

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

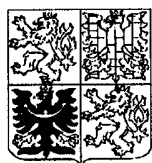
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3067-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23. 03. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **31.03.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/9506640**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 01. 99**
(Věstník č. 1/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/01290**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/30550**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 22 C 1/10
C 22 C 1/02
C 22 B 9/10

(71) Přihlášovatel:

MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT
BESCHRÄNKTER HAFTUNG, Darmstadt,
DE;

(72) Původce:

Jha Animesh, Uxbridge, GB;
Cannon Stuart Martin, Uxbridge, GB;
Dometakis Chris, Uxbridge, GB;
Troth Elisabeth, Uxbridge, GB;

(74) Zástupce:

Hořejš Milan Dr. Ing., Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kompozity se základní kovovou hmotou
slitin hliníku vyztužené keramickými
částicemi boridu titanu**

(57) Anotace:

Kompozit kovové základní hmoty hliníku nebo hliníkové slitiny je keramicky vyztužený stejněměrně rozptýlenými částicemi boridu titaničitého o velikosti menší než 2.μm a objemovém procentu keramické fáze TiB₂ 0-60 % základní hmoty. První způsob výroby je založen na dispergování keramické fáze /boridu titanu/ v tekutém hliníku nebo v hliníkové slitině, smísení keramické fáze s kryolitem nebo s jiným práškovitým fluoridovým tavidlem a tavení směsi společně s fází hliníku nebo hliníkové slitiny při teplotě 700 až 1000°C. Při druhém způsobu se fluoridové tavidlo redukuje in situ buď roztaveným hliníkem nebo jeho legujícími prvky /hořčíkem, vápníkem/ k vytvoření krystalitů TiB₂ odlišné velikosti částic a odlišného rozdělení velikosti částic, než jaké může být předem určeno nastavením složení tavidla a slitiny a zpracovací teploty. Tavidlo k vytvoření kompositu kovové

základní hmoty hliníku nebo hliníkové slitiny vyztuženého keramikou je tvořeno směsí M₂TiF₆, MBF₄ a popřípadě M F₂, kde M je lithium, sodík a draslík a M je dvojmocný kov.

CZ 3067-97 A3

01-1895-97-Ho

Komposity se základní kovovou hmotou slitin hliníku vyztužené keramickými částicemi boridu titanu

Oblast techniky

Vynález se týká výroby kompositů se základní kovovou hmotou slitin hliníku vyztužených keramickými částicemi boridu titanu (TiB_2).

Dosavadní stav techniky

Přednosti materiálů z lehkých slitin pro aplikace ve strojírenství jsou uznávány pro jejich pevnost, houževnatost a především pro specifický modul pružnosti. V důsledku toho byly podnětem v letectví a ve stavbě automobilů úspory paliva a dlouhá životnost v provozu. V posledních dvou desetiletích se objevil nový typ materiálu, založený na vyztužení keramickými materiály o nízké hustotě a odolávajícími vysokým teplotám: jmenovitě karbidu křemíku, oxidu hlinitého a uhlíkových vláken. Vyztužení se dosahuje těmito materiály buď ve tvaru částic nebo vláken, což vede k podstatnému snížení hustoty, součinitele tepelné roztažnosti a ke zlepšení hodnoty modulu pružnosti. Kombinovaný efekt vlastností základní hmoty a vyztužení se proto pozoruje u kompositů s kovovou základní hmotou. Na základě laboratorních zkoušek byly vyvinuty nové způsoby výroby kompositů s kovovou základní hmotou, jmenovitě sprejové formování Al-slitina/ SiC , tlakové a infiltrační lití kompositů s kovovou základní hmotou vyztužených vlákny, včetně mísení prášků a protlačování (například T.W. Clyne a P.J. Withers: An Introduction to Metal-Matrix Composites, Cambridge Solistate Science Series, Cambridge University Press str. 318 až 359, 1993).

Tyto metody poskytují potenciální přednosti jak z hlediska ziskovosti, tak z hlediska materiálových

vlastností. Také se nyní staly dostupnými laboratorní metody pro komerční výrobu materiálů v malém měřítku a tudíž si shora popsané způsoby výroby kompositů s kovovou základní hmotou vzájemně konkurují.

Experimentální údaje poukazují také na některé problémy vedoucí k vytváření vad, jako je tvoření dutin během infiltrace tekutého kovu a reakce vláken s kovem, nebo špatná orientace vláken během tlakového lití. V procesech sprejového lití, což je rychlé ochlazení dvoufázové směsi, totiž tekutého kovu a jemných keramických částic, je cena výroby kovu vysoká. Kromě toho sprejovým litím vyrobený ingot vyžaduje další zpracování, neboť je do značné míry porézní a ingot nemůže být vytvarován během výrobního procesu. Cenové porovnání ukazuje, že cesta protlačování prášku vytváří materiály nepříjemně vysoké ceny. Nová technologie byla nicméně použita k výrobě velkého rozsahu sportovních náčiní, kde byla vysoká výrobní cena dosud oprávněná. Například o tom hovoří článek T.W. Clyne a P.J. Withers: An Introduction to Metal-Matrix Composites, Cambridge Solistate Science Series, Cambridge University Press str. 459 až 470, 1993.

Při použití popsaných technik nebyla cena automobilních a leteckých součástí oprávněná a z toho důvodu zůstává trh kompositů s kovovou základní hmotou pro automobily, letectví a jiné strojní aplikace dosud nejistý. Výrobní cena automobilních a leteckých konstrukčních strojních součástí zůstává neskutečně vysoká a tudíž trh pro kompozity s kovovou základní hmotou v podstatě neexistoval.

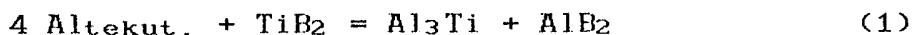
Vedle vysoké ceny materiálů, vyrobených popsanými způsoby, zůstává nevyřešen ještě závažnější problém, týkající se dlouhodobé spolehlivosti kompositů Al-SiC, zejména pro aplikace za vysokých teplot. Při dlouhodobém vystavení podmínkám provozu za vysokých teplot má hliník časem sklon

reagovat s karbidem křemíku. Karbid hliníku, který se také ochotně tvoří jako křehká vrstva na rozhraní základní hmoty a výztuhy při zpracování v tekutém stavu, má škodlivý vliv na houževnatost kompozitových materiálů za vysokých teplot. Karbid hliníku je také náchylný na napadení vlhkostí a hydrolyzuje se na hydroxid hliníku a plynným produktem reakce je metan. Je známo, že toto napadání vlhkostí způsobuje korozi kolem částic karbidu křemíku a rozhraní uhlíkové vlákno-základní hmota. Výsledkem je, že součást může být značně oslabena. Houževnatost materiálu a mez únavy, což jsou nejvýznamnější vlastnosti u pohybujících se strojních součástí, trpí škodlivě přítomností zkřehlé vrstvy fáze karbidu hliníku. To ovšem zpochybňuje dlouhodobou stavební spolehlivost kompozitů Al/SiC a Al/uhlíková vlákna za vysokých teplot.

Dalším problémem je recyklování kompozitů Al/SiC a Al/uhlíková vlákna vzhledem k nežádoucí přítomnosti křemíku a uhlíku v kovové fázi. Očekává se, že to povede ke stohování nerecyklovatelných kompozitů hliníkových slitin, což také přispěje k celkové ceně kompozitových materiálů.

Nedávno se jako slibný kandidát ve výrobě kompozitů s kovovou základní hmotou ukázaly materiály na bázi titanu. Borid titanu a karbid titanu se tradičně používaly jako zjemňovače zrna hliníkových slitin. Je známo, že keramická fáze se mikrostrukturálně přizpůsobí kovové základní hmotě a slitině propůjčuje významné zlepšení mechanických vlastností, kterých lze sotva dosáhnout u vyztužení karbidem křemíku a uhlíkovými vlákny. Boridová keramická fáze nereaguje agresivně s tekutým kovem za vzniku intermediální vrstvy zkřehlé fáze. Technologie dispergování borité fáze používající tavení a odlévání hliníkové slitiny ve vzduchu je dobře vyzkoušenou technologií za posledních 50 let v hliníkovém průmyslu k výrobě základní slitiny se zjemněným zrnem

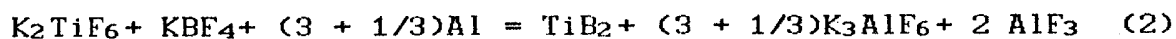
a hliníkových jemnozrnných odlitků pro tvarování. Reakce zjemňování zrna probíhá podle rovnice:



což je významným hlediskem TiB_2 a odvozené disperse keramické fáze v kovové fázi. Jak AlB_2 a/nebo směsný diborid $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$, které se tvoří jako důsledek reakce zjemňující zrna, mají stejnou strukturu jako TiB_2 a tudíž podle Hume-Rotheryho zákona vykazují rozšířenou rozpustnost.

Tento tuhý roztok boridové fáze, mající stejnou krystalovou strukturu jako TiB_2 , je mezifázově a krystalograficky kompatibilní se základní hmotou slitiny. To je jedním z důvodů, proč má hliníková slitina se zjemněným zrnem lepší únavové vlastnosti, z hlediska vzájemného provázání hranic zrn a dislokací komplexní boridovou fází, což je význak běžně pozorovaný u superslitin pro vysoké teploty. Výsledkem příznivé mezifázové reakce a nižší rozpustnosti komplexních boridů v základní hmotě, je komposit Al-TiB_2 mikrostrukturálně daleko nejlepším kompozitovým materiálem, schopným vykazovat lepší únavové a lomové vlastnosti za nízkých teplot. O některých mechanických vlastnostech kompositů základní hmoty hliníkové slitiny s TiB_2 v litém i v žíhaném stavu se pojednává v britském patentovém spise číslo GB-A-2.259,308. Karbid titanu zlepšuje vlastnosti stejným způsobem jako TiB_2 , avšak menší měrou.

Metalurgická společnost London Scandinavian Metallurgical (LSM) Company vyvinula nedávno techniku dispergace keramiky in situ, popsanou v britských patentových spisech číslo GB-A-2 257985, GB-A-2 259308 a GB-A-2 259309. Tato metoda používá směsi tavidla K_2TiF_6 a KBF_4 ve styku s roztaveným hliníkem. Chemický proces dispergování TiB_2 v hliníkových slitinách je rozšířením reakce ke zjemnění zrna:



Je to technika insitu, nazývaná též reaktiví technika lití ("reactive casting technique"), přičemž keramická fáze (TiB_2) se tvoří reakcí (2) a je následně dispergována v roztavené slitině.

Patentové spisy zdůrazňují, že výsledkem procesu je vytvoření produktu litého hliníku a TiB_2 s maximálně 9 objemovými procenty keramické fáze (GB-A-2,257,985). Dosud nebyly publikovány žádnou výzkumnou skupinou ve světě zprávy o zlepšení objemové frakce disperse fáze boridu titaničitého.

Podstata vynálezu

Způsob výroby kompositu se základní kovovou hmotou slitin hliníku vyztuženého keramickými částicemi boridu titanu, spočívá podle vynálezu v tom, že se kombinuje roztavený hliník s roztaveným tavidlem v inertním prostředí v podstatě prostém kyslíku a vlhkosti.

Podle vynálezu se vyrábí keramicky vyztužený komposit s kovovou základní hmotou způsobem, spočívajícím v dispergování keramické fáze v tekutém hliníku nebo hliníkové slitině, ve smísení keramické fáze buď exogenně s tavidlem a v tavení směsi společně s fází hliníkové slitiny pro dispergování nebo ve formování in situ reakcí (2) v inertním prostředí. Oba procesy poskytují vyšší objemové podíly TiB_2 v hliníkových slitinách, než jaké poskytuje proces LSM.

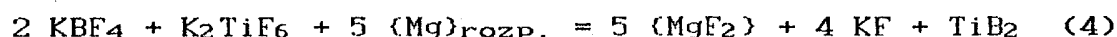
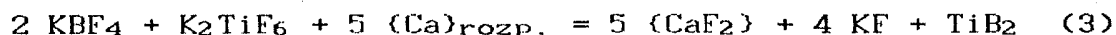
Podle výhodného provedení je dispergace keramické fáze TiB_2 v tekutých hliníkových slitinách dosahováno technikou používající roztaveného tavidla, zejména fluoridů (k dispergování keramické fáze v roztavených hliníkových slitinách se dá použít také tavidlových směsí oxid/fluorid). To se nazývá "dispergace keramických částic TiB_2 ve slitinách hliníku ex situ". Při této technice se smísí keramická fáze

s práškem vhodného tavidla a roztaví se společně s fází slitiny k dispergaci v inertní atmosféře. Roztavené tavidlo usnadňuje dispergaci keramické fáze v roztaveném hliníku snížením mezifázové energie mezi tavidlem, kovem a keramickou fází. Při technice ex situ jsou vlastnosti kompositů Al-TiB₂ určovány vlastnostmi prášků, vnesených do lázně pomocí roztaveného tavidla. Objemové procento keramické fáze (TiB₂) je úměrně svázáno s hmotnostním procentem TiB₂ ve výchozím tavidle před tavením. Technika tedy může poskytovat velmi vysoké objemové procento (>30%) keramické disperse v základní hmotě hliníkové slitiny.

Vedle techniky ex situ, založené na zpracování roztaveného fluoridového tavidla roztaveným hliníkem, byl vyvinut jedinečný způsob pro vytvoření keramické fáze in situ, který může také výrazně zlepšit dispergaci keramické fáze. Nová technika in situ se radikálně odlišuje od metody reaktivního odlévání, vyvinuté v LSM, chemickým složením zvoleného tavidla, řízením mikrostruktury manipulací se složením slitiny a tavidla, velikostí a rozdělením velikostí částic vytvořené keramické fáze a přijatým způsobem zpracování. Shora popsaná technika poskytuje novou metodu odlévání a tvarování kompozitových ingotů s kovovou základní hmotou s rozsahem objemových frakcí disperse keramické fáze. Jak velikost, tak rozdělení velikosti keramické fáze se dá také řídit projednávanou technikou in situ. Maximální objemové procento v homogenní struktuře keramické fáze by mohlo být až 60 % TiB₂ v základní hmotě hliníkové slitiny.

K usnadnění dispergace TiB₂ byla určena řada nových složení tavidel, dosud neznámých ve slévárnách hliníkových slitin. Úplně nový rozsah materiálů na bázi Al-TiB₂ je odvozen od techniky in situ, ve které jsou vlastnosti litých materiálů určeny složením tavidla, chemickým složením slitinové fáze a atmosférou tavení.

Při této nové technice dispergování in situ pomocí roztaveného tavidla, kovového vápníku nebo hořčíku, buď rozpuštěného ve slitinové fázi nebo v roztaveném tavidle, se současně redukuje MBF_4 a M_2TiF_6 na TiB_2 , KF , a MgF_2 a CaF_2 . Zde znamená M například lithium, sodík nebo draslík. Do tavidla může být také přidán hořčík a vápník jako složka k dispergování keramické fáze. Tavidlo může být též obměněno vnesením iontů zirkonu místo iontů titanu. Ionty zirkonu i titanu mohou být v tavidlové fázi obsaženy současně. V inertním a částečně v redukčním prostředí probíhající reakce



jsou termodynamicky výhodnější než redukční reakce K_2TiF_6 a KBF_4 kovovým hliníkem ve vzduchu, jak to navrhuje proces LSM. Aluminotermická redukce fluoridů ve vzduchu nebo v atmosféře bohaté na kyslík není novou koncepcí, jelikož tohoto principu se používá ke zjemňování zrna hliníkových slitin v posledních 40 až 50 letech. Proces LSM je jen rozšířením reakce ke zjemnění zrna hliníkových slitin. Velké příznivé termodynamické hnací síly pro metalotermické redukční procesy Al , Mg a Ca se dá docílit pouze ve prospěch vytváření TiB_2 zaručením částečně redukční nebo inertní atmosféry, takže reagující kovy neoxidují a plně se podílejí na redukčních reakcích (3) a (4). Příznivá termodynamická hnací síla pro redukční reakci umožňuje ovládat velikost krystalů TiB_2 v dispergovaném stavu ovládáním nukleačního procesu, který je silně závislý na Gibbsových volných a povrchových energiích. Vzduch jako zpracovací atmosféra nepříznivě ovlivňuje dispergační proces, usnadňováním oxidace TiB_2 , dispergovaného v hliníkové slitině, a nepříznivým měněním mezifázové energie mezi keramickou a kovovou fází.

U provedení, využívajících fluoridového nebo halogenidového

tavidla na bázi lithia a hořčíku, to může být zredukováno na vytváření slitin Al-Li a Al-Mg.

Obou metod, jak ex situ, tak in situ, k dispergování keramické fáze v roztaveném hliníku, lze pohotově využít k výrobě velké řady strojírenských materiálů pro aplikace v automobilním průmyslu, v letectví a v tribologii.

Inertní prostředí je s výhodou prostá dusíku. Prostedí může obsahovat směs kyslíku a vlhkosti ve množství objemově nižším než 1,0 %. Avšak podle výhodného provedení obsahuje prostředí směs kyslíku a vlhkosti ve množství objemově nižším než 0,1 %.

U techniky ex situ může způsob zahrnovat operace dispergování keramické fáze v tekutém hliníku v inertním prostředí, mísení keramické fáze s tavidlem, přičemž tavidlo operativně snižuje parciální tlak kyslíku a tavení směsi spolu s fází hliníku nebo slitiny hliníku k dispergování. Keramická fáze může obsahovat borid titaničitý.

U techniky in situ může způsob zahrnovat operace dispergování boridu titanu redukcí roztavených fluoridů obsahujících titan a bór roztaveným hliníkem nebo hliníkovou slitinou nebo reaktivními kovy jako je hořčík, vápník obsažený ve slitině nebo v tavidlu.

Tavidlo s výhodou obsahuje prášek kovového hořčíku a kovového vápníku jako redukční činidlo. Tavidlem může být fluoridové tavidlo a musí mít rozpustnost pro kyslík ve formě oxidu hlinitého.

S výhodou je tavidlem kryolit vytvářený buď po reakci in situ M_2TiF_6 a MBF_4 nebo jiný alkalický kov nebo kov alkalických zemin nebo fluoridy, nebo přidaný jako tavidlo

samotné při tavení hliníku. Způsob s výhodou zahrnuje zirkon ve slitinové fázi jako facetující činidlo keramických krystalů nebo nahrazení zirkonu buď hafniem nebo chromem. Tavidlo může být redukováno rozpuštěným vápníkem a/nebo rozpuštěným hořčíkem. Hliníková slitina se s výhodou taví v prostředí argonu nebo ve směsném prostředí argonu a vodíku.

Způsobem podle vynálezu se získá komposit keramikou vyztužené základní hmoty hliníkové slitiny obsahující ve slitině dispersi keramické fáze boridu titanu v mikrometrové a v nanometrové velikosti.

Podle výhodného provedení je objemové množství keramické fáze 0 až 50 % a velikost částic boridu titanu je menší než v podstatě 5 μm , nejvýhodněji menší než v podstatě 2 μm a keramická fáze je v podstatě homogenně rozptýlena v základní hmotě.

Vynález se také týká tavidla k vytváření kompositu keramicky vyztužené základní kovové hmoty hliníkové slitiny, obsahující směs M_2TiF_6 a MBF_4 , kde znamená M lithium, sodík nebo draslík. Tavidlo může být na bázi lithia a/nebo hořčíku, nebo může obsahovat $\text{M}'\text{F}_2$, kde M' znamená ionty dvojmocného kovu.

Vynález se rovněž týká zařízení k výrobě kompositu keramicky vyztužené základní kovové hmoty hliníkové slitiny, tvořeného utěsněnou reakční komorou, umístěnou uvnitř pece, a prostředky k vytváření uvnitř reakční komory inertního prostředí v podstatě prostého kyslíku a vlhkosti. Prostředky k vytváření inertního prostředí zahrnují s výhodou dávku inertního plynu v podstatě prostého kyslíku a vlhkosti. Reakční komorou je s výhodou měděná reakční nádoba.

Vynález objasňuje, nijak však neomezuje, následující příklad praktického provedení pomocí přiložených obrázků.

Seznam obrázků

Na obr. 1 je v řezu znázorněn příklad vodou chlazeného měděného kelímku, běžně používaného pro výhodné elektro-tavidlové tavení a přetavování. Šipkami je vyznačen přívod a odvod chladicí vody a přívod argonu.

Na obr. 2a až 2c jsou mikrosnímky boridu titanu dispergovaného v hliníkových slitinách v litém stavu.

Je zřejmé, že veškeré hodnoty složek nebo udané rozsahy se mohou měnit a/nebo rozšiřovat v rozsahu zamýšleného efektu, jak je pracovníkům v oboru známo.

Příklady provedení vynálezu

Zde popsaná mikrostruktura kompositu s kovovou základní hmotou se dá získat pomocí jakéhokoli vhodného způsobu tavení v ochranném prostředí (prostředí prosté kyslíku, dusíku a vlhkosti), jak to vyplývá z následujícího popisu. Může se to provádět například v peci s ochranným prostředím, vytápené plynem nebo v indukční peci s protékajícím argonem nebo směsí argon-vodík k udržení v tavicí nádobě prostředí s nízkým obsahem kyslíku, dusíku a vlhkosti. V případě vynálezu je použito indukčního nebo odporového ohřevu. Obr. 2a znázorňuje základní hmotu Al-Li a obr. 2b základní hmotu Al-Mg-Zr, zatímco obr. 2c znázorňuje mikrostrukturu exogenně dispergovaných částic TiB_2 ve slitině hliníku s hmotnostně 4,5 % mědi.

Dispergace částic boridu titaničitého v rozsahu roztavené hliníkové slitiny je dosaženo provedením následujících operací. Proces byl sledován jak ve 20 gramové, tak 1-kilové vsázce roztavené hliníkové slitiny.

a) V prostředí suchého argonu nebo směsi argon-vodík se tavilo několik hliníkových slitin, jmenovitě komerčních 1xxx řad, s udáním hmotnostních procent Al-Li(0 až 5 %), Al-Cu (0 až 5 %), Al-Mg(0 až 8 %) a Al-Si(0 až 10 %). Zvolená isoterma zpracování tekutého kovu byla zvolena 700 °C a 1000 °C, což bylo možno určit předem z teploty likvidu a známé lící teploty příslušného složení slitiny.

b) Při tavení slitiny příslušného složení se smísil prášek boridu titanu s fluoridovým tavidlem, jmenovitě s kryolitem ($3\text{MF} \cdot \text{AlF}_3 \cdot \text{M} \cdot \text{Li, Na a K}$). Tavidlo smísené s keramickým práškem se tavilo s hliníkovou slitinou procesem dispergace exsitu. Po úplném natavení slitiny se také přidalo dodatečné množství keramického prášku. Tento způsob dovoluje ovládat objemový podíl dispergované fáze.

Technikou in situ se provedla za pomoci tavidla dispergace keramické fáze natavením různých hliníkových slitin a složení tavidla v prostředí s nízkým kyslíkovým potenciálem udržováním proudu inertního plynu jako Ar nebo směsi Ar-4 % H v tavicí komoře. Zařízení, znázorněného na obr. 1, může být použito ke kontinuální výrobě ingotů s kovovou základní hmotou. Kelímek je s výhodou zhotoven z vodou chlazené mědi.

c) Po homogenizační periodě nad teplotou tavení slitinové fáze, která mohla být 700 °C až 1000 °C podle složení slitiny a tavidla, se tekutý kov dispergovaný keramickou fází ochladil buď odlitím do formy nebo ponecháním v tavicí nádobě k pomalému vychladnutí.

Po odlití byly ingoty zkoumány k upřesnění objemových frakcí dispergované fáze a výsledných vlastností kompozitů s kovovou základní hmotou. Při shora popsaném způsobu je žádaná keramická fáze smíšena s vhodným tavidlem, s výhodou s fluoridovým tavidlem, které má s výhodou konečnou rozpustnost

pro oxid hliníkový. To mění mezifázové napětí mezi oxidem hlinitým a tekutým kovem k zajištění energeticky výhodnějšího mezifázového napětí (σ) mezi keramickou fází a kovem (to jest $\sigma_{Al/Cer} < \sigma_{Al/oxid\ hlinitý}$) k dosažení maximální dispergace. Podmínky mezifázového napětí vyvíjí tlak na zpracovací parametry a na použité zařízení. Prvním, a nejvíce proměnným, je celkový obsah kyslíku v tavidle, v keramickém prášku a v kovu, což podmiňuje kyslíkový potenciál pro stabilitu neproniknutelné vrstvy oxidu hlinitého. Přítomnost neproniknutelné vrstvy oxidu hlinitého brání dispergaci keramické fáze. Pokud jsou v tavicím prostředí obsaženy nečistoty, jako vodní pára a oxid uhličitý, vzrůstá povrchová kontaminace keramického prášku kyslíkem, což vede ke špatné dispergaci keramické fáze v tekutém kovu. Z toho důvodu je třeba používat tavidla a prostředí, ve které se má proces odbývat, má být v podstatě prosté vlhkosti a nečistot obsahujících kyslík, což výlučně určuje kyslíkový potenciál v lázni tavidla a ovlivňuje tvoření neproniknutelné vrstvy oxidu hlinitého.

Výhodné tavidlo je definováno jako roztavená fáze, která slouží k následujícím účelům a v důsledku toho napomáhá dispergaci keramické fáze. Má následující vlastnosti:

i) s výhodou musí vykazovat rozpustnost vůči oxidu hlinitému, takže kyslík obsažený v podobě oxidu hlinitého může být snadno odstraněn z roztaveného rozhraní tavidlo-kov,

ii) je také fází, která působí jako zásobník prvků, které snižují povrchovou energii roztaveného hliníku nebo hliníkových slitin. Tato fáze působí také jako zásobník reaktivních prvků, jako je lithium, hořčík a zirkon, které se mohou snadno rozpustit v hliníkové slitině k vytvoření nových slitin,

iii) je to fáze ovládající nukleační proces keramické fáze,

vytvořené jako výsledek redukční reakce mezi kovem a tavidlem, definované rovnicemi 2 až 4.

Tavidlo pro proces in situ je směsí M_2TiF_6 a MBF_4 , kde M znamená lithium, sodík nebo draslík. Do této směsi jsou také přidávány sloučeniny $M'F_2$. Pro nanometrickou velikost (50 až 100 nm) disperse TiB_2 jsou výhodná tavidla na bázi lithia. Pro hrubší částice TiB_2 než 100 nm, by mohlo být tavidlo kombinací $M'F_2$ a směsí M_2TiF_6 a MBF_4 . K vytváření nových slitin, například Al-Li, Al-Mg a Al-Li-Mg by mělo tavidlo obsahovat lithium a hořčík.

Tavicí prostředí má být prosté kyslíku a vlhkosti k minimalizaci tvoření oxidu hlinitého. Je také výhodné regulovat koncentraci zbytkového dusíku v inertním prostředí ke snížení nebezpečí, že důležité sloučeniny se ztratí v podobě nitridů. Výhodnou maximálně přípustnou mezí celkového obsahu kyslíku by mělo být objemově 0,1 % v plynné fázi. Nad touto mezí je proces dispergování keramické fáze ohrožen přítomností neproniknutelné vrstvy oxidu hlinitého.

Zjistilo se, že zlepšených výsledků lze dosáhnout s obsahem vlhkosti nižším než objemově 5 % a s obsahem kyslíku objemově nižším než 5 %. Významně lepší výsledky jsou dosažitelné, jsou-li obsahy jak vlhkosti, tak kyslíku objemově nižší než 1 %. Ideálních výsledků se však dosahuje při procesech in situ, je-li objemový obsah směsi kyslíku a vlhkosti nižší než 0,1 % a při procesech ex situ nižší než 5 %.

Výsledky mohou být dále zlepšeny zaručením, že zpracovací prostředí je v podstatě prostá dusíku.

Smáčivost mezi keramickou fází a kovovým hliníkem může být také zlepšena, když se nechá tavidlo reagovat s oxidem hlinitým za vzniku komplexního oxyfluoridu. Tavený kryolit je

jedním takovým tavidlem a za podmínek tavení v inertním prostředí může rozpouštět zbytková množství oxidu hlinitého z rozhraní tavidlo-kov a podporovat dispergaci exogenních částic TiB_2 . Přísada kryolitu jako tavidla proto zlepšuje dispergaci TiB_2 . Ukázalo se, že dispergace TiB_2 v přítomnosti vodného nebo částečně vodného KBF_4 a K_2TiF_6 , vyjádřená reakcí (2), není příliš povzbudivá, jelikož tyto dva fluoridy absorbují také významné množství vlhkosti a v důsledku toho podporují tvoření oxidu hlinitého na rozhraní tavidlo-kov. V přítomnosti nadbytku kyslíku se fluoridové tavidlo nasytí rychle oxidem hlinitým; směs se pak stává neschopnou odstranit další množství oxidu hlinitého, vytvořeného na rozhraní. Toto snížení kapacity rozpustnosti oxidu hlinitého v roztaveném kryolitu je omezeno v dosavadním stavu techniky vlivem použití vzduchu jako zpracovacího prostředí. Dispergace TiB_2 , vytvořeného jako výsledek reakce fluoridového tavidla s kovem, zůstává zachycena na rozhraní tavidlo-kov. Přítomnost oxidem hlinitým nasyceného kryolitu proto zabraňuje dispergaci TiB_2 , vytvořeného in situ. Iontotvorný sklon kryolitu vytvářet komplex s oxidem hlinitým a s příbuznými fluoridovými tavidly rychle mění mezifázovou energii mezi oxidem hlinitým a kovovým hliníkem. Celková koncentrace nečistot, odvozených od vlhkosti a kyslíku použitého fluoridového tavidla pro dispergování by měla být vždy nižší než rozpustnost kyslíku k nasycení (v podobě rozpuštěného oxidu hlinitého) v tavidlu. Je-li tato mez rozpustnosti nízká pro příslušný druh fluoridového tavidla, dochází k vysrážení oxidu hlinitého z tavidla jako mezifázové bariéry mezi kovem a roztaveným tavidlem. Tato tenká vrstva oxidu hlinitého nepříznivě ovlivňuje transport a dispergaci TiB_2 v roztavených hliníkových slitinách.

Složení tavidel, použitých k dispergování TiB_2 technikou in situ a ex situ je jedinečné. V každém případě byla složení tavidel vyhledána k dobru dispergačního procesu. Zejména přítomnost iontů lithia, hořčíku a zirkovu je výhodná

v tavidlech k napomáhání dispergace TiB_2 v hliníkových slitinách. Prvky upravující povrchovou energii slitinové fáze (například lithium, hořčík, olovo, bismut, zirkon a železo) se začleňují do tavidel jako významné složky. Pro dispergování TiB_2 lze použít tavidel následujících typů:

- halogenidové tavidlo (fluorid plus chlorid)
- oxidové tavidlo
- směs halogenidového a oxidového tavidla.

Zpracovací prostředí musí být suché a inertní, jak shora uvedeno. Tavidla s halogenidy a oxidy poskytují podobné výsledky v tom, že snižují povrchovou energii roztaveného hliníku a hliníkových slitin, jak je to pozorováno u fluoridů. Snižování povrchové energie slitinové fáze je jednou z nejvýznamnějších úloh tavidla při napomáhání dispergačnímu procesu. Tento princip platí jak u procesu in situ, tak u procesu ex situ. Snížení povrchové energie roztaveného hliníku a jeho slitin podporuje podmínky pro nukleaci fáze TiB_2 procesem in situ, což je jinak nemožné dosáhnout, není-li kyslíkový potenciál tavicí komory řízen.

Mikrostrukturu litých kompozitů procesem ex situ je možno měnit použitím složení tavidel, která snižují povrchovou energii kovové fáze. Z tohoto hlediska napomáhá použití tavidla na bázi lithia a hořčíku dispergování ex situ TiB_2 . Očekává se, že obsah zirkonu v tavidle vyvolá podobný účinek, k jakému dochází v procesech in situ se slitinou $\text{Al-8\%Mg-1\%Zr}$.

Smáčivost keramické fáze hliníkovou slitinou také určuje kritéria volby pro materiál kelímku. Grafit jako materiál nádoby pro roztavenou hliníkovou slitinu se hodí pouze k dosažení diperse přednostně na povrchu kovu. To vyžaduje nižší hodnotu $\text{SAI/TiB}_2/\text{C}$ než SAI/TiB_2 v přítomnosti roztaveného kryolitu. V důsledku toho bylo dispergace keramické látky dosaženo pouze na povrchu ingotu slitiny při všech

teplotách. Dosud nebylo nalezeno fluoridové tavidlo, které zajistí rozsáhlou dispergaci v celém objemu kovu, udržovaného v grafitovém kelímku, navzdory skutečnosti, že grafit je požírač kyslíku a potlačí vytváření oxidu hlinitého. Ocenit lze z termodynamického hlediska jeho úlohu při snižování parciálního tlaku kyslíku vytvářením oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého na rozhraní. Odstraňování mezifázového kyslíku tudíž ovlivní mezifázové napětí, které se pak sníží ke prospěchu povrchové dispergace TiB_2 na rozhraní kov-kelímek, jelikož $SA_{Al/TiB_2/C}$ je nižší než SA_{Al/TiB_2} .

Použití oxidu hlinitého jako materiálu kelímku s kryolitem jako tavidlem je výhodné. To je založeno na shora popsaných principech mezifázové energie. Při použití oxidu hliníku jako materiálu kelímku lze pozorovat významné zlepšení dispergace keramické fáze v roztaveném hliníku. Důvodem je, že $Soxid\ hliníky/kryolit$ mezifázového napětí převládá na rozhraní stěny kelímku a tavidla, čímž je uměle zvýšeno mezifázové napětí $Soxid\ hlinitý/tavidlo/TiB_2$. Tento nárůst rozdílu povrchové energie mezi $Soxid\ hliníky/kryolit$ a $Soxid\ hlinitý/tavidlo/TiB_2$ podporuje povrchově vyvolanou migraci TiB_2 z rozhraní oxid hlinitý/tavidlo/ TiB_2 v blízkosti stěny kelímku do energeticky výhodnějšího rozhraní Al/TiB_2 v celém kovu.

K pochopení mezifázové energie mezi keramickou a kovovou fází se dochází z prvního principu, který vyvolává teorii mezifázové vazby. Všechny legující prvky, které snižují povrchovou energii roztaveného hliníku, napomáhají dispergačnímu procesu. Tento činitel umožňuje vytvářet slitiny, které zajistí řadu mikrostruktur dispergované fáze v základní hmotě hliníkové slitiny. Obsah některých legujících prvků, jako lithia, hořčíku, zirkonu, bismutu, olova, železa a titanu umožňuje vyšší dispergaci TiB_2 v hliníkových slitinách. Avšak měď a křemík nemění významně povrchové napětí hliníku ve

srovnání s lithiem, hořčíkem a zirkonem. Přítomnost legujících prvků působí na volbu základního materiálu k dosažení vyššího modulu pružnosti. Legující prvky, které mají silný sklon k vytváření sloučenin, zlepšují obecně smáčivost a disperbaci keramické fáze v hliníkových slitinách. Z toho důvodu jsou voleny zejména slitiny Al-Mg a Al-Li jako základní materiály o nízké hustotě. Na základě snižování mezifázové energie vlivem obsahu legujících prvků se také ukázalo, že základní hmota slitiny Al-Cu je méně účinným základním materiálem než systém Al-Mg. Z tohoto hlediska se zjistilo, že lithium v tekutém hliníku je účinnější v dosahování vysokého dispergovaného objemu TiB_2 . Prvky, měnící povrchovou energii, se mohou do tavicího procesu dostat buď s tavidlem nebo s kovem. Přítomnost zirkonu napomáhá morfologickým změnám a po nukleaci pokračuje hrubnutí částic TiB_2 , vytvořených in situ reakcí 1 až 4. Má se zato, že chrom a hafnium a ostatní prvky, vytvářející boridy, mají podobné účinky. Při obsahu zirkonu jako legujícího prvku v hliníkových slitinách se pozoruje sklon k řádkování krystalů TiB_2 .

Dispergace bromidu titaničitého (TiB_2) bylo také dosaženo použitím směsi fluoridového tavidla na bázi KBF_4 , $LiBF_4$, K_2TiF_6 a Li_2TiF_6 a KF , MgF_2 , LiF a jejich variant. Přítomnost lithia v roztaveném fluoridovém tavidle (nebo v kovu nebo v obou fázích) může vyvolat bohatou nukleaci velmi jemné keramické fáze TiB_2 v roztavené hliníkové slitině. Příkladem je obr. 2a. Avšak toto pojetí, založené na porozumnění povrchové energii, vedlo také k vývoji rozpouštění legujících prvků, jako lithia, hořčíku a vápníku, v roztaveném hliníku, což nelze snadno provést v elementární podobě. Aluminotermická redukce za pomoci tavidla je také novým způsobem přípravy slitin Al-Li, Al-Mg, Al-Li-Mg a jejich kompositů.

Techniky rozpouštění legujících prvků pomocí tavidla (jak byly objeveny autorovými experimenty dispergování keramických

láték), používající dvou typů tavidlových směsí jmenovitě ($\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-KBF}_4$): hmotnostně 97 % a 3 % LiF a ($\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-KBF}_4$)_{0,8}-($\text{Li}_2\text{TiF}_6\text{-LiBF}_4$)_{0,2} poskytují hmotnostně 0,45 a 4,5 % lithia v komerčně čistém roztaveném hliníku. Chemický rozbor se prováděl na ztuhlém ingotku po pečlivém očištění tavidla z jeho povrchu. Tento způsob, zaručující vysoké koncentrace rozpuštěného lithia a hořčíku v komerční hliníkové slitině, je obzvláště atraktivní pro výrobu řady složení legur pro strukturní aplikace. Přítomnost fluoridového tavidla obzvláště snižuje pohlcování vodíku slitinou Al-Li, což je, jak známo, hlavním problémem při výrobě celistvých odlitků ze slitin hliník-lithium.

Při výhodném způsobu dispergace keramické fáze s fluoridovým tavidlem připívají povrchově aktivní prvky, jako lithium a hořčík, také k modifikaci morfologie keramické fáze TiB_2 , vytvářené in situ. Podle vynálezu se zjišťuje, že obsah hořčíku a zirkonu ve slitinové fázi vede k růstu řádkovitých krystalů TiB_2 , které se homogenně rozptýlí v hliníkové slitině. Segregace TiB_2 na hranicích zrn je v přítomnosti hořčíku minimalizována, což kontrastuje s přítomností mědi. Na obr. 2a je mikrosnímek TiB_2 dispergovaného ve slitině Al-hmotnostně 4,5 % Li za použití techniky dispergace in situ. Složení tavidla je hmotnostně 80 % stechiometrické směsi ($\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-KBF}_4$) a hmotnostně 20 % stechiometrické směsi ($\text{Li}_2\text{TiF}_6\text{-LiBF}_4$). Vytvořily se submikroskopické shluky TiB_2 , dispergované v celém ingotku. V těchto shlucích je velikost částic TiB_2 50 až 100 nm. Úsečka o délce 1 μm na obr. 2a má umožnit porovnání velikosti shluků krystalitů TiB_2 . Na obr. 2b je patrná rozsáhlá dispergace TiB_2 řádkovitého tvaru ve slitině Al-Mg (hmotnostně 8 %)-Zr(hmotnostně 1 %) pomocí dispergační techniky in situ. Použitým tavidlem je hmotnostně 100 % $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-KBF}_4$. Obr. 2c je příkladem dispergace TiB_2 technikou ex situ ve slitině Al-hmotnostně 4,5 % Cu. Částice TiB_2 jsou dispergovány exogenně v sodíko-kryolitovém tavidle.

Přítomnost lithia na druhé straně podporuje nukleaci TiB_2 a vytvářejí se částic TiB_2 submikroskopické velikosti (50 nm $< l <$ 500 nm). Při navrhování kompozitů s kovovou základní hmotou hliníkové slitiny se silně doporučuje kombinovaný účinek přítomnosti lithia a hořčíku ve slitinové fázi v morfologickém inženýrství. Dá se to provést smísením tavidel lithiumfluoridu a magnesiumfluoridu s tavidly draslíkového fluoridu. Velikost částic TiB_2 , vytvořených in situ, a jejich rozdělení závisí také na relativních poměrech fluoroborátu (MBF_4) a fluorotitanátu (M_2TiF_6) a fluoridů ($\text{M}'\text{F}_x$), přičemž M znamená ionty lithia, sodíku nebo draslíku v komplexních fluoridech, zatímco M' ionty hořčíku, vápníku, draslíku, lithia a sodíku.

Uvedených principů lze použít a aplikovat je na široký obor dispergace keramické fáze v základní hmotě jak hliníku, tak hliníkových slitin. K dosažení vyšších objemových frakcí keramické disperze v kovové základní hmotě byly vyvinuty následující způsoby:

a) Disperze keramické fáze v roztaveném kovu se dosáhne pomocí vhodného tavidla. Tím může být kryolit nebo kterékoli jiné fluoridové nebo monofluoridové tavidlo, které splňuje shora uvedené podmínky mezifázového napětí. Základní slitinu lze tavit pomocí indukční cívky nebo v plynu vytápěné peci nebo v muflové peci nebo v jednotce pro elektrofluxové přetavování, jak znázorněno na obr. 1. S dispergováním se může začít buď po natavení nebo během tavení hliníku za pomoci vhodného tavidla, pokud jsou splněny podmínky pro udržení parciálního tlaku kyslíku a mezifázového napětí. Po dispergování keramické fáze může být dvoufázová směs keramiky s kovem odlita do vhodného tvaru použitím kteréhokoli běžného způsobu lití, kokilového, gravitačního nebo lití do písku. Dispergace lze také dosáhnout cestou roztaveného K_2TiF_6 a KBF_4 , nebo kterékoli jiné shora popsané směsi tavidel

s exogenním TiB_2 jakožto fází podporující nukleaci.

b) K vytvoření objemu kovu a tavidla ve vodou chlazeném měděném kelímku lze použít tavení stejnosměrným obloukem pomocí duté hliníkové elektrody, jak patrně na obr. 1. Z této metody lze vytěžit přednosti usměrněně ztuhlé mikrostruktury. Zařízení na obr. 1 sestává ze zdroje energie 1 připojeného k duté elektrodě, v tomto případě tvořené hliníkem nebo hliníkovou slitinou a z vodou chlazené měděné desky 5 (přívod vody 15, odvod 25). Vodou chlazený měděný kelímk 3 (přívod vody 13, odvod 23) spočívá na grafitové desce 4, která leží na měděné desce 5. Plynný argon se zavádí do kelímku 3 trubicí 6. V měděném kelímku, obsahujícím ztuhlý ingotek 7, je tekutá směs 8 kovu a keramiky a roztaveného tavidla 9. Kelímk 3 je konstruován tak, že je schopen se zdrojem prostředí, přicházejícího trubicí 6, vytvořit uvnitř kelímku prostředí, které je v podstatě prosté kyslíku, vlhkosti a s výhodou dusíku. Zařízení obsahuje tedy prostředky k zajištění reakční prostředí v podstatě prostého kyslíku, vlhkosti a s výhodou dusíku.

Navržený způsob je podobný elektrostruskovému přetavování nebo rafinaci, vyvinuté pro zpracování slitin pro vysoké teploty. Tavidlo a keramická fáze se mohou do roztaveného kovu injektovat dutými spotřebovávanými elektrodami z hliníkové slitiny. Injektování keramiky do kovové fáze zaručí rovnoměrné rozdělení částic. Proces má dvě hlavní přednosti: i) řízení objemu keramické frakce, ii) usměrněně ztuhlou mikrostrukturu. Očekává se také vyšší objemová produkční rychlost než u procesu sprejového formování za použití této techniky s porovnatelnou cenou dokončeného produktu.

c) Současně je možno docílit dispergace keramické fáze in situ a ex situ v hliníkové slitině cestou směsí kryolit-vápník fluorid/Ca nebo Mg kov/ TiB_2 v roztaveném stavu. Alternativně se může k dosažení vysokého objemového podílu disperse tavit

slitinová fáze bohatá buď Al-Mg nebo Al-Ca nebo Al-Li se shora popsanými tavidlovými prostředky (kryolit smísený s $\text{KBF}_4/\text{K}_2\text{TiF}_6$ nebo kterákoli jiná varianta tavidla CaF_2 /kryolit a K-Li-Mg fluoroborát/titanát) s TiB_2 .

Zařízení na obr. 1 je všestranné při produkci velmi rozmanitých kompozitů se základní hmotou hliníkové slitiny. V tomto zařízení se dá prostředí v průběhu tavení řídit zaváděním inertního plynu různé čistoty. Tavidlo se může natavit vytvořením oblouku mezi spotřebovávanou hliníkovou elektrodou, která může a nemusí být dutá a základní měděnou (vodou chlazenou) kovovou elektrodou.

Obloukem se roztaví hliník a tavidlo. Tavidlo se může také zavádět dutou elektrodou, jakmile se podmínky tavení ustálí, tedy když se dostane postačující objem kovu a tavidla do fuzického styku. Přídavně se může periodicky přidávat roztavené tavidlo k dosažení rovnoměrného objemového procenta TiB_2 v základní hmotě. Základní hmota je podrobena usměrněnému tuhnutí odváděním tepla ze dna ingotku ve styku se základní deskou. Po periodě trvání oblouku se materiál taví odporovým ohřevem jako u elektrostruskového rafinačního procesu. Objemové procento keramické fáze se může měnit od jedné operace ke druhé nebo po délce odlitého ingotku řízením objemu boridu titanu (pro proces ex situ nebo titanu a boru pro proces in situ).

Odborníkům je zřejmé, že při způsobu ex situ je velikost částic disperse TiB_2 závislá na velikosti částic přidaných tavidlem. Na druhé straně, při způsobu in situ, je velikost částic disperse TiB_2 určována manipulací se slitinou a s tavidlem. U obou způsobů se dosahuje v podstatě rovnoměrného rozdělení TiB_2 .

Přednosti výhodného způsobu jsou tyto:

a) Lze dosáhnout disperse TiB_2 v základní hmotě hliníkové slitiny, jmenovitě slitiny 1xxx (Al-hmotnostně 4 % Cu), (Al-Mg) a Al-Li. Maximální dosud doasažené objemové procento přesahuje 50 %.

b) Při výrobě kompositů s kovou základní hmotou lze použít současně techniky in situ a ex situ. Elektrotavidlová technika přetavování s dutou elektrodou z hliníkové slitiny je novou technikou pro výrobu kompozitových ingotů s kovovou základní hmotou s mechanismem ovládnutí morfologie keramické fáze jejího fázového objemu v roztavených hliníkových slitinách.

c) K výrobě řady kompositů Al- TiB_2 s řízenou mikrostrukturou lze použít běžného slévárenského tavicího a lícího zařízení.

Produkty Mmc, odvozené ze zpracování popsaných tavidel s roztavenými popsanými hliníkovými slitinami a s hliníkem, mohou mít:

- dispersi TiB_2 mikrometrické a nanometrické velikosti v základní hmotě slitiny,

- objemové procento keramických fází 0 až 60 %,

- lité struktury s jak širokým, tak s úzkým rozdělením velikosti částic vyztužující fáze TiB_2 ,

- produkty odvozené z procesu ex situ mohou mít hrubší mikrostrukturu než u procesu in situ: minimální velikost částic TiB_2 je menší než 5 μm ,

- produkty odvozené z procesu in situ s použitím slitiny Al-Mg-Zr mohou poskytovat rovnoměrnou velikost TiB_2 ($<2\mu\text{m}$), který je homogenně rozdělen v základní hmotě,

- produkty odvozené od tavidla obsahujícího lithium mohou poskytovat ultrajemnou mikrostrukturu (< 100 nm) TiB_2 v základní hmotě hliníkové slitiny,

- produkty jako jsou slitiny Al-Li, Al-Mg a Al-Li-Mg lze vyrábět zpracováním roztaveného hliníku tavidlovými prostředky obsahujícími Li, Mg a Li-Mg.

Dále je uvedeno několik aplikací boridu titanu vyrobených shora uvedenými způsoby.

a) Tyčí s malým objemovým procentem méně než 5 % TiB_2 v základní slitině ke zjemňování zrna lze použít přímo při DC-lití. Velikost TiB_2 lze řídit ve zjemňovači zrna za účelem potlačení sedimentace TiB_2 vysoké hustoty v lázni roztavené hliníkové slitiny, čímž se snižuje předčasné dozrívání zrna zjeňujícího působení. Obsah ultrajemného TiB_2 v hliníkové slitině vylučuje nutnost přidávání zjemňovače zrna do přechovávací pece před odlitím.

b) Popsanými způsoby lití je možno vyrábět velmi rozmanité komposity mmc z hliníkových slitin pro automobilní a letecké aplikace. Mohou to být komposity lehkých slitin s kovovou základní hmotou (například Al-Li/ TiB_2) pro součásti podvozků a trupů civilních letadel. Velikost TiB_2 může být snížena na méně než 100 nm k využití výhody účinné interakce s dislokacemi. Malá velikost částic TiB_2 také určuje horní mez objemové frakce TiB_2 , která může činit objemově až 2 až 3 %. Při tak nízké objemové frakci keramické fáze může být specifická pevnost a modul pružnosti udrženy na vysoké hodnotě vlivem submikroskopických dějů, jako je účinná interakce s dislokacemi a koherentní rozhraní základní hmoty s keramickou fází. Malá horní mez objemové frakce částic TiB_2 v základní hmotě hliníkových slitin také podporuje proces tváření složitých tvarů.

c) Pro automobilní aplikace lze odlévat pouzdra válců, ventily a brzdové kotouče na běžném slévárenském zařízení. Tyto všechny součásti vyžadují kombinaci vysoké tepelné vodivosti, vysoké pevnosti za tepla a lomové houževnatosti. Tepelné ovlivnění lícovaných rozměrů u kompositu Al/TiB₂ je významně menší než u slitin Al/SiC vzhledem k menšímu rozdílu součinitele tepelné roztažnosti mezi Al a TiB₂ než u Al-SiC.

d) Tímto způsobem lze vytvářet slitiny Al-Li, Al-Mg a Al-Li-Mg zpracováním kovů fluoridovým tavidlem ke snížení rozpustnosti vodíku v roztavené slitině.

e) Kompozitů s vysokým objemovým podílem TiB₂ v kovové základní hmotě lze použít též pro silové kabely elektrického vedení. TiB₂ má poměrně vyšší elektrickou vodivost než oxid hlinitý nebo SiC.

f) Kompozity s vysokým objemovým podílem TiB₂ v kovové základní hmotě nacházejí uplatnění také v tribologii. Například součásti vysokootáčkových výtlačných čerpadel na mořskou vodu lze vyrábět pomocí shora popsaných mmc. Těchto materiálů lze také použít jako brzdových zdrží u vlaků se vysokými a středními rychlostmi.

Přihláška si nárokuje prioritu od britské přihlášky vynálezu číslo GB 9506640.3.

Průmyslová využitelnost

Kompozity s TiB₂ pro své tepelné a pevnostní vlastnosti vhodné na součásti automobilů a letadel avšak i pro kabely pro dálkový přenos energie a v tribologii

3064-94
29.09.97

- 25 -

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby kompositu se základní kovovou hmotou slitin hliníku vyztuženého keramickými částicemi boridu titanu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se kombinuje roztavený hliník s roztaveným tavidlem v inertním prostředí v podstatě prostém kyslíku a vlhkosti.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že inertní prostředí je v podstatě prosté dusíku.
3. Způsob podle nároku 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředí obsahuje objemově směsi kyslíku a vlhkosti méně než 0,5 %.
4. Způsob podle nároku 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředí obsahuje objemově směsi kyslíku a vlhkosti méně než 0,1 %.
5. Způsob podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se disperguje keramická fáze v tekutém hliníku nebo v hliníkové slitině v inertním prostředí, mísí se keramické fáze s tavidlem, přičemž tavidlo snižuje parciální tlak kyslíku a směs se taví dohromady s hliníkem nebo s hliníkovou slitinou k dispergování.
6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramickou fází tvoří borid titanu.
7. Způsob podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se disperguje borid titanu redukcí fluoridů, obsahujících titan a bór, roztaveným hliníkem nebo hliníkovou slitinou.
8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e

t í m, že se používá fluoridů lithia, sodíku, draslíku, hořčíku nebo vápníku.

9. Způsob podle nároku 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tavidlo obsahuje jako redukční činidlo práškový kovový vápník nebo kovový hořčík.

10. Způsob podle nároku 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tavidlem je fluoridové tavidlo s rozpustností kyslíku v podobě oxidu hlinitého.

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tavidlem je kryolit, který se tvoří buď reakcí in situ Li_2TiF_6 a LiBF_4 nebo jiný alkalický kov nebo kov alkalických zemin nebo fluoridy, nebo se kryolit přidává jako tavidlo samotné při tavení hliníku.

12. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá slitiny Al-Mg-Zr jako činidla řádkujícího krystaly a zirkon se nahrazuje hafniem nebo cerem.

13. Způsob podle nároku 1 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se tavidlo redukuje rozpuštěným vápníkem a/nebo hořčíkem.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hliníková slitina obsahuje jednu nebo několik komerčních 1xxx řad, Al-Li (0 až 5 %), Al-Cu (0 až 5 %), Al-Mg (0 až 8 %) a Al-Si (0 až 10 %), přičemž jsou procenta míněna hmotnostně.

15. Způsob podle nároku 1 až 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hliníková slitina se taví v prostředí plynného argonu nebo ve směsi argonu a vodíku.

16. Způsob podle nároku 1 až 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že teplota tavení je dána teplotou likvidu a známou licí teplotou příslušného složení slitiny.

17. Způsob podle nároku 1 až 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že teplota tavení je 700 až 1000 °C.

18. Způsob podle nároku 1 až 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že po úplném natavení hliníku nebo hliníkové slitiny se přidává dodatečné množství keramické fáze spolu s tavidlem.

19. Způsob podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se keramická fáze injektuje do roztaveného kovu dutou elektrodou.

20. Způsob podle nároku 1 až 19, v y z n a č u j í c í s e t í m, že po homogenizaci nad teplotou tavení se tekutý kov, dispergovaný keramickou fází, ochladí buď vylitím do formy nebo se nechá pomalu vychladnout v tavicí komoře

21. Způsob podle nároku 1 až 20, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije tavicí komory z oxidu hlinitého, z grafitu nebo z mědi.

22. Způsob podle nároku 1 až 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že k tavení základní slitiny se použije indukční cívky, plynem vytápěné pece nebo muflové pece.

23. Způsob podle nároku 1 až 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že k tavení kovu a tavidla se použije stejnosměrného oblouku s dutou elektrodou z hliníku nebo z hliníkové slitiny ve vodou chlazeném kelímku.

24. Způsob podle nároku 1 až 23, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dispergaci keramické fáze se napomáhá lithiem ve směsi.

25. Komposit kovové základní hmoty hliníku nebo hliníkové slitiny keramicky vyztužený, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ve slitině je disperse boridu titaničitého o mikrometrové a nanometrové velikosti.

26. Komposit podle nároku 25, v y z n a č u j í c í s e t í m, že objemové procento keramické fáze je 0 až 60 %.

27. Komposit podle nároku 25 nebo 26, v y z n a č u j í c í s e t í m, že částice boridu titaničitého mají velikost menší než 5 μm .

28. Komposit podle nároku 25, 26 nebo 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že částice boridu titaničitého mají velikost menší než 2 μm a jsou stejnoměrně rozptýleny v základní hmotě.

29. Tavidlo k vytváření kompositu kovové základní hmoty hliníku nebo hliníkové slitiny vyztuženého keramikou, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ho tvoří směs M_2TiF_6 a MBF_4 , kde M znamená lithium, sodík a draslík.

30. Tavidlo podle nároku 29, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je na bázi lithia nebo hořčíku.

31. Tavidlo podle nároku 29 nebo 30, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje $\text{M}'\text{F}_2$.

32. Zařízení k výrobě kompositu kovové základní hmoty hliníku nebo hliníkové slitiny vyztuženého keramikou, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z utěsněné reakční komory, umístěné uvnitř pece, a z prostředků vytvářejících uvnitř reakční komory prostředí v podstatě prosté kyslíku a vlhkosti.

33. Zařízení podle nároku 32, v y z n a č u j í c í s e

t í m, že prostředkem vytvářejícím inertní prostředí je přívod inertního plynu v podstatě prostého kyslíku a vlhkosti.

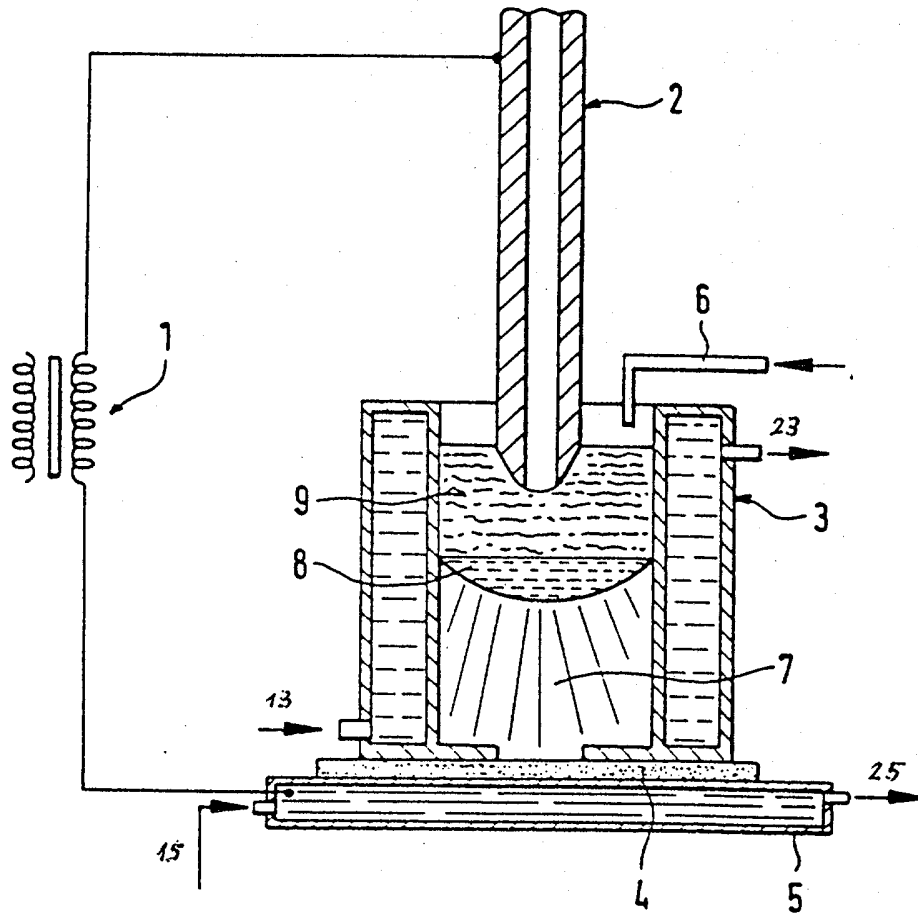
34. Zařízení podle nároku 32 nebo 33, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční komoru tvoří měděná, grafitová nebo aluminátová reakční nádoba.

35. Způsob výroby kompositu kovové základní hmoty hliníku nebo hliníkové slitiny vyztuženého keramikou, v y z n a č u j í c í s e t í m, že odpovídá popisu a doprovodnému obrázku.

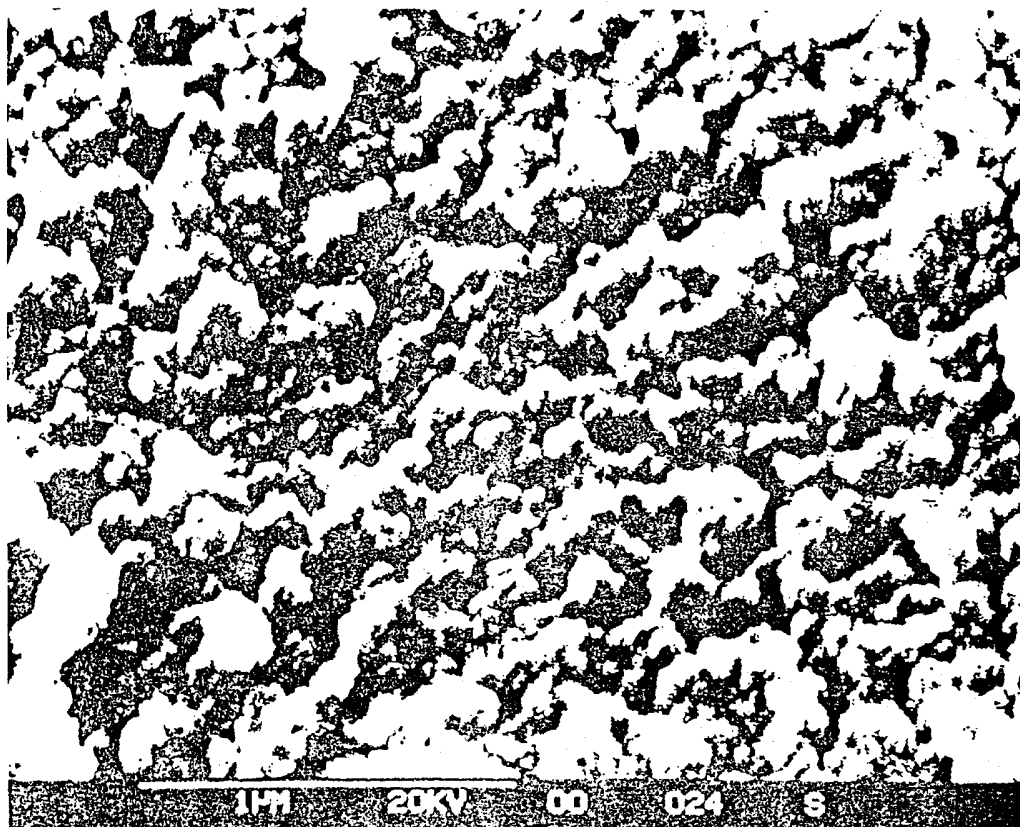
36. Tavidlo k výrobě kompositu kovové základní hmoty hliníku nebo hliníkové slitiny vyztužený keramikou, v y z n a č u j í c í s e t í m, že odpovídá popisu a doprovodným obrázkům.

37. Zařízení k výrobě kompositu kovové základní hmoty hliníku nebo hliníkové slitiny vyztuženého keramikou, v y z n a č u j í c í s e t í m, že odpovídá popisu a doprovodnému obrázku.

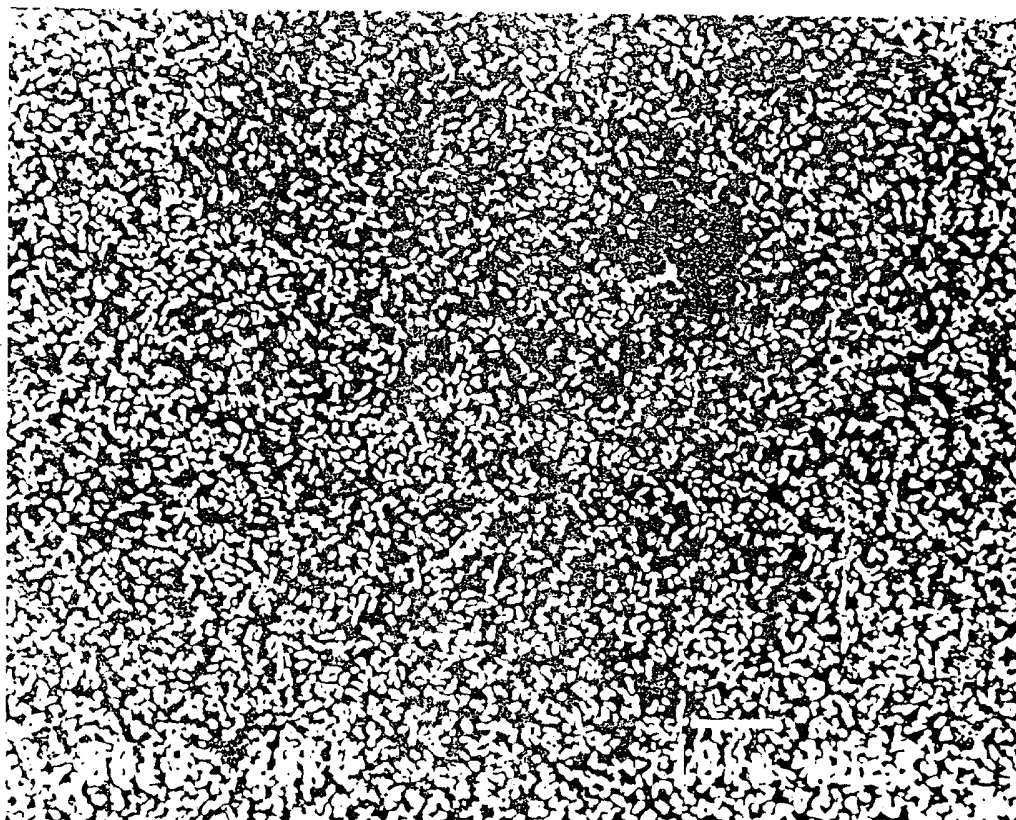
1/3



OBR. 1



OBR. 2a

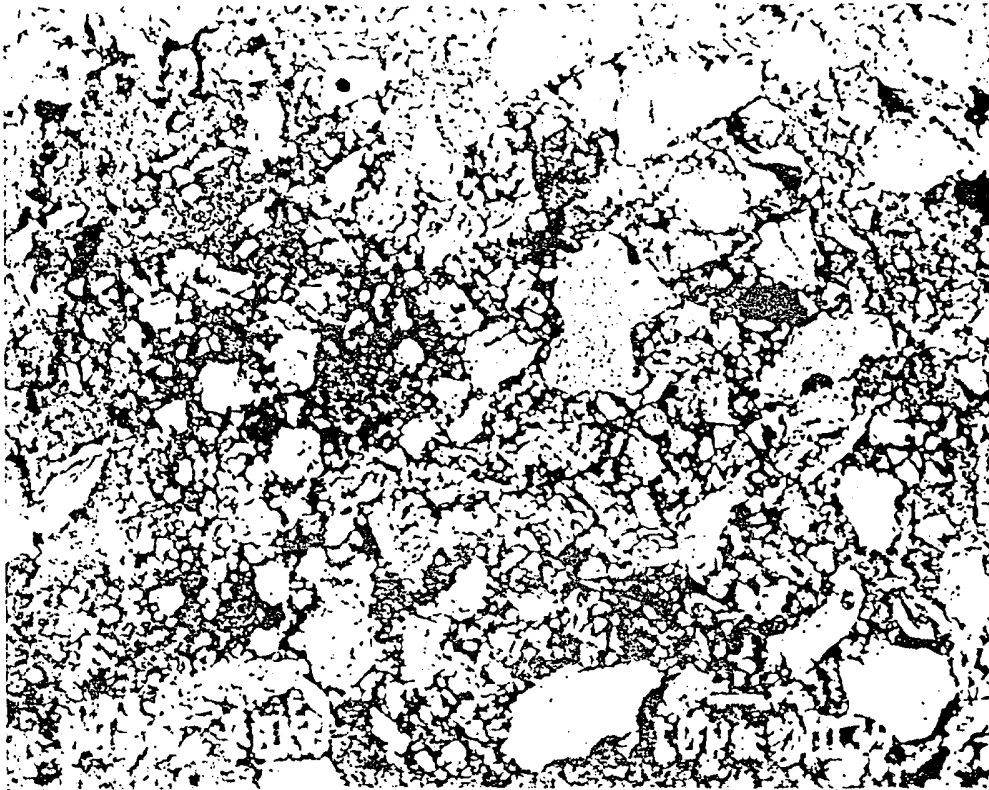


OBR. 2b

3064-94

29.09.97

3/3



OBR. 2c