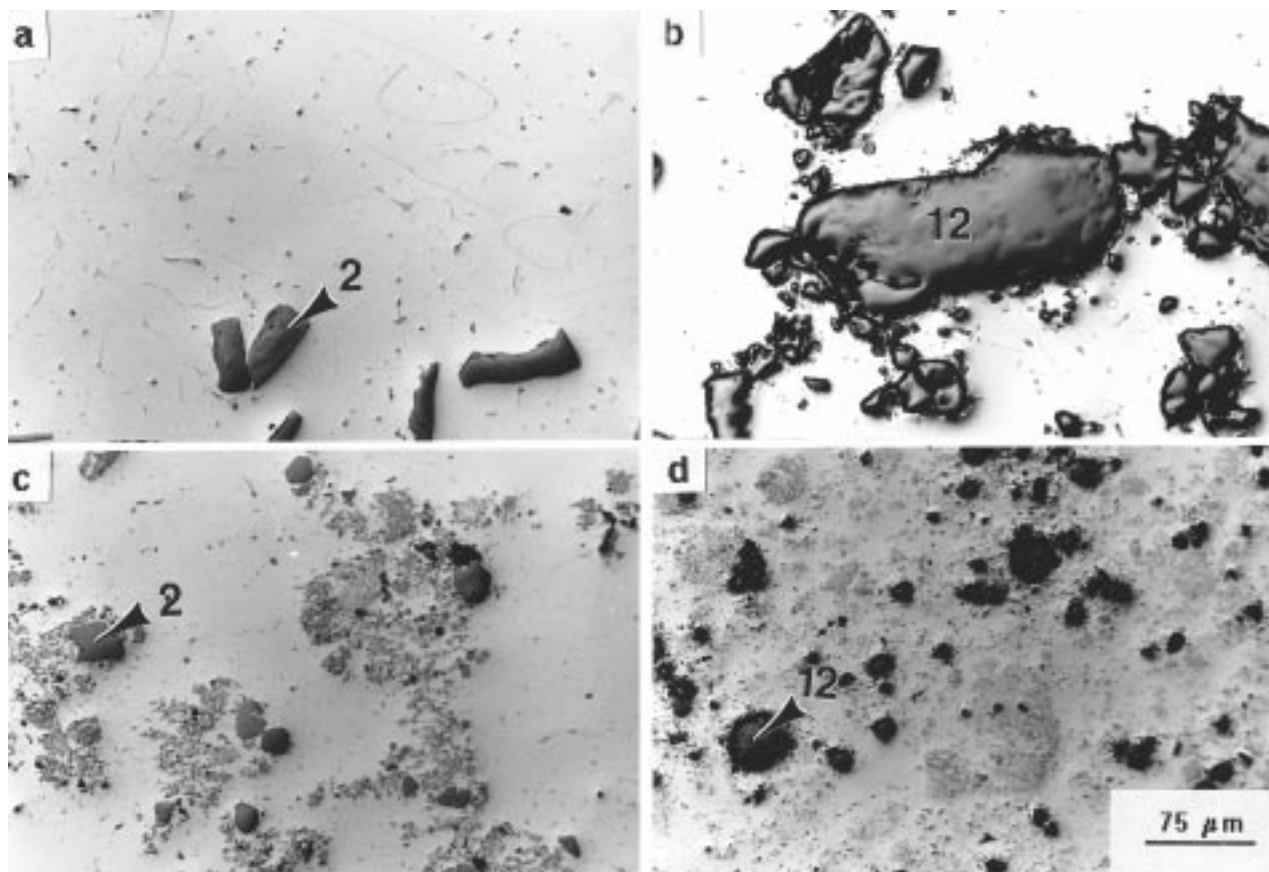
Figure 1: Microstructures of Al-B and Al-Ti-B alloys in the as-received condition

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 $\text{AlB}_2 \rightleftharpoons \text{L}_p + \alpha\text{-AlB}_{12}$ 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 deleži 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 µm (**slika 2b**). S temi raziskavami smo ugotovili, da je temperatura peritektične reakcije v zlitinah Al-B pri 900 ± 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 našem nadaljnjem delu poskušali odkriti vzroke za tolikšno odstopanje.

Sočasno z izotermnim 'arjenjem' zlitin Al-B je potekalo tudi 'arjenje' zlitine AlTi3,14B2,85. 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 šele 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 AlTi3,14B2,85 in AIB9Ti1 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) AlB₁, 875°C; b) AlB₁, 901°C; c) AlTi_{3,1}B_{2,9}, 875°C; d) AlTi_{3,1}B_{2,9}, 901°C; 12: α -AlB₁₂; 2: AlB₂

Slika 2: Svetlobni mikroposnetki zlitin Al-B in Al-Ti-B po sedemdeseturnem izotermnem '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 AlB₂ in tudi zelo podobne mrežne parametre⁵, ne vpliva na temperaturo reakcije, pospeši le razpad faze α -AlB₁₂ pri temperaturah pod 900°C, saj olajša nastanek faze AlB₂. Razpad faze α -AlB₂ lahko v ternarnem sistemu poteče s ternarno peritektično ali prehodno reakcijo. V prejšnjem delu⁶ smo ugotovili, da je prehodna reakcija: α -AlB₁₂ + L $\rightarrow$ 4 AlB₂ + TiB₂ skladnejša z dosedanjimi eksperimentalnimi rezultati in termodinamskimi lastnostmi faz v zlitini Al-Ti-B.

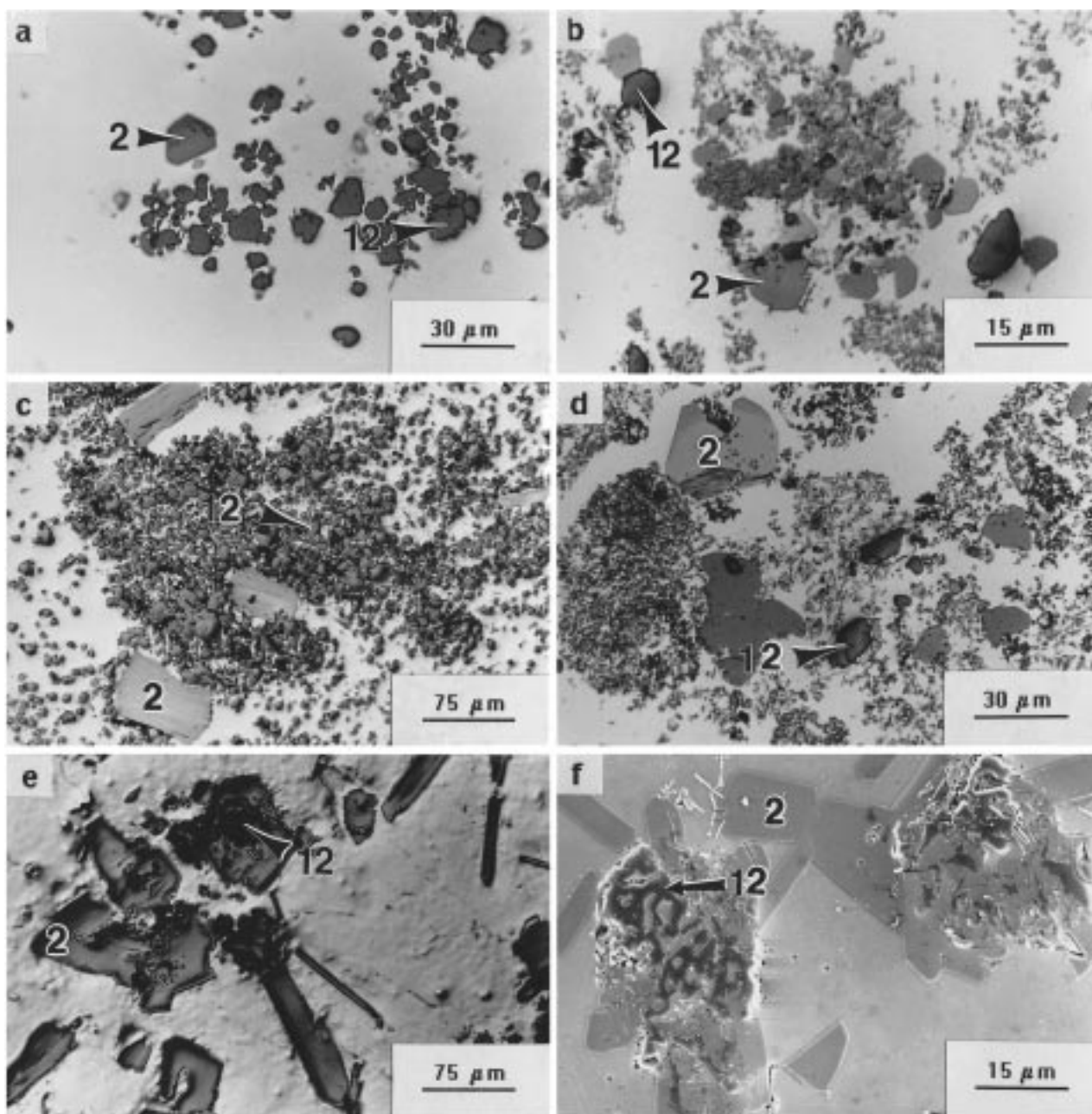
Na **sliki 3** so prikazane mikrostrukture zlitin Al-B in Al-Ti-B po sedemdeseturnem 'arjenju pri različnih temperaturah.

Pri 'arjenju binarne zlitine Al-B pri 650°C razpada faza α -AlB₁₂ zelo poasi. Kot je razvidno s **slike 3a** je velikost delcev α -AlB₁₂ skoraj enaka kot v izhodnem stanju (**slika 1a**). Le poredkoma so opazni delci AlB₂, ki nastanejo in rastejo v α -Al v področjih med delci α -AlB₁₂. Za razliko se v ternarni zlitini Al-Ti-B pri istih pogojih 'arjenja transformira še okoli 50% α -AlB₁₂. S **slike 3b** lahko razberemo, da je nastalo zelo veliko število delcev AlB₂ in da so največji tisti, ki se dotikajo delcev α -AlB₁₂. Delci TiB₂, ki so prisotni v tej zlitini,

očitno olajšajo nastanek AlB₂ in tako močno pospešijo reakcijo.

Pri razpadu faze α -AlB₁₂ ob prisotnosti taline imata začetna velikost in oblika delcev α -AlB₁₂ velik vpliv na potek reakcije tako v binarni kot ternarni zlitini. Kadar so v talini prisotni majhni delci α -AlB₁₂, rastejo praviloma fasetirani delci AlB₂ navidezno neodvisno od delcev α -AlB₁₂. Le poredko se zgodi, da rastejo delci AlB₂ zajamejo neraztopljene delce α -AlB₁₂. Hitrost reakcije je ponovno mnogo večja v ternarni zlitini Al-Ti-B, saj se po sedemdeseturnem 'arjenju transformira ~80% faze α -AlB₁₂, medtem ko v binarni zlitini ta delež ne doseže niti 30%. S **slik 3c,d** je tudi razvidno, da je število nastalih delcev AlB₂ mnogo večje v ternarni kot v binarni zlitini.

Kadar so v zlitini prisotni veliki fasetirani delci α -AlB₁₂, potem delci AlB₂ nastajajo na fasetah α -AlB₁₂ ali pa se na njih pritrjujejo s trki. Delci AlB₂ rastejo v prednostnih smereh - njihova rast je običajno najhitrejša vzporedno z bazalno ravnino (0001) - zato posamezni kristaliti AlB₂ niso sposobni popolnoma obdati kristalov α -AlB₁₂. Tako se med reakcijo povečuje število delcev AlB₂, ki so v tesnem stiku s posameznimi delci α -AlB₁₂.



a) AIB3 (SM), b) AlTi3,1B2,9 (SM), c) AIB3 (SM), d) AlTi3,1B2,9 (SM), e) AIB1 (SM) in f) AIB9Ti1 (REM)

Slika 3: Razpad faze α -AlB₁₂ v a,b) pri 650°C in pri 800°C ob prisotnosti c,d) majhnih in e,f) velikih delcev AlB₁₂

a) AIB3 (LM), b) AlTi3,1B2,9 (LM), c) AIB3 (LM), d) AlTi3,1B2,9 (LM), e) AIB1 (LM) and f) AIB9Ti1 (SEM)

Figure 3: Decomposition α -AlB₁₂ in a,b) at 650°C and at 800°C at the presence of c,d) small and e,f) great AlB₁₂ particles

Tudi raztapljanje delcev α -AlB₁₂ 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 -AlB₁₂ vračen v AlB₂. Za popolno izginotje faze α -AlB₁₂ so potrebni zelo dolgi časi, ker je za njeno nadaljnjo raztapljanje potrebna difuzija v trdnem stanju.

Eksperimentalni rezultati nakazujejo, da poteka razpad faze α -AlB₁₂ pri temperaturah, ko je faza AlB₂ termodinamsko stabilnejša od faze α -AlB₁₂, v dveh stopnjah: (1) nastanek nizkotemperaturne faze AlB₂ in

(2) rast AlB₂ in raztapljanje α -AlB₁₂. V večini preiskovanih zlitin so delci AlB₂ prisotni že v izhodni mikrostrukturi. Nastanejo med ohlajanjem pri izločanju iz preostale taline med delci α -AlB₁₂ ali pa pri zaključni eutektični reakciji. Ker faza α -AlB₁₂ ne olajša nastanka fazi AlB₂, se tvori med ohlajanjem kot tudi med izotermnim segrevanjem zlitin Al-B le malo delcev AlB₂, zato je kinetika reakcije počasna. Za razliko je število delcev AlB₂ 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 -AlB₁₂ raztaplja, AlB₂ pa raste. Gonilna sila izhaja iz razlike v koncentraciji bora na fazni meji L/ α -AlB₁₂ in na fazni meji L/AlB₂ (pri temperaturi 650°C sta borida v ravnotežju z α -Al in ne s talino L). Ker je v preiskovanih zlitinah pri temperaturah pod 900°C faza α -AlB₁₂ termodinamsko manj stabilna kot AlB₂⁷, vsebuje talina (ali α -Al) v ravnotežju z metastabilno fazo α -AlB₁₂ večjo količino bora kot v ravnotežju s stabilno fazo AlB₂. Med delci α -AlB₁₂ in AlB₂ nastane koncentracijski gradient. Atomi bora difundirajo s fazne meje L/ α -AlB₁₂, kjer je njihova koncentracija največja, proti delcem AlB₂. Difuzijski tok bora od faze α -AlB₁₂ proti AlB₂ zmanjša njegovo koncentracijo na fazni meji α -AlB₁₂/L pod ravnotežno vrednost in povzroči nadaljnje raztapljanje faze α -AlB₁₂. Difuzijski tok bora je v prvem približku sorazmeren njegovemu koncentracijskemu gradientu, zato se kinetika reakcije pospeši, če so delci AlB₂ zelo blizu ali celo v tesnem stiku z delci α -AlB₁₂. Vendar sorazmerno počasno raztapljanje faze α -AlB₁₂ kaže, da ta proces ni odvisen samo od difuzije bora, temveč tudi od hitrosti prehoda atomov preko fazne meje L/ α -AlB₁₂. Relativno počasno raztapljanje faze α -AlB₁₂ v prednostnih smereh ima svoje korenine v visoki talilni entropiji te faze v aluminijevi talini (~47 J/mol K⁷). Tudi talilna entropija faze AlB₂ je zelo velika (~41 J/mol K⁷), zato tudi ta raste v prednostnih smereh. Zaradi prednostne rasti v določenih smereh faza AlB₂ ni sposobna tudi v primeru, ko je v tesnem stiku z α -AlB₁₂, rasti vzdolž meje L/ α -AlB₁₂ in popolnoma obdati posamezen delec α -AlB₁₂, zato lahko na neprekritih fasetah α -AlB₁₂ nastajajo novi delci AlB₂.

4 SKLEPI

Iz rezultatov tega dela izhajajo naslednji sklepi:

1. Faza α -AlB₁₂ ne razpade pri ohlajanju zlitin Al-B in Al-Ti-B s temperatur nad 900°C do sobne temperature. Nizkotemperaturna faza AlB₂ se tvori v preostali talini; njena pogostost je večja pri hitrejšem ohlajanju, kakor tudi v zlitinah Al-Ti-B, kjer prisotni delci TiB₂ olajšajo njen nastanek.

2. V zlitinah Al-B in Al-Ti-B razpade faza α -AlB₁₂ pri izotermnem ohlajanju pod temperaturo 900°C; to je pri 80°C nižji temperaturi, kot je objavljena v doslopnih literaturi.
3. Razpad faze α -AlB₁₂ poteka z raztapljanjem faze α -AlB₁₂ in rastjo AlB₂. 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 -AlB₁₂ ter prisotnost prednostnih mest za nastanek AlB₂. Pri vseh preizkusnih pogojih se je pokazalo, da je razpad faze α -AlB₁₂ vedno hitrejši v ternarni kot v binarni zlitini. Čeprav lahko pri-akujemo večji utrjevalni učinek v ternarnih zlitinah zaradi dodatnega disperzijskega utrjanja z delci TiB₂, pa je razpad faze α -AlB₁₂ precej hitrejši, zato je uporaba tovrstnih kompozitov primernejša le pri nižjih temperaturah.

ZAHVALA

Franc Zupani se zahvaljuje Rektorjevemu skladu Univerze v Maribor za pomembno finančno pomoč 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. Spaiš, A. Križman: Contribution to the Al-Ti-B ternary system, Part II: Study of alloys in the triangle Al-AlB₂-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