20/10

Archives of Foundry,
Year 2003, Volume 3, № 10
Archiwum Odlewnictwa,
Rok 2003, Rocznik 3, Nr 10
PAN – Katowice PL ISSN 1642-5308

WYKORZYSTANIE METODY ZAWIESINOWEJ W PROCESIE WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW IN SITU W UKŁADZIE ALUMINIUM TLENEK ŻELAZO-TYTANU

J. ŚLEZIONA[1], M. DYZIA[2], J. WIECZOREK[3]
Politechnika Śląska w Katowicach, Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów,
40-019 Katowice, ul. Krasińskiego 8

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono rezultaty badań dotyczących wytworzenia kompozytów zbrojonych cząstkami dyspersyjnymi w oparciu o reakcje zachodzącą pomiędzy ciekłym aluminium, a tlenkiem $FeO{\cdot}TiO_2$ wprowadzonym do niego metodą mechanicznego mieszania. Proces wytwarzania kompozytu zrealizowano w dwóch etapach. Zaprezentowano wyniki rentgenowskiej analizy fazowej i mikrostrukturę otrzymanych materiałów.

Key words: in situ composites, intermetallics, stirring method

1. WPROWADZENIE

Dotychczasowy rozwój technik wytwarzania kompozytów in situ o osnowie stopów Al Obejmuje reakcje substratów z aluminium będącym w stanie stałym (metody metalurgii proszków) jak i ciekłym (przedmuchiwanie gazem, reakcja z ciałem stałym)[1-6]. Trudnym problemem w wytwarzaniu kompozytów jest równomierne rozprowadzenie reagentów w osnowie stopu Al i następne przeprowadzenie procesu syntezy. Proces syntezy w układzie Al-tlenek jest stosunkowo trudny do realizacji, gdyż wydzielający się w reakcji egzotermicznej (aluminotermicznej) tlen powoduje utlenienie Al do Al_2O_3 (tworzą się błonki tlenkowe) utrudniające dalsze utlenienie Al oraz spienienie produktów reakcji [3,5]. Podstawowymi materiałami (substratami) wykorzystywanymi w reakcji z Al są tlenki metali: TiO_2, B_2O_3, NiO, SiO_2, FeO [4].

[1] *dr hab. inż., prof. Pol. Śl., sleziona@mail.polsl.katowice.pl*
[2] *mgr inż.,*
[3] *dr inż.*

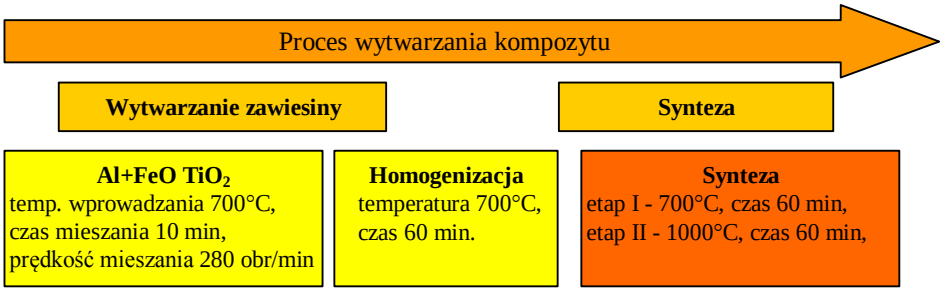
Reakcje egzotermiczne pomiędzy Al i tlenkami prowadzą do powstawania w osnowie Al cząstek Al_2O_3 jak i wzbogacenie osnowy w zredukowany metal prowadząc do powstawania faz międzymetalicznych.
Grupa kompozytów hetero fazowych zawierających fazy międzymetaliczne jest obecnie przedmiotem szerokich badań ujętych w programu rządowe. Można bowiem uzyskać materiały o niepowtarzalnych właściwościach mechanicznych i technologicznych, gdyż proces syntezy faz międzymetalicznych odbywa się poniżej ich temperatury topnienia, a uzyskany materiał jest w tych warunkach ciałem ciekłokrystalicznym.
W pracy wykorzystano opracowana w Politechnice Śląskiej metodę wytwarzania kompozytów zawiesinowych [7] do wytwarzania materiału prekursora z następnym procesem syntezy prowadzącym do powstania kompozytu o składzie heterofazowym.

2. MATERIAŁY DO BADAŃ

Do wytworzenia kompozytu heterofazowego użyto proszku ilmenitu $FeO{\cdot}TiO_2$ produkcji firmy Titania o wielkości ziaren poniżej 80 μm, oraz aluminium o czystości technicznej w gatunku A0 produkcji Zakładów Metalurgicznych Skawina.
Skład chemiczny ilmenitu podany przez producenta był następujący: 44,35%TiO_2, 2,81%SiO_2, 3,80%MgO, 0,2%V_2O_5; reszta 35,94%Fe i łącznie 0,167% (P,S) (gęstość 4,52g/cm^3).

3. BADANIA EKSPERYMENTALNE

Proces wytworzenia kompozytu przeprowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie wytworzono zawiesinę kompozytową metodą mechanicznego mieszania ciekłego aluminium przedstawioną m. im. w pracy [7]. Zastosowano dwa udziały cząstek ilmenitu 10 i 20% wag. Wytworzony materiał (zawiesinę) odlano we wlewki, wycięto z nich próbki i poddano w drugim etapie procesowi syntezy. Schemat przebiegu procesu wytwarzania kompozytu pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat procesu wytwarzania kompozytu in situ metodą zawiesinową
Fig. 1. Schematic illustration of production of in situ composite by suspension method

Temperaturę procesu syntezy dobrano na podstawie analizy termicznej DTA [8], gdzie stwierdzono, że reakcja pomiędzy Al i ilmenitem rozpoczyna się w temperaturze 800°C. Przeprowadzona w tej temperaturze synteza kompozytu wykazała, że otrzymany materiał charakteryzuje się bardzo dużą porowatością (duża szybkość przebiegu reakcji aluminotermicznej). Dlatego też dla zmniejszenia szybkości przebiegu procesu syntezy zastosowano dwuetapowy proces wygrzewania kompozytu prekursora.

Proces syntezy dla obu grup materiału (Al+ $FeO{\cdot}TiO_2$) przeprowadzono w temperaturze 700°C/1h, i następnie w temperaturze 1000°C/1h. Syntezę przeprowadzono w atmosferze argonu przy nadciśnieniu do 2 MPa, przy czym próbki umieszczano każdorazowo w zasypce korundowej.

4. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

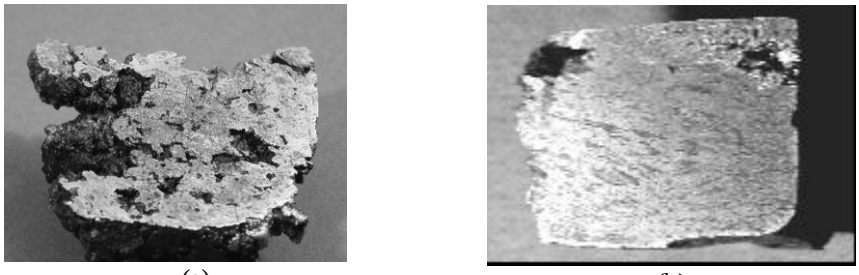
Zakładając, że reakcja pomiędzy Al i ilmenitem zachodzi przy znacznym nadmiarze aluminium wg schematu:

$$FeO{\cdot}TiO_2 + (8+x){\cdot}Al \rightarrow Al_2O_3 + Al_3Fe + Al_3Ti + x{\cdot}Al \qquad (1)$$

to w warunkach równowagowych w kompozycie powstaje:
- dla 10% wag. wprowadzonego ilmenitu 6,0% obj. fazy Al_3Fe, 6,7% obj. Al_3Ti i 4,4% obj. Al_2O_3,
- dla 20% wag. wprowadzonego ilmenitu 11,7% obj. fazy Al_3Fe, 13,0% obj. Al_3Ti i 8,5% obj. Al_2O_3.

W trakcie wprowadzania proszku ilmenitu co ciekłego aluminium znacznie przegrzanego zaobserwowano bardzo intensywną reakcję egzotermiczną, która prowadziła do wytworzenia dużej ilości fazy stałej (proszku) przy prawie całkowitym zaniku ciekłego aluminium. Ograniczono zatem stopień przegrzania aluminium do około 50°C, co przy dużym udziale wprowadzanej fazy ogranicza lejność zawiesiny, jednakże nie inicjuje reakcji aluminotermicznej. Najbardziej korzystne właściwości zawiesiny kompozytowej uzyskano przy temperaturze wprowadzania ilmenitu około 700°C co pozwoliło prowadzić jej homogenizację w tej temperaturze przez 1 h.

W drugim etapie wytworzony materiał poddano procesowi syntezy w zasypce korundowej w atmosferze argonu pod ciśnieniem 2 MPa. Taki sposób przeprowadzenia procesu syntezy zapewnił wolny przebieg reakcji aluminotermicznej minimalizując porowatość materiału kompozytowego. Na rysunku 2 przedstawiono przekrój poprzeczny wlewka poddanego syntezie w piecu silitowym bez zasypki i atmosferze ochronnej (rys.2a) oraz zaproponowanym procesie syntezy pod ciśnieniem 2 MPa (rys.2b). Jak widać z przedstawionych zdjęć materiał uzyskany bez oddziaływania ciśnienia zewnętrznego charakteryzuje się znaczną porowatością. Z kolei wlewek poddany syntezie przy podwyższonym ciśnieniu posiada strukturę praktycznie bezporowatą. Widoczne na zgładzie (rys.2b) niewielkie skupisko jest rzadzizną pochodzącą z procesu krzepnięcia zawiesiny.

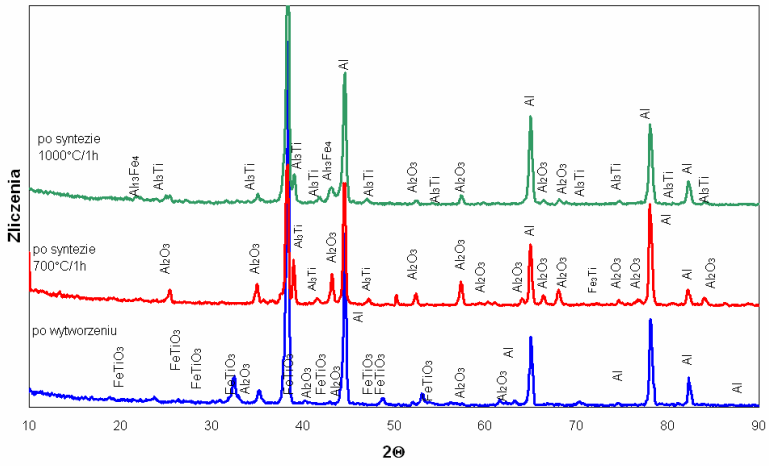


(a) (b)

Rys. 2. Wlewek kompozytowy po procesie syntezy: a) w piecu silitowym, b) zasypce w atmosferze argonu (2MPa)

Fig. 2. Composites ingot after fusion process: a) in furnace, b) in mould powder in atmosphere of argon (2 MPa)

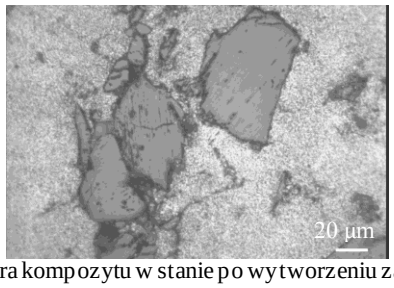
Na każdym etapie wytwarzania przeprowadzono analizę składu fazowego otrzymanych materiałów metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na polikryształach. Badania wykonano na dyfraktometrze JDX-7S produkcji japońskiej firmy JEOL, posiadającym pionowy układ ogniskowania. Źródłem promieniowania była lampa z anodą miedzianą, zasilana stałym napięciem 40 kV przy prądzie 20 mA. Monochromatyzację wiązki dokonano na monochromatorze grafitowym. Zakres oraz stałą czasową integratora dobrano tak aby uzyskać maksymalne wyodrębnienie linii dyfrakcyjnych z tła. Identyfikację fazową wykonano przy wspomaganiu programem komputerowym PCSIWIN wykorzystującym bazę danych w postaci kartoteki JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000.



Rys. 3. Analiza XRD kompozytu wytworzonego po wprowadzeniu 20% wag. $FeO{\cdot}TiO_2$ a) po wytworzeniu zawiesiny, b) po syntezie 700°C, c) po syntezie 1000°C

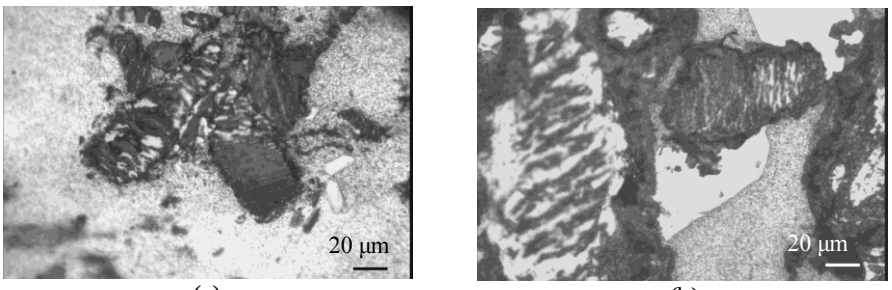
Fig. 3. XRD analysis of Al - $FeOTiO_2$ (20% wt.) composite a) after producing suspension, b) after fusion 700 ° C, c) after fusion 1000 °C

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań kompozytu otrzymanego w wyniku reakcji wprowadzonego do ciekłego aluminium ilmenitu o wielkości cząstek do 80 μm i udziale 20% wag. W stanie po wytworzeniu zawiesiny zarejestrowano linie pochodzące tylko od aluminium i ilmenitu. Po godzinnej syntezie w temperaturze 700°C zaobserwowano silne sygnały świadczące o obecności fazy Al_3Ti, a także Al_2O_3, AlTi, Al_3Fe, Fe_3Al oraz złożonych faz $Al_{13}Fe$. Po drugim etapie syntezy w temperaturze 1000°C zarejestrowano sygnały od faz Al_3Ti, Al_3Fe i Al_2O_3 co świadczy co przereagowaniu substratów. Na rysunkach 4,5 i 6 przedstawiono struktury materiału po wytworzeniu oraz po syntezie w temperaturze 700°C (1h), a następnie po syntezie 1000°C (1h).



Rys. 4 Mikrostruktura kompozytu w stanie po wytworzeniu zawiesiny
Fig. 4. Microstructure of composite in state after producing suspension

Na rys. 4 widoczne są cząstki ilmenitu, które nie uległy reakcji z aluminium. Po pierwszym etapie syntezy (rys. 5 a) zaobserwowano częściowe przereagowanie cząstek tlenku i koncentrujące się wokół nich wydzielenia nowych faz miedzymetalicncyh. Po drugim etapie syntezy w temperaturze 1000°C widoczne są wyraźnie nowe fazy powstające w wyniku reakcji pomiędzy ilmenitem a aluminum.



(a) (b)

Rys. 5 Mikrostruktura kompozytu po syntezie: a) w 700°C (1h), b) w 1000°C (1h)
Fig. 5. Microstructure of composite after fusion: a) at 700°C (1h), b) at 1000°C (1h)

5. PODSUMOWANIE

Zastosowana procedura technologiczna składająca się z wytworzenia zawiesiny cząstek ilmenitu w ciekłym aluminium z następnym kontrolowanym procesem syntezy dała możliwość uzyskania kompozytu o składzie heterofazowym. Skład fazowy otrzymanego materiału jest jednak wynikiem przebiegu reakcji egzotermicznej i trudny do kontroli. Efektem braku tej kontroli jest obecność w materiale porów, które są trudne do usunięcia.

Praca zrealizowana w ramach projektu zamawianego: PBZ- KBN-041/T08/08-10

LITERATURA

[1] Froyen L.: In situ: Processing of MMCs: An Overview, Proc. Of the Int. Conf.: Light Alloys and Composites, Zakopane 1999 (Instytut Odlewnictwa Kraków)
[2] Froyen L.: In situ processing of MMCs end of the wetting problems? Transactions of Japan Welding Research Institute, 30 (2001) Special Issue, Proceedings of HTC-2000
[3] Ghomashchi M.R.: Fabrication of near net-shaped Al-based intermetallics matrix composites, Journal of materials Processing technology, 112, 2001, pp. 227-235
[4] Tjong S.C., Ma Z.Y.: Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites, Mat. Sc. And Engineering, 29, 200, pp. 49-113
[5] Gupta M., Surappa M.K.: Processing microstructure mechanical properties of Al base metal matrix composites syntethysied using casting route, Rew. Engineering materials, v.104-107, pt 1, 1995, pp. 259-274
[6] Barbbier F., Ambroise M.H.: In situ process for producing aluminum matrix composites containing inter metallic materials, Journal of Materials Science Letters, 14, 1995, pp. 457-459
[7] Śleziona J. : Kształtowanie właściwości kompozytów stop aluminium cząstki ceramiczne wytwarzanych metodami odlewniczymi, Zeszyty Naukowe Politechniki Śl., Hutnictwo z.47, Gliwice 1994
[8] Śleziona J., Olszówka-Myalska A., Formanek B.: Zastosowanie ilmenitu do wytwarzania kompozytów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Al-Fe i Al-Ti , Inżynieria Materiałowa (w druku)

APPLICATION OF SUSPENSION METHOD TO PRODUCE IN SITU COMPOSITES WITH ALUMINIUM IRON TITANIUM OXIDE SYSTEM

SUMMARY

In work the method of production aluminum matrix composites (AMMC) was presented, in which reinforcement phase Al_2O_3 forms into thermite reaction between of liquid aluminum and introduced iron-titanium oxide (ilmenite). Composite suspension using method of mechanical stirring were produced. Composites ingots in the next steep were synthesized at two stages at temperature 700°C/1h and 1000°C/1h. In structure of received material by RDX and SEM EDX methods the presence of phases Al_2O_3 as well as Al_3Fe and Al_3Ti were affirmed.

Recenzował dr hab. Jan Szajnar