

KOMPOZYTY Z METALICZNĄ OSNOWĄ I DYSPERSYJNYM WZMOCNIENIEM WYTWARZANE W POŁĄCZONYCH PROCESACH *IN I EX SITU*

M. CHOLEWA¹, B. FORMANEK²

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów
Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Odlewnictwa,
44-100 Gliwice, ul. Towarowa 7

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii
Katedra Nauki o Materiałach
40-019 Katowice, ul. Krasińskiego 8

STRESZCZENIE

Przedstawiono koncepcję oraz wyniki badań strukturalnych podwójnie wzmocnianych kompozytów z drobnodispersyjnymi cząstkami *in situ* oraz metalicznymi cząstkami *ex situ*. Zaprezentowano metodę ograniczenia niekorzystnych zjawisk związanych z wewnętrznymi reakcjami „ciało-stałe – ciecz” lub „gaz – ciecz”. Proponowaną alternatywą jest wykorzystanie w procesie tworzenia kompozytów proszków reaktywnych jako sposobu zwiększenia udziału drobnodispersyjnych faz wzmocniających w procesach krótkotrwałych i niskotemperaturowych. Metoda pozwala na zwiększenie plastyczności osnowy i zmniejszenie różnicy we współczynnikach przewodności cieplnej i rozszerzalności cieplnej komponentów.

1. WPROWADZENIE

Kompozyty odporne na zużycie cierne przy wysokim współczynniku tarcia z założenia składają się z miękkiej osnowy (np. na osnowie stopów Al) i ceramicznych, twardych cząstek na ogół o wymiarach od kilku do kilkuset μm (np. Al_2O_3 , SiC). Jak wykazują liczne badania trybologiczne cząstki o dużych wymiarach zapewniają znakomite własności trybologiczne, jednak własności wytrzymałościowe takich

¹ dr hab. inż., miroslaw.cholewa@polsl.pl

² dr inż., boleslaw.formanek@polsl.pl

kompozytów są na ogół porównywalne z własnościami osnowy, lub też często nieznacznie gorsze niż osnowy. Znaczne różnice komponentów w przewodnictwie cieplnym oraz rozszerzalności cieplnej nie sprzyjają uzyskiwaniu wszystkich własności mechanicznych na wysokim poziomie. Mechanizm umacniania dyspersyjnego możliwy do osiągnięcia w kompozytach technikami in situ jest w zasadzie nieosiągalny w technikach ex situ. Większość technik in situ opiera się na reakcjach wymagających wysokiej temperatury lub długiego czasu obróbki [1÷13]. Wiele czasem bardzo rozbudowanych technologicznie procesów daje w efekcie oprócz korzystnych własności wytrzymałościowych także korzystne własności trybologiczne [1, 2, 3]. Przedmiotem opracowania jest wykorzystanie zalet obu metod, przy minimalizacji ich technologicznych ograniczeń.

2. KONCEPCJA MATERIAŁOWA I TECHNOLOGICZNA WYTWARZANIA KOMPOZYTU

Celem opracowania jest zastosowanie kompozytu in situ jako osnowy, w której umieszczone są cząstki wzmacniające według technologii ex situ. Problem znacznej różnicy w przewodnictwie cieplnym i rozszerzalności cieplnej postanowiono rozwiązać za pomocą metalicznych cząstek ex situ zawierających fazy odporne na zużycie ciernie. Ważnym aspektem pracy, z którego wywodzi się koncepcja jest kształtowanie kinetyki ruchu ciepła w krzepnącym kompozycie [19]. Założone komponenty stwarzają warunki minimalizacji cieplnego oddziaływania cząstek ex situ, stanowiących opór cieplny wpływający na strukturę w bezpośrednim otoczeniu cząstek. Metoda umożliwia także wprowadzanie wraz z cząstkami metalicznymi cząstek ceramicznych jednak wówczas wskazane jest zastosowanie osnowy o podwyższonej plastyczności.

Dla wytworzenia kompozytu z osnową stopu aluminiowego i wzmocnienia w postaci dwóch rodzajów cząstek: o wymiarach ok. 1 μm oraz cząstek o wymiarach do 100 μm przy odmiennych stopniach dyspersji przyjęto następujące założenia:

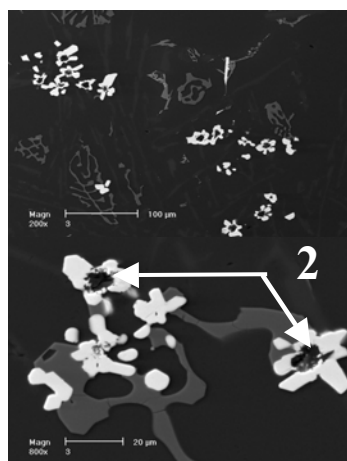
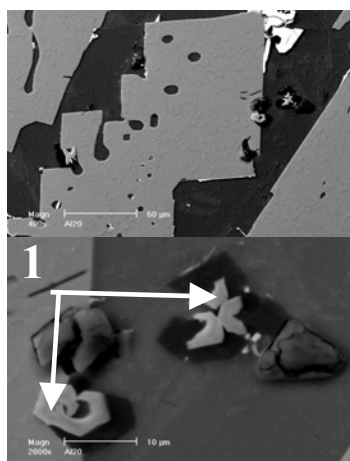
- Proces tworzenia kompozytu odbywa się w dwuetapowym procesie:
 1. W pierwszym etapie wytwarzany jest kompozyt in situ o zadanych cechach wzmocnienia t.j.: składzie fazowym, udziale i morfologii
 2. W drugim etapie procesu technologicznego do ciekłego kompozytu in situ wprowadza się cząstki metaliczne, metaloceramiczne i/lub ceramiczne w technice ex situ o cechach wzmocnienia jak w p. 1.
- Wytworzony ciekły kompozyt z wielofazowym wzmocnieniem jest homogenizowany mechanicznie lub magneto hydrodynamicznie
- W części przetwórczej procesu wytwarzania wyrobów kompozytowych mogą być stosowane technologie: odlewania grawitacyjnego do form piaskowych i ceramicznych, odlewania kokilowego, *Vacuum-Metal* oraz odlewanie ciśnieniowe.
- W procesie uwzględnione są zabiegi technologiczne regulujące zjawiska powierzchniowe i dyfuzyjne w granicy kontaktu wzmocnienia in situ i ex situ z osnową. Poprawę warunków zwilżania oraz własności mechanicznych strefy

przejściowej uzyskuje się przez wykorzystanie możliwości sterowania rodzajem i morfologią strefy granicznej.

Przedstawienie potencjalnych systemów skojarzeń materiałowych osnowa-wielodispersyjne wzmocnienie w obecnym stanie realizacji projektu jest przedwczesne.

3. BADANIA WERYFIKUJĄCE KONCEPCJĘ

Jako osnowę kompozytów przyjęto stopy aluminium zbliżone składem do stopów znormalizowanych, w których wykorzystano różne mechanizmy tworzenia faz wzmacniających: reakcję TiO_2 z C_{gr} dla wytworzenia cząstek fazy TiC oraz reakcję intensywnego utleniania wewnętrznego z użyciem ozonu w postaci gazowej mieszaniny wynikającej z obróbki powietrza polem elektrycznym. W opracowaniu zamieszczono wyłącznie struktury uzyskanych materiałów, które przedstawiono na rys 1.



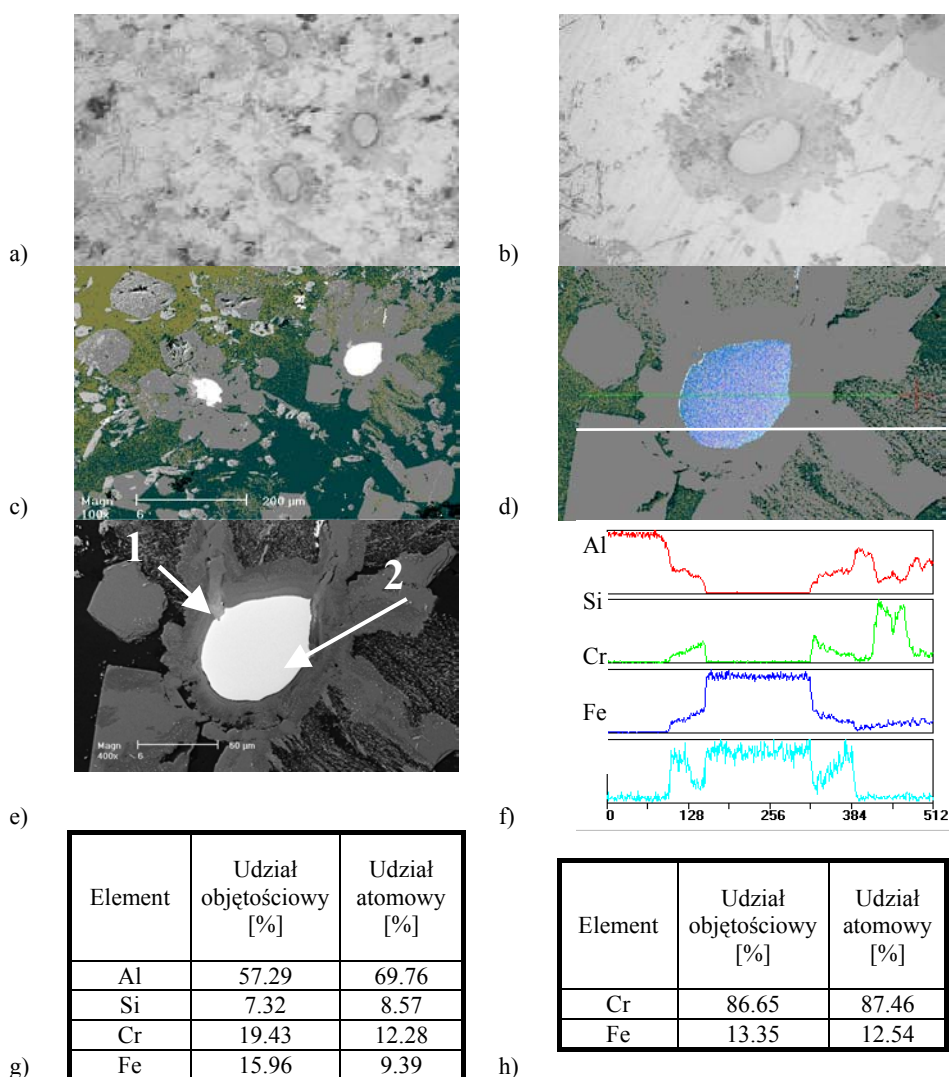
Element	Udział objętościowy [%]	Udział atomowy [%]
C	0,28	1,06
Ti	27,15	25,29
Si	1,33	2,12
Cr	17,77	15,2528
Fe	2,37	1,89
Al	20,19	33,38
Zr	15,39	7,53
V	13,63	11,94
Mn	1,89	1,54

Element	Udział objętościowy [%]	Udział atomowy [%]
O	3,28	13,54
Al	17,89	43,74
Sb	78,83	42,72

Rys. 1. Struktura i skład cząstek wzmocnienia in situ - lewa kolumna odnosi się do kompozytu AlSi20-(TiO_2 +Cgr); - prawa kolumna do kompozytu AlSi11Sb - O_3 zglady, SEM.

Fig. 1. Structure and composition of in situ reinforcing particles – left column refers to AlSi20-(TiO_2 +Cgr) composite, right column to AlSi11Sb - O_3 , SEM.

Mikrografie struktur kompozytu ex situ uzyskane za pomocą mikroskopu optycznego przedstawiono na rys. 2 a i b.



Rys. 2. Struktury zglądów i skład cząstek wzmocnienia ex situ oraz faz w strefie granicznej. a) i b) struktury z mikroskopu optycznego, c), d), e) struktury SEM, f) liniowy rozkład pierwiastków, g) i h) udziały pierwiastków w analizie z punktów z rys. e).

Fig. 2. Structure and composition of ex situ reinforcing particles and transition zone phases. a), b) structure from optical microscope, c), d), e) SEM structure, f) linear distribution of elements, g), h) point analysis from fig. e).

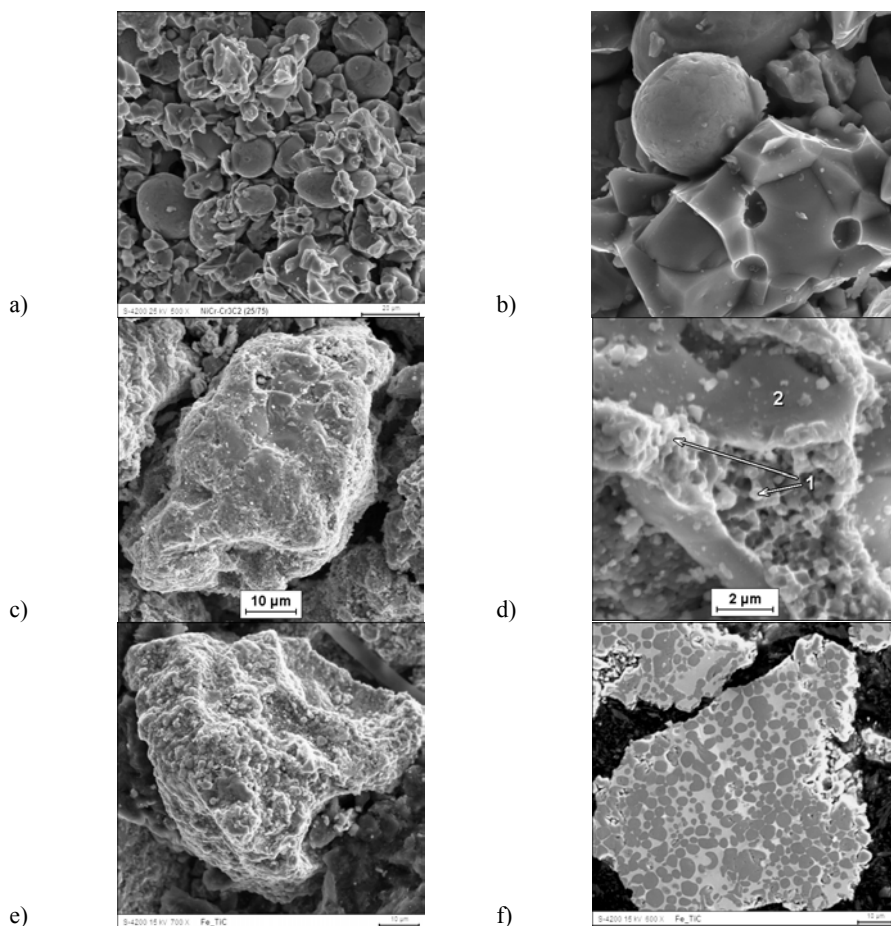
Do osnów AlSi11, AlMg5Si oraz AlSi21 zawierających cząstki in situ wprowadzono cząstki ex situ CrFe33C7 aktywowane powierzchniowo związkami boru i sodu. Ponadto wprowadzono dodatek 0,4% Co ograniczający niekorzystny wpływ Fe. Podobnie działa chrom w strefie granicznej cząstek ex situ, który zmienił morfologię faz bogatych w żelazo o kształcie rozwiniętych iglastych wydzieleń. Na rys. 2 pokazano przykładowo struktury z widocznymi cząstkami CrFe33C7 uzyskane w kompozycie na bazie podstawowego stopu AlSi11.

Korzystne warunki tworzenia cząstek wzmacniających są zależne od temperatury kąpieli metalowej. - Im jest ona wyższa, tym większa jest kinetyka zachodzących reakcji a także, tym większy jest udział produktów reakcji w osnowie. Taki przebieg procesu w odniesieniu do technologii odlewniczych jest niekorzystny. Wysokiej temperaturze kąpieli towarzyszy nieunikniony proces rosnącej porowatości gazowo-skurczowej odlewu. Technologiczną alternatywą może być stosowanie zapraw zawierających fazy wzmacniające lub zawierających obszary, w których reakcja in situ została zainicjowana w oddzielnym procesie.

Technologicznie jedynym, obecnie dostępnym, rozwiązaniem problemu jest zastosowanie procesów metalurgii proszków reaktywnych [14÷16]. Poprzez samorozwijającą syntezę (SHS) uzyskuje się fazy zbrojące w dobrze zwilżalnej osnowie proszku. - Osnowa proszku jest dobrze zwilżalna przez osnowę kompozytu odlewniczego. Dzięki temu można wprowadzić w krótkim czasie do osnowy odlewniczego kompozytu proszek z fazami wzmacniającymi in situ o udziale przewyższającym udziały uzyskiwane technikami z bezpośrednią reakcją wewnętrzną (jak w klasycznych technologiach in situ), bez konieczności przegrzewania kąpieli metalowej [17, 18]. Ponadto niskotemperaturowe warunki wytwarzania kompozytu sprzyjają hamowaniu reakcji tworzenia niekorzystnego węgla Al_4C_3 .

Zaproponowano rozwiązanie, w którym cząstki zbrojenia in situ i ex situ posiadają możliwie zbliżone własności fizykochemiczne. Reaktywny proszek NiCr-Cr₃C₂-TiC pozwala na uzyskanie w osnowie stopu AlSi11 węglkowych faz in situ typu Cr_xC_y oraz TiC,. Własności proszku przedstawiają się następująco: ziarnistość: 20÷40 μm, morfologia cząstek zbliżona do kulistej z rozwiniętą powierzchnią (rys. 3a.). Strukturę proszku pokazano odpowiednio na rys. 3 b.

Dobrze zwilżalna (NiCr) osnowa z drobnodispersyjnymi węglkami chromu i tytanu uzupełniona metalicznymi cząstkami zawierającymi także węgliki chromu stwarza warunki uzyskania korzystnych własności osnowy oraz sterowania własnościami i wielkością strefy przejściowej w otoczeniu cząstek ex situ. Przykłady innych proszków – ich morfologii i składników strukturalnych pokazano na rys 3 c÷f. Dużą różnorodność fazowa proszków daje wymaganą uniwersalność procesów wytwarzania metalicznych kompozytów.



Rys. 3. Morfologia i składniki strukturalne proszków reaktywnych – struktura a) b) $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$, kuliste cząstki osnowy NiCr , c) $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2+\text{TiC}$; 1 - TiC , 2 - Cr_3C_2 , mostki łączące stanowią osnowę NiCr , e), f) Fe-TiC .

Fig. 3. Morphology and structural components of reactive powders – structure a), b) $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$, spherical particles of the NiCr matrix, c) $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2+\text{TiC}$; 1 - TiC , 2 - Cr_3C_2 , connecting bridges create the NiCr matrix, e), f) Fe-TiC .

4. PODSUMOWANIE

Koncepcja wytworzenia kompozytu z cząstkami wzmocnienia o zróżnicowanej wielkości i dyspersji, lecz o zbliżonych lub jednakowych właściwościach fizykochemicznych stwarza możliwość strukturalnej kompatybilności i wysokich właściwości mechanicznych. Wyniki badań materiałów z osnową aluminiową i fazami węglowymi są przykładem wykorzystania ogólnej koncepcji wytwarzania

kompozytów z metalową osnową i podwójnym wzmocnieniem in-ex situ. Dobór materiałów według przedstawionej koncepcji wykorzystuje między innymi stopień spełnienia proporcji stechiometrycznych faz wzmacniających w sterowaniu zjawiskami powierzchniowymi i dyfuzyjnymi podczas tworzenia kompozytu w stanie ciekłym i jego krystalizacji.

Potwierdzono możliwość wykorzystania technik z reakcją wewnętrzną ciało stałe – ciekła osnowa oraz gaz – ciekła osnowa. Jednak wobec ograniczeń metody perspektywiczną techniką wydaje się technika oparta na proszkach reakcyjnych. Prezentowane procesy wymagają precyzyjnego powiązania temperatury komponentów i reagentów z czasami obróbki metalurgicznej. Proces transportu ciepła w stosunku do tradycyjnych kompozytów ulega zmianom ilościowym i jakościowym. W procesie krystalizacji mogą pojawiać się dodatkowe źródła ciepła związane z reakcjami tworzenia faz i związków a także z ich przemianami. Tak wytworzone materiały dają możliwość osiągnięcia korzystnych własności mechanicznych w strefie przejścia cząstek in i ex situ oraz w przestrzeni między cząstkami.

LITERATURA

- [1] Daniel B.S.S., Murthy V.S.R., Murty G.S.: *Metal-ceramic composites via in-situ methods*, Journ. of Mater. Technol., nr 68, (1997), 132
- [2] Rajnesh T.: *Synthesis and terminological characterization of in situ cast Al-TiC composites*, Wear, Elsevier nr259, (2005), 569
- [3] Weisenstein J., Rosing B.: *Application of a new ceramic/metal composites to form next shape wear resistant components*, The Miner., Met. and Mater. Soc., (1990), 339
- [4] Wu B., Reddy R.: *In-Situ Formation of SiC Reinforced Al-Si Alloy Composites Using Methane Gas Mixtures*, Metallurgical and Materials Transactions, 2000
- [5] L. Froyen, B. Verlinden – „*Aluminum matrix composites materials*”, <http://www.eaa.net/education/TALAT/lectures/1402.pdf>
- [6] E. Fraś, A. Janas, S. Wierzbński, A. Kolbus – „*Odlewane aluminiowe kompozyty „in – situ” umacniane węglkami tytanu*”, Krzepn. Met. i St., 2000, rocznik 2, Nr 43.
- [7] Fraś E., Janas A., Kolbus A.: *Porównanie niektórych właściwości mechanicznych kompozytów ex situ typu duralcan z kompozytami in situ typu Al-TiC*, Kompozyty 2 (2002) 4, s176-179
- [8] Fraś E., Janas A., Kolbus A.: *Odlewany kompozyt aluminiowy in situ umacnianych cząstkami borków i tytanu*, Kompozyty 1 (2001), s 23-27
- [9] Banqiu W., Ramana G. Reddy s.: *In-Situ Formation of SiC-Reinforced Al-Si Alloy Composites Using Methane Gas Mixtures*, Metallurg. and Mater. Trans. B, v. 33B, (2002) 543
- [10] Cholewa M.: *Modyfikacja stopu AK11 powietrzem aktywowanym w polu elektrycznym*, Archiwum Odlewnictwa, v. 2, nr 4, 2002
- [11] Cholewa M.: *Zmiany w strukturze stopu AM4 powstałe na skutek gazowej obróbki w stanie ciekłym*, Archiwum Odlewnictwa, v. 2, nr 4, 2002

- [12] Cholewa M.: *The premises work out the of production composites in situ using active allotropic form of gases*, Acta Metallurgica Slovaca 2002, v. 8, No. 2
- [13] Cholewa M.: *Aluminum alloys modified by chemically activated gases*, Acta Metallurgica Slovaca 2002, vol. 8, No. 2
- [14] Dercz G., Formanek B., Prusik K., Pająk L.: *Microstructure of Ni(Cr)-TiC-Cr₃C₂-Cr₇C₃ composite powder*, Journ. of Mater. Technol., nr 162-163, (2005), 15
- [15] Formanek B., Maciejny A., Szopiński K., Olszówka-Myalska A.: *Kompozytowe materiały proszkowe otrzymywane metoda mechanicznego stopowania*, Inżynieria Materiałowa nr 3-4, (1999) 137
- [16] Formanek B., Gierek A., Szopiński K.: *Dispersion hardened Al-Me-SiC powders obtained by the mechanical alloying method*, AMT Kraków – Krynica, 1998
- [17] Dolata-Grosz A. Formanek B., Śleziona J., Wieczorek J.: *Al-FeAl-TiAl-Al₂O₃ composite with hybrid reinforcement*, Journ. of Mater. Technol., nr 162-163, (2005), 33
- [18] Dolata-Grosz A. Śleziona J., Formanek B.: *Structure and properties of aluminium cast composites strengthened by dispersion phases*
- [19] Cholewa M.: *Kinetyka krzepnięcia kompozytów dyspersyjnych*, Wyd. Pol. Śl., Zeszyty Naukowe nr 151, (2005).

Prezentowane opracowanie jest częścią merytoryczną badań realizowanych w projekcie zamawianym PBZ-KBN-114/T08/2004 pt. Nowoczesne tworzywa i procesy technologiczne w odlewnictwie, zad. II 4.1

METAL MATRIX COMPOSITES WITH DISPERSIVE REINFORCEMENT OBTAINED IN COMBINED IN-EX SITU PROCESSES

SUMMARY

In this work a novel concept of double reinforced composites was shown with discussion of selected results. A method of adverse phenomena minimizing connected with internal reactions solid – liquid or gas – liquid was presented. Authors aimed on possibility of reactive powders utilization for composite manufacturing as a way for high-dispersive reinforcing phases occurrence at low temperature and in short time. Presented method allows to increase the plasticity of the matrix and decrease the difference in thermo-physical properties of composite components.

Recenzował Prof. Józef Śleziona