59/4

Archives of Foundry,
Year 2002, Volume 2, № 4
Archiwum Odlewnictwa,
Rok 2002, Rocznik 2, Nr 4
PAN – Katowice PL ISSN 1642-5308

ZASTOSOWANIE ZŁOŻONYCH TLENKÓW DO WYTWARZANIA DYSPERSYJNYCH FAZ ZBROJĄCYCH W STOPACH ALUMINIUM

J. ŚLEZIONA[1], M. DYZIA[2]
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. Zaprezentowano wybrane wyniki analizy DTA, rentgenowskiej analizy fazowej i mikrostrukturę otrzymanych materiałów

Key words: in situ composite, aluminium matrix composite, ilmenite, ceramic particles, structure

1. WSTĘP

Uzyskanie kompozytów zbrojonych cząstkami dyspersyjnymi w technologiach odlewniczych jest jednym z celów realizowanych badań nad wytwarzaniem kompozytów. Kompozyty o osnowie aluminium zbrojone dyspersyjnymi cząstkami Al_2O_3 o wielkości poniżej 2 μm posiadają wysokie właściwości wytrzymałościowe i mogą pracować w wysokiej temperaturze. Jednak wytworzenie tego typu materiałów tradycyjnymi technikami odlewniczymi jest bardzo trudne. Najpowszechniej stosowane obecnie metody wytwarzania kompozytów opierają się na reakcjach *in situ* umożliwiających w wyniku redukcji lub utleniania uzyskanie w ciekłej osnowie cząstek zbrojących Al_2O_3.
W literaturze dotyczącej wytwarzania kompozytów spotyka się rozwiązania technologiczne, które zapewniają uzyskanie *in situ* w osnowie aluminium cząstek

---

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

zbrojących (ceramicznych, międzymetalicznych) o wielkości poniżej 1 μm dzięki wykorzystaniu reakcji chemicznych [1-7]. Wytworzenie cząstek ceramicznych w metodach in situ realizowane jest z wykorzystaniem różnych stanów skupienia reagentów [1, 2, 7]. Są to najczęściej ciecz ciało stałe i ciecz gaz. We wszystkich metodach występują egzotermiczne reakcje wymiany, w wyniku których powstają dyspersyjne cząstki ceramiczne, najczęściej tlenku glinu oraz cząstki faz międzymetalicznych.

Najczęściej stosowaną w technologiach odlewniczych metodą wytwarzania *in situ* kompozytów zbrojonych drobno dyspersyjnymi cząstkami z udziałem ciekłej osnowy jest metoda wykorzystująca reakcje pomiędzy ciekłym metalem, a wprowadzanym reagentem [3, 4, 5, 7]. Podstawowym rozwiązaniem jest wykorzystanie cząstek tlenków metali (tlenków prostych lub złożonych) o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów. Są to najczęściej tlenki miedzi, tytanu, krzemu. Kinetyka reakcji zachodzących pomiędzy metalem i tlenkiem jest złożona i zależy od entalpii swobodnej tworzenia związku, temperatury i stopnia dyspersji wprowadzanych cząstek. Z punktu widzenia możliwości jakie daje technologia odlewnicza najlepiej jest wykorzystać reakcje *in situ* z tlenkami łatwo reagującymi z aluminium. W wyniku reakcji wymiany (reakcji aluminotermicznej) obok wytworzenia dyspersyjnych cząstek Al_2O_3 w osnowie, następuje jej wzbogacenie w pierwiastek stopowy, a przy dużej zawartości wytworzenie związków międzymetalicznych. Szczegółowo problem oddziaływania fizycznego i chemicznego aluminium w stanie ciekłym i stałym z tlenkami przedstawiono m. in. w pracach [2, 8, 9]. Jednym z możliwych rozwiązań prowadzących do wytworzenie fazy dyspersyjnej Al_2O_3 jest wykorzystanie reakcji aluminotermicznej zachodzącej pomiędzy ciekłym aluminium, a wprowadzonym do niego metodą mechanicznego mieszania tlenkiem $FeO{\cdot}TiO_2$.

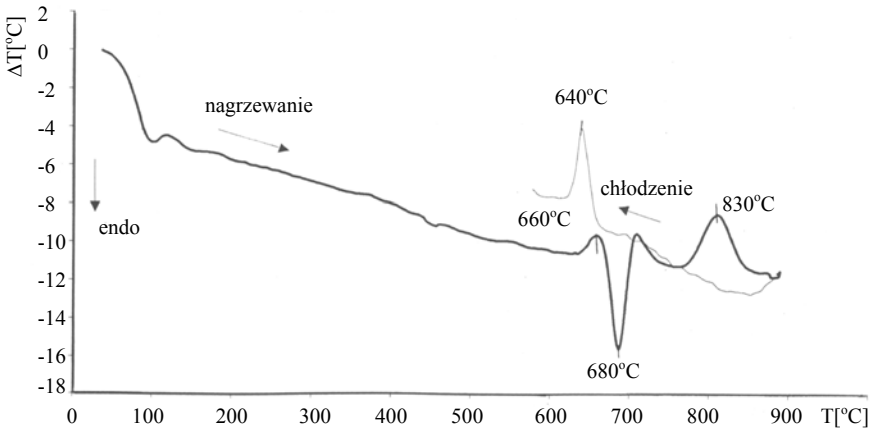
$$FeO{\cdot}TiO_2 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + Fe + Ti \qquad \Delta G = -374{,}8\ \text{kJ/mol}\ (780\ ^{o}C)$$

W efekcie tej reakcji oprócz tlenku Al_2O_3, przy nadmiarze aluminium powstają również fazy międzymetaliczne w układzie aluminium - żelazo i aluminium – tytan. Reakcja ta może zatem być wykorzystana do wytwarzania dużej grupy materiałów kompozytowych, również na osnowie związków międzymetalicznych. W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań nad procesem wytwarzania kompozytów z wykorzystaniem ilmenitu ($FeO{\cdot}TiO_2$) i aluminium z wykorzystaniem procesu odlewniczego (synteza związków międzymetalicznych i ceramicznych w ciekłym aluminium).

2. BADANIA EKSPERYMENTALNE

Na podstawie analizy składu chemicznego stopów Al zwierających w swoim składzie żelazo oraz analizy układu równowagi Al-Fe, Al-Ti i Al-Fe-Ti dobrano następujące udziały wagowe ilmenitu: 5,5%, 11,0% 16,5 %. Po przereagowaniu 5,5% $FeO{\cdot}TiO_2$ kompozyt powinien zawierać 3,6% wag. Al_2O_3, 2% wag Fe i 1,7% wag. Ti. Z kolei dla uzyskania kompozytów zawierających znaczne ilości cząstek ceramicznych i faz

międzymetalicznych (najlepiej typu AlTi, AlFe) należałoby wprowadzić do ciekłego aluminium co najmniej 50% wag. ilmenitu. Wstępne badania eksperymentalne dotyczące wprowadzania ilmenitu do ciekłego aluminium wykazały, że po wprowadzeniu około 45% wag. cząstek zawiesina nie przyjmuje już cząstek, staje się ciałem tiksotropowym. Podwyższenie temperatury procesu, dla zmniejszenia jej lepkości prowadzi do gwałtownej niekontrolowanej reakcji aluminotermicznej. Ograniczono zatem udział wprowadzonych cząstek ilmenitu do 35% wag. Taki skład komponentów po ich przereagowaniu powinien doprowadzić do uzyskania cząstek ceramicznych Al_2O_3 oraz faz międzymetalicznych Al_3Ti, Al_3Fe.



Rys. 1. Wykres DTA dla układu Al- 30%wag. $FeO{\cdot}TiO_2$ podczas ogrzewania i chłodzenia z prędkością 20K/min (materiał wzorca wolfram)

Fig.1. DTA diagram for Al-30wt.%$FeO{\cdot}TiO_2$ during heating and cooling , 20°C/min, (reference standard tungsten)

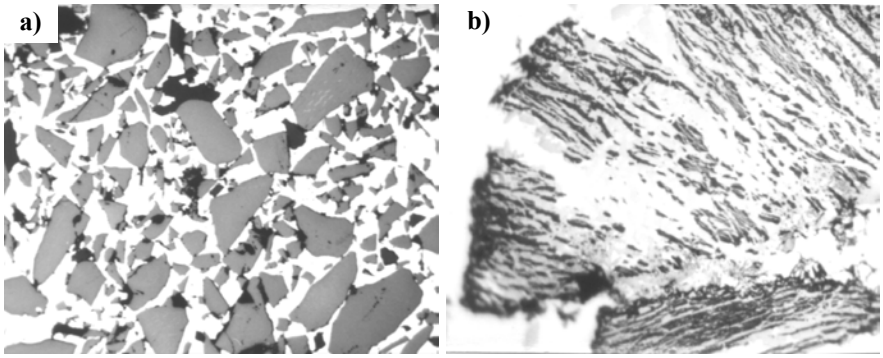
Na podstawie wykonanych badań termograwimetrycznych (Setaram) wyznaczono krzywe DTA podczas ogrzewania reagentów i chłodzenia produktów (rys.1). Stwierdzono, że oddziaływanie pomiędzy aluminium a tlenkiem $FeO{\cdot}TiO_2$ rozpoczyna się już w temperaturze 650°C, a po stopieniu osnowy intensywnie zachodzi w temperaturze 840°C. Ze względu na dużą intensywność tej reakcji przyjęto, że wprowadzanie cząstek ilmenitu do ciekłego Al należy zrealizować w możliwie najniższej temperaturze. Przereagowanie ciekłej zawiesiny powinno zajść natomiast w wysokiej temperaturze.

Zawiesinę kompozytową wykonano wykorzystując aluminium czyste technicznie i ilmenit zawierający wagowo 44.35% TiO_2, 2.81% SiO_2, 3.80% MgO (reszta tlenek FeO). Wykorzystując metodę mechanicznego mieszania [10] wprowadzono do ciekłej osnowy cząstki o wielkości poniżej 70 μm. Zawiesinę poddano homogenizacji, a

następnie odlano do kokili metalowej. Temperatura ciekłej osnowy podczas wprowadzania wynosiła 700 ^{o}C, a podczas homogenizacji zawiesiny 780°C.
Dla otrzymanego materiału wykonano badania struktury, składu fazowego oraz właściwości wytrzymałościowych w stanie lanym.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

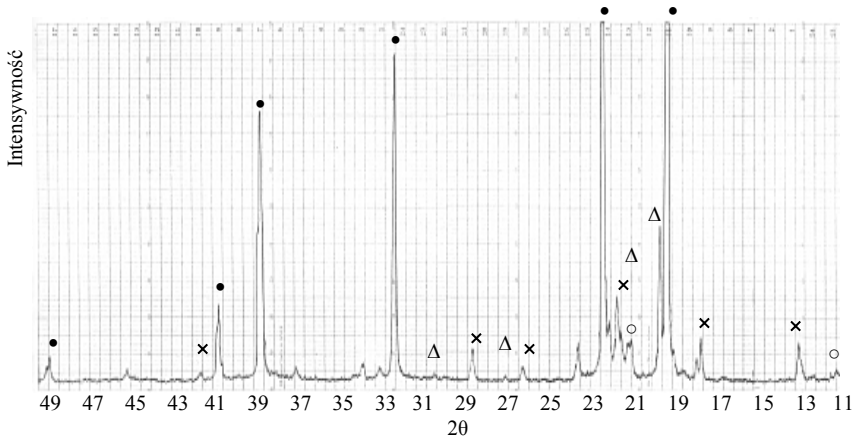
Strukturę wytworzonych materiałów przedstawiono na rysunku 2. Widoczne są obszary odpowiadające wielkościom wprowadzonych cząstek ilmenitu oraz nowe fazy będące związkami międzymetalicznymi.



Rys. 2. Struktura kompozytu Al-30%wag. $FeO{\cdot}TiO_2$ a) po wytworzeniu w temperaturze 700°C (pow. x50); b) po syntezie w temperaturze 900°C (pow. x250)
Fig. 2. Structure of Al-30%wt. $FeO{\cdot}TiO_2$ composite a) optained at 700°C (mag. x50); b) after synthesis reaction at 900°C (mag. x 250)

Na rysunku 3 pokazano rentgenogram kompozytu po procesie homogenizacji (po przereagowaniu ilmenitu w temperaturze 780 ^{o}C/1h). Wskazuje on, że obok osnowy Al. w kompozycie znajdują się fazy Al_2O_3, Al_3Ti i $Al_{76}Fe_{24}$. Świadczy to o pełnym przereagowaniu ilmenitu. Struktura uzyskanego materiału po wytworzeniu zawiesiny zawiera równomiernie cząstki ilmenitu Po wygrzaniu zawiesiny w temperaturze 900°C cząstki ilmenitu są całkowicie przereagowane (rys. 2b). Obszar ten zajmują związki międzymetaliczne i cząstki Al_2O_3. Ich skład jest bardzo złożony i zróżnicowany. Metodą EDS stwierdzono, że w tych obszarach występują związki typu Al_3Ti, Al_2O_3 oraz Al_xFe_y. Prowadzone są obecnie szczegółowe badania, a ich wyniki przedstawione zostaną w innym opracowaniu.
Stwierdzony wzrost wytrzymałości kompozytu po wprowadzeniu 5,5% wag ilmenitu (tabela 1) w stosunku do czystego aluminium jest duży. Dalszy wzrost zawartości cząstek ceramicznych jak i faz międzymetalicznych prowadzi do obniżenia wytrzymałości na rozciąganie i wzrostu twardości. Poprawa wytrzymałości wytworzonych kompozytów możliwa jest w wyniku zastosowania mniejszych cząstek

(poniżej 30μm) jak i po przeróbce plastycznej (tylko kompozytów zawierających do 2 % Fe).



Rys. 3. Rentgenogram kompozytu po syntezie w temperaturze 780°C dla układu Al-11,0%wag $FeO{\cdot}TiO_2$, ● - Al, ×- Al_2O_3, Δ - Al_3Ti, ○ -$Al_{76}Fe_{24}$

Fig. 3 Diffraction patern of composite after synthesis reaction at 780°C for Al-11,0%wt $FeO{\cdot}TiO_2$ system, ● - Al, ×- Al_2O_3, Δ - Al_3Ti, ○ -$Al_{76}Fe_{24}$

Tabela 1. Właściwości mechaniczne kompozytów z układu Al-$FeOTiO_2$

Table 1. Mechanical properties of composites synthesized with Al-$FeOTiO_2$ system

Materiał	Twardość HB	Wytrzymałość na rozciąganie R_m, MPa	Wydłużenie względne A_5, %
Osnowa Al	15	40-50	35-45
Al.-$FeOTiO_2$(5,5% wag.)	39	98	17
Al.-$FeOTiO_2$(11,0% wag.)	49	92	8
Al.-$FeOTiO_2$(16,5% wag.)	64	74	6

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie dotychczasowych wyników badań można stwierdzić, że zastosowanie złożonych tlenków w postaci $FeOTiO_2$ wprowadzonych do ciekłego aluminium prowadzi do wytworzenia cząstek ceramicznych oraz związków międzymetalicznych typu Al_3Ti i Al_3Fe. W zależności od ilości wprowadzonego tlenku możliwe jest sterowanie składem ilościowym komponentów. Gwałtowny przebieg reakcji aluminotermicznej pomiędzy aluminium i ilmenitem wymaga stosowania niskiej temperatury wprowadzania ilmenitu i dodatkowej obróbki cieplnej zawiesiny.

Wprowadzenie do osnowy aluminium 35% wag. ilmenitu pozwala uzyskać zawiesinę o właściwościach tiksotropowych.

LITERATURA

[1] Froyen L.: *In situ processing of MMCs*: an overview in: Proceedings of the Int. Conf. Light Metals and Composites, Zakopane 1999, p. 15

[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] Braszczyński J. : *Wybrane czynniki fizyczne i technologiczne oddziaływujące na proces tworzenia odlewniczych kompozytów zbrojonych cząstkami*, Krzepnięcie metali i stopów, Kompozyty zbrojone, nr 11, Ossolineum, Wrocław 1987

[4] Fraś E., Jonas A., Kolbus A., Górny M.: *Synteza kompozytów In situ Ai-TiC oraz Cu-TiC z wykorzystaniem gazu reaktywnego*, Inżynieria Materiałowa, 2, 2000

[5] Fraś E., Jonas A., Wierzbiński S., Kolbus A.: *Synthesises of Aluminium Composites Reinforced with titanium carbides particles*, in. Proceedings of the Int. Conf. Light Metals and Composites, Zakopane 1999, p. 323

[6] Chen G., Sun G., Zhu Z.: *Study on reaction-processed Al-Cu/α-Al_2O_3(p) composites*, Materials Science and Engineering A265 (1999), p.197-201

[7] Gupta M., Surappa M.K.: *Processing microstructure mechanical properties of Al base metal matrix composites syntethysied using casting route*, Rev. Engineering materials, v.104-107, pt 1, 1995, pp. 259-274

[8] Barbbier F., Ambroise M.H.: *In situ process for producing aluminium matrix composites containing inter metallic materials*, Journal of Materials Science Letters, 14, 1995, pp. 457-459

[9] Feng C.F., Froyen L.: *Formation of Al_3Ti and Al_2O_3 from an Al-TiO_2 system for preparing in situ aluminum matrix composites*, Composites part A, 31, 2000, p. 385-390

[10] Śleziona J.,: *Kształtowanie własciwości kompozytów Al – czastki ceramiczne wytwarzanych metodami odlewniczymi*, Hutnictwo z.42, Wyd. Politechniki Śl, Gliwice 1994

APPLICATION OF THE COMPLEX OXIDES TO THE PRODUCING OF DISPERSION PHASES IN ALUMINUM ALLOYS

SUMMARY

In this work results researches concerning to the producing of dispersed aluminium matrix composites have been shown. Composites were obtained according to reaction between of liquid aluminium and solid particles of ilmenite ($FeO{\cdot}TiO_2$) using mixing method. DTA analyses and X-ray analyses results and microstructures of composites were also presented.

Recenzował Prof. Stanisław Jura