

A szinterelő közegek hatása a porkohászati úton előállított Ti-TiB₂ kompozitok mechanikai tulajdonságára

Angel Dávid Ádám^{1*}, Mikó Tamás¹, Benke Márton¹ és Gácsi Zoltán¹

¹Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem, Miskolc, Magyarország

*Levelező szerző: femangel@uni-miskolc.hu

Absztrakt

Ebben a kutatásban 0, 1, 3, 5 tömeg% TiB₂-ot tartalmazó Ti alapú kompozit mintákat állítottunk elő, három lépéses (porkeverék létrehozása, hidegzömítés, nyomás nélküli szinterelés) porkohászati módszerrel. A szintereléshez argont, illetve vákuumot alkalmaztunk és ezen szinterelési paraméter relatív sűrűsége, folyáshatára és alakváltozó képességre kifejtett hatását vizsgáltuk. A 0 és 1 tömeg% TiB₂ tartalom esetében az argonban szinterelt kompozit minták minden esetben nagyobb relatív sűrűség, folyáshatár és alakváltozó képességgel rendelkeztek, amíg a 3 és 5 tömeg% TiB₂ tartalom esetében a kompozit minták közel azonos értékeket mutattak.

Kulcsszavak: titán, kompozit, porkohászat, szinterelés

1. Bevezetés

Napjainkban egyre nagyobb igény van a nagy szilárdságú, de még kellő alakváltozó képességgel rendelkező kompozit anyagokra, amelyek akár nagy hőmérsékleteken is megtartják kiváló tulajdonságaikat. Ilyen anyagok például a titán (Ti) alapú kompozitok. A Ti közkedvelt alapanyag jó szilárdsága, alakíthatósága és kiváló korrózióállósága, illetve biokompatibilitása miatt [1,2]. A kompozitok előállításának egyik módja az in situ kompozitgyártás, ahol az erősítő fázis a mátrix és a második fázis alkotta reakción alapszik, így biztosítva a második fázis és mátrix között

kialakuló jó határfelületet. A technológia akár szilárd fázisú kompozitok esetén is alkalmazható [3]. A Ti mátrixhoz leggyakrabban hozzáadott második fázis a titán-diborid (TiB₂), ami a Ti-nal történő reakciója során titán-monoborid (TiB) tűt képez. Az így keletkező TiB tűk és a Ti mátrix között egy erős kötés alakulhat ki [4]. Az irodalom jelen állása szerint, számos kutatásban állítottak elő Ti-TiB₂ kompozitokat különböző gyártástechnológiával. A kutatások során vizsgálták a kompozitok mikroszerkezetét és mechanikai tulajdonságait, azonban egyik kutatásban sem térnek ki kifejezetten a szinterelés során alkalmazott szinterelő közeg

típusának, a kompozitok tulajdonságára kifejtett hatására [5-8]. Luo és társai [9] vizsgálták a szinterelő közeg mikroszerkezetre, illetve a folyáshatárra kifejtett hatását, azonban a szerzők csak szintitánból álló mintákon végeztek kísérleteket. Ezen kutatás célja a Ti-TiB₂ kompozitok különböző szinterelő közegekben (argon és vákuum) történő szinterelésének a kompozit minták tömörségére és mechanikai tulajdonságára kifejtett hatásának vizsgálata.

2. Alapanyagok és elvégzett vizsgálatok

A kutatás során Ti-TiB₂ kompozitokat állítottunk elő, különböző 0, 1, 3, 5 tömeg% TiB₂ mennyiség hozzáadásával. Az előállításához Ti port (átlagos részecskeméret ~150 µm, 99,4% tisztaság) és TiB₂ port (50 nm átlagos részecskeméret, 99,5 % tisztaság), használtunk. A kiinduló Ti részecskék szivacsos, amíg a TiB₂ részecskék téglatest morfológiájúak voltak. Az előállított kompozit mintákon a szinterelés sikerességének ellenőrzésére relatív sűrűség mérést végeztünk, továbbá meghatároztuk a kompozit minták folyáshatárát és alakváltozó képességét is. A kompozit mintákban lezajló TiB₂→TiB-á történő átalakulást röntgendiffrakciós fázisazonosítással vizsgáltam.

2.1 Kompozit minták előállítása

A kompozit minták előállításához a hagyományos három lépéses porkohászati technológiát alkalmaztuk. Első lépés volt a kiinduló porok összekeverése, egy Fritsch Pulverisette 5 típusú golyós bolygó malomban. A keverést 30 percig végeztük, acél őrlőtégelyben és 8 mm Ø acél őrlőgolyókkal, 100 fordulat/perces keverési sebességgel, 10:1 golyó:por tömegarány mellett. Ezt követte az egytengelyű hidegzömítés, amelyet egy INSTRON 5982 típusú univerzális anyagvizsgáló berendezés segítségével végeztünk. A zömítéshez 1,5 GPa nyomást, 10⁻² mbar vákuumot, illetve grafit aeroszolt alkalmaztunk, mint kenőanyagot. Ebben a lépésben a ~8 mm magas ~8 mm Ø hengeres minták (továbbiakban green minták) megkapták közel végleges alakjukat. Utolsó lépésben következett a

kompozit minták szinterelése egy hőálló acél csőben, egy SF 16 típusú három zónás ellenállás fűtéses kemencében. A csőben kialakított mintatartóba elhelyezett párhuzamos mintákat argonban, illetve vákuumban szintereltük. A szinterelést három különböző hőmérsékleten 800°C, 900°C és 1000°C-on 2 óráig végeztük, amit a hőkezelő cső vízben történő hűtése követett végezetül.

2.2 Vizsgálati módszerek

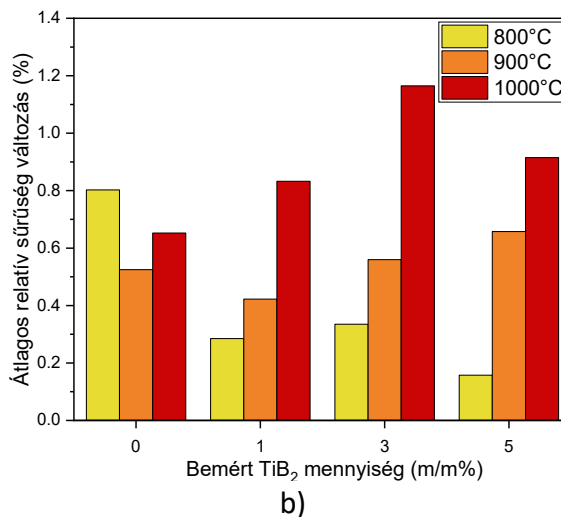
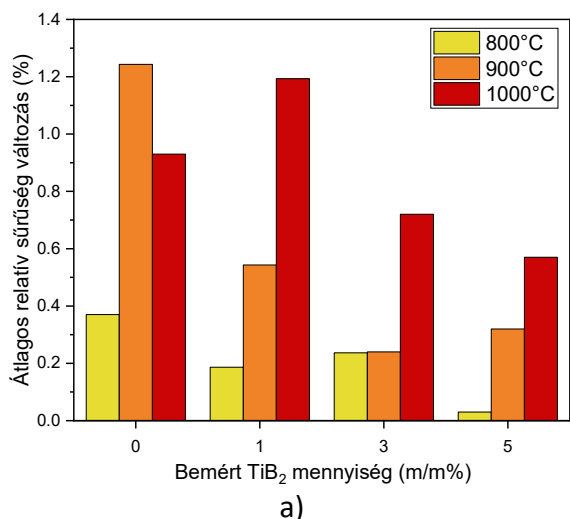
A green és szinterelt mintákon a térfogat és tömeg mérése alapján, meghatároztam a kompozit minták relatív sűrűségét. A szinterelt tiszta titán és kompozit mintákon nyomóvizsgálat segítségével meghatároztuk a minták folyáshatárát, illetve alakváltozó képességét. A nyomóvizsgálathoz szintén az INSTRON 5982 típusú univerzális anyagvizsgáló berendezést alkalmaztuk. Minden vizsgálatot három párhuzamos mintán végeztünk el, amelyek eredményeiből meghatároztuk a kompozit mintákhoz tartozó átlagos relatív sűrűség, folyáshatár és alakváltozó képesség értékeit és szórásukat.

3. Eredmények

Az 1-es ábrán látható az argonban (a) és a vákuumban (b) szinterelt kompozit minták relatív sűrűség értékeinek változása. Mindkét szinterelő közeg esetében megfigyelhető, a green minták relatív sűrűsége megnő a szinterelés hatására. Ez a növekedés a szinterelési folyamat sikerességét jelenti, vagyis a porrészecskék között kialakult a kötés, és a minta porozitása csökken a zsugorodási folyamatnak köszönhetően. Az 1. táblázatban megfigyelhető, hogy a második fázis mennyiségének növelésével csökken a relatív sűrűség. Ez annak köszönhető, hogy minél több a nagy keménységű, rideg második fázis a kompozitban, annál nagyobb nyomásra lenne szükség azonos sűrűség eléréséhez. Továbbá megfigyelhető, hogy a hőmérséklet növelésével a relatív sűrűség értékek tovább növelhetők, így a legnagyobb értékek jellemzően az 1000°C-on szinterelt mintákhoz tartoznak. Összehasonlítva

az argonban és vákuumban szinterelt mintákat megfigyelhetünk egy minimális eltérést, miszerint az argonban szinterelt minták nagyobb relatív sűrűség értékekkel rendelkeznek. Szintén mindkét közegben megfigyelhető, hogy a kompozit mintákban lezajló átalakulási folyamat 800°C-on elindul minimális TiB keletkezett, majd ez a folyamat 900°C-on már előrehaladottabb, a TiB₂ már egy jelentősebb része alakult át, s végül

1000°C-on az összes TiB₂ átalakult már TiB-á. Meg kell említeni azt is, hogy a 800°C-on történő szinterelés során a mátrix αTi állapotú, amíg a 900°C és 1000°C-on történő szinterelés során a mátrix βTi, ami a szinterelést követő gyors hűtés hatására visszalakul αTi-á.



1. ábra Az argonban (a) és vákuumban (b) szinterelt különböző összetételű kompozitok átlagos relatív sűrűség változásai

1. táblázat Az argonban és vákuumban szinterelt különböző összetételű kompozitok relatív sűrűség értékei

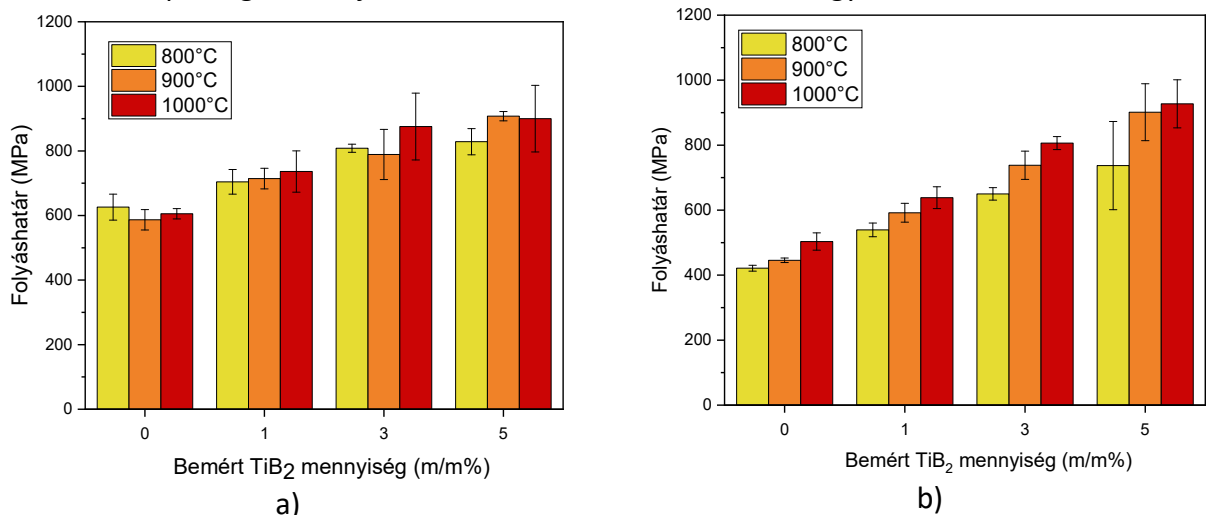
Argonban - Vákuumban szinterelt kompozit minták relatív sűrűsége (% - %)								
Szinterelési hőmérséklet (°C)	Bemért TiB ₂ mennyiség (m/m%)							
	0		1		3		5	
800	97,2 ± 0,9	96,8 ± 0,3	96,4 ± 0,4	95,7 ± 0,1	95,8 ± 0,2	95,5 ± 0,3	95,2 ± 0,4	94,7 ± 0,4
900	97,6 ± 0,1	97,1 ± 0,2	96,7 ± 0,7	95,9 ± 0,1	95,5 ± 0,2	95,9 ± 0,4	95,2 ± 0,6	95,2 ± 0,6
1000	97,4 ± 0,2	97,2 ± 0,1	96,4 ± 0,6	96,2 ± 0,4	95,9 ± 0,6	96,6 ± 0,3	95 ± 0,7	95,5 ± 0,1

A 2. ábra az argonban (2a) és a vákuumban (2b) szinterelt kompozit mintákhoz tartozó folyáshatár változást szemlélteti, amíg a 2. táblázat a minták folyáshatár értékeit mutatja. Jól látható, hogy a második fázis mennyiségének növelésével nő a folyáshatár. A növekedést több mechanizmus együttes hatása okozhatja: (1) a terhelés egy része átadódik a mátrixról a keményebb fázisra, (2) az Orowan erősítő mechanizmus és (3) a Hall-Petch erősítő

mechanizmus kialakulása a Ti mátrix és az erősítő fázis között. Az Orowan és a Hall-Petch mechanizmus esetében az erősítő fázis méretének nagy hatása van [10-12]. Az általunk vizsgált rendszerben a mikronos Ti mátrix és a nanoméretű TiB₂ erősítő fázis esetében ez különösen igaz. A szinterelési hőmérséklet hasonló hatással van a folyáshatárra, mint a relatív sűrűsége, miszerint a hőmérséklet növelésével nő a folyáshatár, így 1000°C-on

érhető el a legnagyobb szilárdság. A legnagyobb folyáshatárral pedig az 1000°C-on szinterelt 5 tömeg% TiB₂-ot tartalmazó kompozit minták rendelkeznek. A 3. ábra a kompozit mintákhoz tartozó alakváltozó képesség változását, a 3. táblázat pedig ezen alakváltozó képesség értékeit szemlélteti. Jól látható, hogy a folyáshatárral ellentétesen, itt a második fázis mennyiségének növelésével csökken a minták alakváltozó képessége, így a szinterelés hőmérsékletének ezen tulajdonságra nincs szembetűnő hatása. Így elmondható, hogy a legnagyobb alakváltozó képességgel rendelkező mintáknak a tiszta titán, amíg a legkisebb alakváltozó képességgel rendelkezőnek az 5 tömeg% TiB₂-ot tartalmazó kompozit minták bizonyultak. Megfigyelhető, hogy a két különböző szinterelő közegnek, jelentős hatása van mind a folyáshatárra, mind pedig az alakváltozó képességre, kifejezetten a tiszta

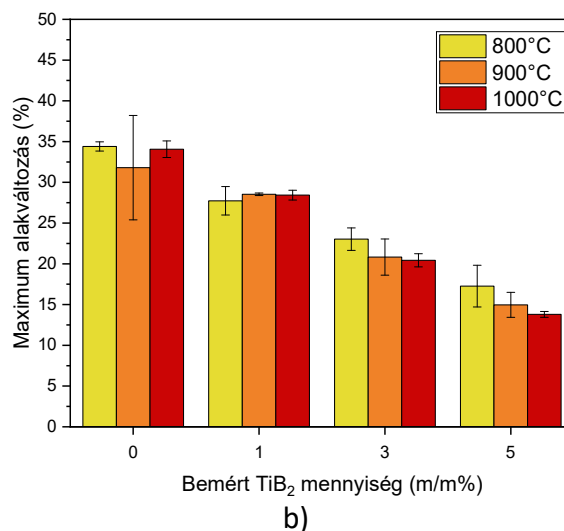
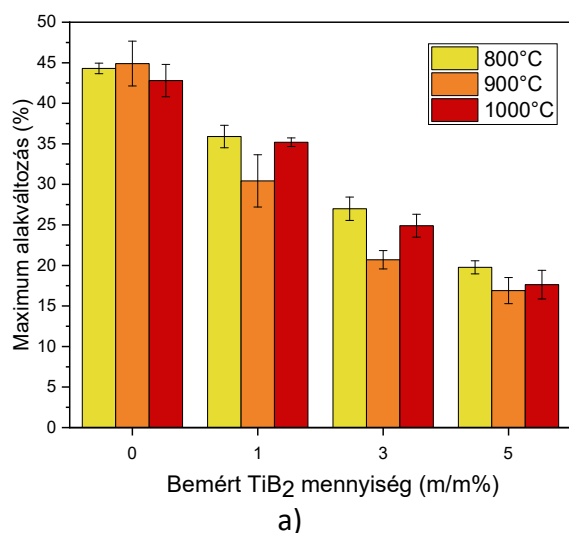
titán, illetve az ehhez az összetételhez közel eső, hasonló összetételű (Ti-1 tömeg% TiB₂) kompozit minták esetében. A 3 és 5 tömeg% TiB₂-ot tartalmazó kompozit minták esetében a különbség mértéke lecsökken, közel azonos értékeket mutatnak a kompozit minták. Hasonló jelenséget figyeltek meg Luo és társai [9] is kutatásuk során, ahol tiszta titán mintákat állítottak elő majd szintereltek argonban, illetve vákuumban. A szerzők azt tapasztalták, hogy amíg a folyáshatárban nincs szignifikáns eltérés, addig az alakváltozó képességben jelentősen megnyilvánul a különböző közegben történő szinterelés hatása, az argonban szinterelt javára. Ezt az effektust az eltérő szinterelő közegekben (argon, vákuum) történő szinterelés során kialakuló eltérő, az argonban szintereltek esetében kedvezőbb porozitások méretével, morfológiájával és a mátrixban történő eloszlásával magyarázták.



2. ábra Az argonban (a) és vákuumban (b) szinterelt különböző összetételű kompozitok nyomóvizsgálattal meghatározott folyáshatár értékei

2. táblázat Az argonban és vákuumban szinterelt különböző összetételű kompozitok nyomóvizsgálattal meghatározott folyáshatár értékei

Argonban - Vákuumban szinterelt kompozit minták folyáshatára (MPa - MPa)								
Szinterelési hőmérséklet (°C)	Bemért TiB ₂ mennyiség (m/m%)							
	0		1		3		5	
800	626 ± 40	421 ± 9	704 ± 38	539 ± 21	808 ± 13	650 ± 19	829 ± 41	737 ± 136
900	587 ± 32	446 ± 7	714 ± 32	592 ± 29	789 ± 78	738 ± 43	908 ± 14	901 ± 88
1000	605 ± 16	503 ± 27	736 ± 64	638 ± 34	876 ± 103	806 ± 20	900 ± 103	927 ± 74



3. ábra Az argonban (a) és vákuumban (b) szinterelt különböző összetételű kompozitok nyomóvizsgálatok meghatározott maximum alakváltozása

3. táblázat Az argonban és vákuumban szinterelt különböző összetételű kompozitok nyomóvizsgálattal meghatározott legnagyobb alakváltozásához tartozó értékei

Argonban - Vákuumban szinterelt kompozit minták maximum alakváltozó képessége (% - %)								
Szinterelési hőmérséklet (°C)	Bemért TiB ₂ mennyiség (m/m%)							
	0	1	3	5	0	1	3	5
800	44,3 ± 0,7	34,4 ± 0,6	35,9 ± 1,4	27,7 ± 1,7	27 ± 1,4	23 ± 1,4	19,8 ± 0,8	17,3 ± 2,6
900	44,9 ± 2,8	31,8 ± 6,4	30,4 ± 3,2	28,5 ± 0,2	20,7 ± 1,1	20,8 ± 2,2	16,9 ± 1,6	15 ± 1,5
1000	42,8 ± 2	34,1 ± 1	35,2 ± 0,5	28,4 ± 0,6	24,9 ± 1,4	20,4 ± 0,8	17,6 ± 1,8	13,8 ± 0,4

4. Összefoglalás

Az elvégzett vizsgálatok eredményei alapján kijelenthető, hogy:

- A legnagyobb folyáshatárral az 1000°C-on argonban, illetve vákuumban szinterelt 5 tömeg% TiB₂-ot tartalmazó kompozit minták rendelkeznek, ami meghaladja a tiszta titán minták folyáshatárát és még kellő alakváltozó képességgel rendelkeznek
- A különböző szinterelő közegnek (argon, vákuum) van hatása a kompozit minták végső tulajdonságára, így a technológiai paraméterek jelentősen befolyásolni tudják a végső kompozit tulajdonságait
- Az argon bizonyult a jobb szinterelő közegnek, tiszta titán vagy ahhoz közeli összetételű titán alapú kompozitok, relatív sűrűség, folyáshatár és alakváltozó képesség szempontjából

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatallódó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalomjegyzék

- [1] – Norgate, T. E., Wellwood, G., The potential applications for titanium metal powder and their life cycle impacts. JOM, 2006, 58(9), 58–63
- [2] – Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., Gogia, A. K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. Prog Mater. Sci., 2009, 54(3), 397–425

- [3] – Tjong, S., Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Mat. Sci. Eng. R.*, 2000, 29(3-4), 49–113
- [4] – Ravi Chandran, K. S., Panda, K. B., Sahay, S. S., TiBw-reinforced Ti composites: Processing, properties, application prospects, and research needs, *JOM*, 2004, 56(5), 42–48
- [5] – Sabahi Namini, A., Azadbeh, M., Shahedi Asl, M., Effect of TiB₂ content on the characteristics of spark plasma sintered Ti–TiBw composites, *Adv. Powder Technol.*, 2017, 28(6), 1564–1572
- [6] – Liu, L., Minasyan, T., Ivanov, R., Aydinyan, S., Hussainova, I., Selective laser melting of TiB₂-Ti composite with high content of ceramic phase, *Ceram. Int.*, 2020, 46(13) 21128-21135
- [7] – Mohammadzadeh, A., Azadbeh, M., Danninger, H., Namini, A. S., Ti-TiB₂ composites consolidated by spark plasma sintering: reaction mechanism, characteristics of in-situ formed phases and densification behavior, *Mater. Chem. Phys.*, 2019, 122556
- [8] – Attar, H., Bönisch, M., Calin, M., Zhang, L.-C., Scudino, S., Eckert, J., Selective laser melting of in situ titanium–titanium boride composites: Processing, microstructure and mechanical properties, *Acta Mater.*, 2014, 76, 13-22
- [9] – S.D. Luo, B. Liu, J. Tian, M. Qian, Sintering of titanium in argon and vacuum: Pore evolution and mechanical properties, *Int. J. Refract. Met. H.*, 2020, 90 105226
- [10] – R. Casati, M. Vedani, Metal matrix composites reinforced by nano-particles – A review, *Metals*, 2014, 4(1), 65-83
- [11] – H. Guo, Z. Zhang, Processing and strengthening mechanisms of boron-carbide-reinforced aluminum matrix composites, 2018, 73(2), 62-67
- [12] – K. Ma, E. J. Lavernia, J. M. Schhoenung, Particulate reinforced aluminum alloy matrix composites – A review on the effect of microconstituents, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2017, 48, 91-104