ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

P.3353/94

JÓZEF ŚLEZIONA

KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW STOP AL-CZĄSTKI CERAMICZNE WYTWARZANYCH METODAMI ODLEWNICZYMI

50 -LECIE
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

HUTNICTWO

Z. 47
GLIWICE
1994

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1258

P. 3353/94

JÓZEF ŚLEZIONA

KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW STOP AL-CZĄSTKI CERAMICZNE WYTWARZANYCH METODAMI ODLEWNICZYMI

50 – LECIE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

GLIWICE 1994

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Janusz Braszczyński
Prof. dr hab. inż. Izabella Hyla
Prof. dr hab. Stefan Wojciechowski

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski
REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Stanisław Serkowski
Profesor Politechniki Śląskiej
SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA

Mgr Kazimiera Rymarz

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 150+83 Ark. wyd. 10 Ark. druk. 8,5 Papier offset. kl. III 70x100, 80g
Oddano do druku 03.11.94 Podpis. do druku 03.11.94 Druk ukończ. w listopadzie 1994
Zam. 2923/94 Cena zł 40.000,-

Fotokopie, druk i oprawę
wykonano w INTEC-GRAF, Gliwice, ul. Bankowa 12

P.8/95

SPIS TREŚCI

Str.

WYKAZ OZNACZEŃ ... 7
1. WPROWADZENIE ... 9
2. STUDIUM LITERATUROWE ... 11
2.1. Kompozyty o osnowie aluminiowej zbrojone cząstkami ceramicznymi - aktualny stan i perspektywy rozwoju ... 11
2.2. Wytwarzanie kompozytów metodą mieszania - charakterystyka procesów ... 14
2.3. Łączenie metali z ceramiką ... 19
2.4. Krzepnięcie kompozytów zbrojonych cząstkami ... 25
2.5. Własności kompozytów zbrojonych cząstkami ... 30
2.6. Możliwości wytwarzania kompozytów o wysokiej wytrzymałości zbrojonych cząstkami ceramicznymi ... 39
3. ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY ... 44
4. BADANIA WŁASNE ... 46
4.1. Cel i zakres oraz program realizacji pracy ... 46
4.2. Warunki wytwarzania zawiesiny cząstek ceramicznych w metalu osnowy ... 47
4.2.1. Analiza warunków umożliwiających wprowadzenie cząstek do ciekłego metalu 47
4.2.2. Stabilność zawiesiny ... 58
4.3. Ustalenie składu chemicznego stopu aluminium i cząstek ceramicznych ... 60
4.4. Technologia otrzymywania kompozytu ... 66
4.5. Krzepnięcie stopu kompozytowego ... 68
4.5.1. Lejność kompozytow ... 69
4.5.2. Krystalizacja stopu kompozytowego ... 70
4.5.3. Eksperymentalna ocena procesu krzepnięcia ... 73
4.5.4. Granica rozdziału osnowa-zbrojenie ... 93
4.6. Kompozyty o osnowie ze stopu odlewniczego AK11 ... 97
4.6.1. Własności wytrzymałościowe ... 97
4.6.2. Odporność na zużycie ścierne ... 100
4.7. Kompozyty o osnowie ze stopu AlMg1 poddane przeróbce plastycznej ... 105
4.8. Własności cieplne kompozytów Al-cząstki ceramiczne ... 111
5. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ ... 115
6. WNIOSKI ... 120
LITERATURA ... 122
STRESZCZENIE ... 129

CONTENTS

Page

1. INTRODUCTION 9
2. ANALYSIS OF THE LITERATURE 11
   - 2.1. Aluminium matrix composites reinforced with ceramic particles - actuel and development prospective 11
   - 2.2. Characteristic of composites produced by stiring method 14
   - 2.3. Bonds metals with ceramic 19
   - 2.4. Solidification of composites reinforced with ceramic particles 25
   - 2.5. Properties of composites reinforced with ceramic particle 30
   - 2.6. High strength composites reinforced with ceramic particles-posibilities of production 39
3. BACKGROUND AND TESIS OF THE REASARCH WORK 44
4. INVESTIGATIONS 46
   - 4.1. Aim, range and program of research work 46
   - 4.2. Analysis of terms to introduce the particles into the liquid metal 47
     - 4.2.1. Conditions of suspension 47
     - 4.2.2. Stability of suspension 58
   - 4.3. Chemical constitution of Al alloy with ceramic particles 60
   - 4.4. Method of composite production 66
   - 4.5. Solidification of composite alloys 68
     - 4.5.1. Fluidity of composite alloys 69
     - 4.5.2. Crystallization of composites 70
     - 4.5.3. Experimental assessment of solidification process 73
     - 4.5.4. Interface matrix - reinforvement 93
   - 4.6. Casting composites on the AK11 matrix alloy 97
     - 4.6.1. Mechanical properties of composites 97
     - 4.6.2. Abrasive wear resistance 100
   - 4.7. Composites on the AlMg1 matrix alloy 105
   - 4.8. Thermal properties of Al-ceramic particle composites 111
5. ANALYSIS OF THE RESULTS 115
6. CONCLUSIONS 120

REFERENCES 122

SUMMARY 129

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

1. ВВЕДЕНИЕ 9
2. АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРЫ 11
   - 2.1. Композиты на алюминиевой основе армированные керамическими частицами - актуальное состояние и перспективы развития 11
   - 2.2. Производство композитов методами смешивания - характеристика процессов 14
   - 2.3. Соединение металлов с керамикой 19
   - 2.4. Затвердевание композитов армированных частицами 25
   - 2.5. Свойства композитов армированных частицами 30
   - 2.6. Возможности производства высокопрочных композитов армированных частицами 39
3. ПРЕДПОСЫЛКИ И ТЕЗИС РАБОТЫ 44
4. СОБСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 46
   - 4.1. Цель, обьем и программа работы 46
   - 4.2. Условия производства суспензий керамических частиц в жидком металле 47
     - 4.2.1. Анализ условии введения частиц в жидкий металл 47
     - 4.2.2. Устойчивость суспензии 58
   - 4.3. Определение химического состава алюминегово сплава и керамических частиц 60
   - 4.4. Технология получения композита 66
   - 4.5. Затвердевание композиционного сплава 68
     - 4.5.1. Жидкотекучесть композитов 68
     - 4.5.2. Кристаллизация композиционного сплава 70
     - 4.5.3. Экспериментальная оценка процесса затвердевания 73
     - 4.5.4. Граница фаз матрица-армирование 93
   - 4.6. Композиты на основе литейного сплава АК11 97
     - 4.6.1. Прочностные свойства 97
     - 4.6.2. Прочность на абразивное истирание 100
   - 4.7. Композиты на основе сплава АЛМг1 подвергнутые пластической обработке 105
   - 4.8. Термические свойства композитов Ал-керамические частицы 111
5. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ 115
6. ВЫВОДЫ 120

ЛИТЕРАТУРА 122

РЕЗЮМЕ 129

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

a - współczynnik przewodnictwa temperaturowego, m^2/s

b - wektor Burgersa,

c - ciepło właściwe, J/(kg K)

d - średnica cząstki, średnica włókna, m

l - długość włókna, droga tarcia, m

l_k - długość krytyczna włókna, m

t - czas, s

v - prędkość, m/s

A_o - udział powierzchniowy osnowy,

A_p - powierzchnia całkowita cząstki, m^2

A_c - powierzchnia kropel cieczy, m^2

D - współczynnik dyfuzji, m^2/s

D_p - odległość między cząstkami, m

E - moduł sprężystości wzdłużnej, GPa

G - moduł sprężystości poprzecznej, GPa

ΔG - standardowa energia reakcji, entalpia swobodna, kJ/mol

ΔF - zmiana swobodnej energii powierzchniowej, J/ m^2

K - krzywizna powierzchni, 1/ m^2

L - ciepło krystalizacji, J/kg

L - lejność stopu, m

M_p - udział masowy zbrojenia,

P - obciążenie, N

R_p - promień cząstki, m

S - sumaryczna powierzchnia cząstek w jednostkowej masie kompozytu, m^2/kg

T - temperatura, K

ΔT - przyrost temperatury, K

W_a - praca adhezji, N/m

V_p - udział objętościowy cząstek,

V_o - udział objętościowy osnowy,

α - współczynnik rozszerzalności cieplnej, 1/K

β -współczynnik rozkładu naprężenia normalnego na końcach włókna,

σ - napięcie powierzchniowe, N/m

σ - naprężenie, MPa

σ_o - maksymalne naprężenie niszczące osnowę, MPa

σ_c - granica plastyczności, MPa

σ_o, - naprężenie w osnowie w momencie zniszczenia włókna,MPa

$<\sigma_k>$- wytrzymałość kompozytu zbrojonego chaotycznie włóknem krótkim, MPa

η- lepkość stopu, Pa s

θ - skrajny kąt zwilżania, °

ω - jednostkowa energia powierzchniowa, J/ m^2

ω - prędkość kątowa wiru, 1/s

τ - wytrzymałość połączenia komponentów, MPa

φ - czynnik kształtu cząstki,

ε - odkształcenie całkowite,

ϕ - kąt ułożenia włókien,

γ - masa właściwa, kg/ m^3

$\Delta\gamma$ - różnica gęstości cząstek i osnowy, kg/ m^3

λ - współczynnik przewodności cieplnej, W/(m·K)

$\Gamma_{2,1}$ - względna adsorpcja składnika 2 w składniku 1

Indeksy:

p - cząstka
c - ciecz
g - gaz
k - kompozyt, faza krystaliczna
o - osnowa

1. WPROWADZENIE

Korzystny zespół własności fizycznych stopów aluminium (mała gęstość, duża przewodność cieplna i elektryczna, duża odporność korozyjna) oraz dobre własności technologiczne pozwalają na szerokie zastosowanie ich w technice. Stopy aluminium zarówno odlewnicze, jak i przerabiane plastycznie posiadają jednak szereg wad, których nie likwidują tradycyjne procesy wytwarzania i ich obróbki cieplnej. Zaliczyć do nich należy zbyt mały moduł sprężystości, małą twardość i małą odporność na ścieranie. Ogranicza to znacznie zakres zastosowań stopów Al. Jednym ze sposobów poprawy własności mechanicznych aluminium jest zbrojenie go włóknami, przede wszystkim ceramicznymi (np.włókna węglowe, boru, z tlenku glinu i węglika krzemu). Do otrzymywania takiego typu kompozytów stosuje się specjalne techniki wytwarzania, np. wykorzystujące metody nasycania wymuszonego [1,2]. Wytwarzanie kompozytów włóknistych o osnowie ze stopów aluminium wymaga na ogół specjalnych urządzeń, jest pracochłonne i drogie. Kompozyty te znalazły zastosowanie przede wszystkim w tych dziedzinach techniki, w których wymagana jest szczególnie duża sztywność właściwa konstrukcji i zachowanie wysokich własności wytrzymałościowych, jak np. w konstrukcjach lotniczych.

Obecnie poszukuje się takich rozwiązań technologicznych, które w wyniku niewielkiej modyfikacji znanych technik wytwarzania mogłyby być przydatne do wytwarzania kompozytów. Zmniejszyłoby to znacznie koszty ich wytwarzania a tym samym zwiększyło zakres wykorzystania. W tej grupie najbardziej perspektywiczne wydają się być technologie odlewnicze. Jednakże proces odlewania do form wymaga, aby odlewany kompozyt miał postać zawiesiny, co uniemożliwia stosowanie tej technologii do wytwarzania kompozytów zbrojonych włóknem ciągłym. Włókno ciągłe jako zbrojenie wykorzystywane jest zatem przede wszystkim w technologiach nasycania wymuszonego, np. w technologii odlewania ciśnieniowo-próżniowego [3,4] i w specjalnych technologiach nasycania włókien ciągłych [1,5]. W metodach odlewniczych komponenty zbrojące występują głównie w postaci proszków lub większych cząstek, względnie bardzo krótkich włókien. Głównymi przeszkodami, jakie trzeba pokonać przy wytwarzaniu kompozytów metodami odlewniczymi, są problemy zwilżalności, wzajemnego oddziaływania pomiędzy komponentami oraz uzyskanie równomiernego rozkładu komponentu zbrojącego w całej objętości osnowy.

Prace badawcze nad opracowaniem kompozytów zbrojonych cząstkami i krótkimi włóknami ceramicznymi, w układzie stop aluminium-ceramika, zainicjowane zostały przez przemysł samochodowy i lotniczy. Związane jest to z dużym zapotrzebowaniem na nowe ma-

teriały do produkcji części silników spalinowych (materiały na łożyska ślizgowe, materiały odporne na ścieranie, materiały do pracy w podwyższonej temperaturze). W odpowiedzi na to zapotrzebowanie uruchomione zostały w USA, Europie Zachodniej, Japonii i Indiach programy badawcze dotyczące opracowania technologii wytwarzania kompozytów o osnowie ze stopów aluminium zbrojonych cząstkami ceramicznymi. Ten kierunek badań nad wytwarzaniem kompozytów o osnowie ze stopów Al podjęto również w Polsce, między innymi w Politechnice Śląskiej w Zakładzie Kompozytów (kompozyty: Al-cząstki tlenków i węglików) oraz w Katedrze Odlewnictwa (kompozyty: Al-cząstki grafitu). Prowadzone w Zakładzie Kompozytów badania nad wytwarzaniem kompozytów Al-cząstki ceramiczne w ramach CPBR 2.4 "Nowoczesne materiały i ich technologie" dostarczyły wiele informacji na temat wprowadzania zbrojenia ceramicznego do stopów aluminium. Wyniki wieloletnich badań zostały częściowo opublikowane w pracach [6,7,15] oraz przedstawione na konferencjach [8-11]. Dotychczasowy stan wiedzy nad wytwarzaniem kompozytów Al-cząstki ceramiczne i kształtowaniem ich właściwości opiera się na wynikach prac eksperymentalnych. Brak jest opracowań teoretycznych dotyczących podstaw wytwarzania zawiesiny cząstek ceramicznych w ciekłym stopie aluminium oraz powiązania warunków krzepnięcia stopów z własnościami wytworzonych kompozytów.

W niniejszej pracy podjęto próbę przedstawienia sposobu rozwiązania dwóch problemów:
1) opracowania warunków wytwarzania określonego kompozytu metodą odlewniczą,
2) ustalenia możliwości kształtowania projektowanych własności kompozytu.

Praca obejmuje analizę procesu wprowadzania zbrojenia do ciekłej osnowy, analizę stabilności zawiesiny, badania procesu krzepnięcia stopu kompozytowego, struktury i własności mechanicznych kompozytów w układzie: stop Al-cząstki Al_2O_3 i stop Al-cząstki SiC po odlaniu i po przeróbce plastycznej. W pracy zwrócono szczególną uwagę na warunki umożliwiające realizację procesu technologicznego oraz na możliwości kształtowania własności kompozytów odpornych na ścieranie abrazyjne i kompozytów przydatnych do pracy w podwyższonych temperaturach, których własności byłyby porównywalne z kompozytami typu SAP, wytwarzanymi metodami metalurgii proszków.

W pracy zebrano również i uporządkowano dane literaturowe dotyczące problematyki związanej z kompozytami typu stopy Al-cząstki zbrojące. Przedstawiono także zagadnienie tworzenia połączenia metal-ceramika i powstawania struktury w czasie krzepnięcia. Pokazano, korzystając ze znanych zależności, jakie skutki wywołuje stosowanie cząstek ceramicznych do zbrojenia stopów aluminium oraz jakie istnieją możliwości prognozowania własności mechanicznych takich kompozytów. Opracowane zależności pozwalają na poprawny dobór parametrów procesu technologicznego oraz możliwość projektowania kompozytów Al-cząstki ceramiczne o pożądanych własnościach. Stanowią one oryginalny, indywidualny wkład do istniejącego stanu wiedzy w zakresie projektowania i technologii wytwarzania kompozytów: stopy Al - cząstki ceramicze.

2. STUDIUM LITERATUROWE

2.1. KOMPOZYTY O OSNOWIE ALUMINIOWEJ ZBROJONE CZĄSTKAMI CERAMICZNYMI - AKTUALNY STAN I PERSPEKTYWY ROZWOJU

Stopy aluminium obok korzystnych cech wykazują szereg wad, do których należą między innymi niska wytrzymałość i mała odporność na ścieranie. Jedną z możliwości podwyższenia tych własności, wynikającą z teorii wytrzymałości materiałów kompozytowych, jest zbrojenie stopów aluminium cząstkami. Prace badawcze nad uzyskaniem kompozytów w układzie stop Al - cząstki ceramiczne zapoczątkowane zostały już w latach 70. Prekursorami badań byli Flemings i Mehrabian, którzy na 40 Kongresie Odlewniczym w 1973 r. zaprezentowali proces compocasting [13], polegający na wprowadzaniu do stopu aluminium, będącego w stanie ciekło-krystalicznym, cząstek ceramicznych takich, jak: Al_2O_3, SiC i TiC. Wysoka lepkość stopów w stanie ciekłokrystalicznym pozwalała wprawdzie na wprowadzenie do nich cząstek ceramicznych, jednakże uniemożliwiała odlewanie kompozytu do form. Dalsze prace badawcze, mające na celu opracowanie technologii wytwarzania i odlewania stopów aluminium zbrojonych cząstkami ceramicznymi, kontynuowano w latach 80. Dotyczyły one przede wszystkim rozwiązania problemu wprowadzania cząstek ceramicznych do ciekłego aluminium [14-21] oraz możliwości uzyskiwania projektowanych własności wytworzonych kompozytów [22-28]. Wyniki badań uzyskiwane przez różnych autorów były bardzo zróżnicowane i w zasadzie nieporównywalne między sobą, chociaż wszystkie potwierdzały te same tendencje zmian właściwości otrzymanych kompozytów.

Obszar badań nad wytwarzaniem i kształtowaniem właściwości kompozytów aluminium-cząstki ceramiczne jest obecnie bardzo szeroki i obejmuje układy: stopy aluminium-cząstki ceramiczne typu tlenków (Al_2O_3 [17,19,42-46], ZrO_2 [39,40], TiO_2 [42]), węglików (SiC [18,49-51], TiC [18]), grafitu [28,32-35] i miki [16,45]. Uzyskiwane kompozyty różnią się nie tylko typem cząstek zbrojących wprowadzonych do osnowy, ale również ich wielkością i ilością. W zasadniczy sposób wpływa to na własności kompozytów. Dotychczasowy stan wiedzy pozwala na podział tych materiałów na trzy grupy:

1. Materiały odporne na ścieranie - zbrojenie cząstkami tlenków i węglików.
2. Materiały ślizgowe - zbrojenie cząstkami grafitu lub miki.

3. Materiały o podwyższonej wytrzymałości (odlewane i przerabiane plastycznie) - zbrojenie cząstkami lub wiskerami tlenków i węglików.

Wytwarzanie kompozytów aluminium-cząstki ceramiczne metodami odlewniczymi określane jest jako metoda z udziałem fazy ciekłej [14-21]. Najczęściej stosowaną techniką jest metoda mieszania ciekłego metalu z równoczesnym wprowadzaniem cząstek. Daleko zaawansowane prace wdrożeniowe w zakresie sposobu wytwarzania omawianej grupy kompozytów prowadzone są przez Kaiser Aluminium & Chemical Corporation [30] i Dural Aluminium Composite Corporation [31]. Firmy te szczególną uwagę zwracają na opanowanie i wdrożenie kompozytów zbrojonych Al_2O_3 i SiC w postaci cząstek, wiskerów i włókien krótkich. Szczegóły technologii wytwarzania kompozytów chronione są patentami [20,44]. Dotyczą one rozwiązań konstrukcyjnych urządzeń stosowanych do wytwarzania zawiesiny cząstek ceramicznych w ciekłym aluminium oraz parametrów procesu. Podstawowy problem przy wytwarzaniu kompozytów aluminium-ceramika tkwi w doborze parametrów procesów wprowadzania cząstek do ciekłego metalu oraz odlewania kompozytu. Zasadnicze trudności w

Tablica 1

Niektóre układy Al-cząstki ceramiczne stosowane do wytwarzania kompozytów metodami mieszania ciekłego metalu

Materiał cząstek	Kształt i wielkość	Udział obj. cząstek %	Stop osnowy	Literatura
grafit	płatki 20 - 60 μm granulki 15 - 150 μm wiskery 40 μm/2 μm	0,9 - 8	Al(0,2-25%)Si Al5,7Cu Al8Sn8Pb5Cu	[14] [34] [35]
mika	płatki (l/d ≈ 20) l = 40 - 150 μm	3 - 10 2,5	Al4,5Cu1,5Mg LMOMg, LM13Mg	[16] [45]
talk	płatki, 45 - 150 μm	3	AlSi11	[36]
TiC Si_3N_4 BN	nieregularny 40 - 46 μm	15 8 10	AlCu4 6061Al	[37]
Al_2O_3	nieregularny 3 - 200 μm wiskery l=3 - 6 mm d=15 - 25 μm	3 - 30 0 - 23	Al(5 - 16%)Si AlCu4	[19] [17]
SiC	nieregularny 16 - 120 μm wiskery 5 - 10 μm	0,3 - 20 10	Al(5 - 16%)Si Al3Cu4Si	[17] [19]
SiO_2	kulki, 40 - 200 μm	5	Al(0,4 - 12%)Si	[38]
ZrO_2	kulki, 40 - 200 μm zwarty, 100 μm	0 - 30 0 - 30	Al11,8Si Al11,8Si	[39] [40]
$ZrSiO_4$	zwarty, 125 - 180 μm	10 - 20 20	AlSi11Mg AlMg3	[26] [93]

Tablica 2

Własności mechaniczne wybranych kompozytów Al-cząstki ceramiczne po odlaniu i dodatkowych zabiegach przeróbki plastycznej

Kompozyt	R_m MPa	R_c MPa	A %	E GPa	Literatura Warunki wytwarzania
7064 - osnowa	683	621	10	71	[30], T6
7064+20% SiC (T4)	731	628	1	111	po wyciskaniu
7064+20% SiC	676	586	3	-	na gręco, stopy
PM61+20% SiC	766	690	1.5	111	wytwarzane
7XXX+15% SiC	483	358	5.5	100	przemysłowo
6061 - osnowa	315	280	20	70	[31], T6
6061 + 15%Al_2O_3	364	322	5,7	88	ciągłe odlewanie
2024 - osnowa	490	420	13	74	(pręty), kompozyty
2024 + 15%Al_2O_3	518	490	2,2	94	wytwarzane
A356 - osnowa	280	203	6	76	przemysłowo
A356 + 20% SiC	332	315	1	102	
AlMg4 - osnowa	190	110	-	70	[17]
AlMg4 + 13% Al_2O_3	200	-	-	-	odlewane i prasowane
AlMg4 + 23% Al_2O_3	254	-	0,6	100	włókna ϕ=20 μm
2024 - osnowa	388	268	8,2	-	[19], T4
2024 + 10% Al_2O_3 (1μm)	213	-	0,6	-	
2024 + 20% Al_2O_3 (5μm)	345	249	3,4	-	
2024 + 20% Al_2O_3 (142μm)	207	249	0,3	100	kucie w stanie ciekłym
2014 - osnowa	320	213	7,0	-	
2014 + 5% Al_2O_3 (1μm)	224	208	1,0	-	
2014 + 5% Al_2O_3 (63μm)	296	214	3,4	-	
MB78 - osnowa	590	520	10,7	-	[26]
MB78 + 20% SiC	560	500	1,8	-	SiC oczyszczone,
MB78 + 20% SiC	470	400	1,9	-	SiC drobne, wyciskanie
AlSi11Mg - osnowa	187	-	-	-	[26]
AlSi11Mg + 10% $ZrSiO_4$	164	-	-	-	po odlaniu
AlMg3 - osnowa	166	83	38,5	-	[93], odlewanie odśrod-
AlMg3 + 20% $ZrSiO_4$	82	68	3,8	-	kowe + wyciskanie 20%, 475° C

wytwarzaniu kompozytów wiążą się z brakiem zwilżania w układzie metal - ceramika oraz w silnym powinowactwie aluminium do tlenu, objawiającym się tworzeniem w każdych warunkach filmu tlenkowego $Al_2O_3 \cdot H_2O$ [29]. Prace w zakresie wykorzystania kompozytów Al-cząstki ceramiczne prowadzone są przede wszystkim w USA przez koncerny lotnicze [30,31], w Europie Zachodniej (program Eurocomp) oraz w Indiach [38-43]. W najbliższych latach przewiduje się bardzo znaczny wzrost zastosowania kompozytów aluminiowych w konstrukcjach lotniczych i samochodowych. Jeśli w 1985 r. kompozyty stanowiły w konstrukcjach lotniczych zaledwie 3% stosowanych materiałów, to w 1995 r. przewiduje się stosowanie już 65% (przy braku lepszych stopów Al) lub 25% (przy wykorzystaniu nowych stopów Al). W tych grupach przewiduje się znaczny udział kompozytów na osnowie stopów Al zbrojonych cząstkami lub wiskerami, uzyskiwanymi metodami odlewniczymi w wyniku wprowadzania cząstek do ciekłej osnowy. Dla uzyskania odpowiedniego poziomu określonych własności przewiduje się wykorzystanie do zbrojenia stopów aluminium równocześnie cząstek i krótkich włókien. Zbrojenie w postaci wiskerów i cząstek, np. SiC, Al_2O_3, B_4C, oraz krótkich włókien boru, pozwala uzyskać materiał o dużej wytrzymałości, sztywności, odporności na ścieranie. Zbrojenie stopów aluminium cząstkami ceramicznymi zapewnia ponadto podwyższenie temperatury pracy. Uzyskiwany poziom własności kompozytów, zwłaszcza zbrojonych wiskerami ceramicznymi po wyciskaniu lub kuciu wlewków, pozwala zastosować je na bardzo odpowiedzialne elementy konstrukcji lotniczych, np. tuleje, cylindry silników spalinowych, tłoki, wsporniki zawieszenia [30], wirniki turbin, wsporniki, ramy rowerowe i elementy hydrauliki [31]. Badia i Rohatgi [32-35] zaproponowali wykorzystanie kompozytów Al-grafit na łożyska ślizgowe. Według nich możliwe jest również wykorzystanie do zbrojenia aluminium cząstek miki i talku. Zestawienie niektórych znanych układów osnowa-zbrojenie dla kompozytów Al-cząstki ceramiczne przedstawiono w tablicy 1.

Przedstawione w tablicy 2 własności wybranych kompozytów stop Al - cząstki ceramiczne, uzyskane po zabiegach przetwórstwa plastycznego, wykazują niewielki przyrost wytrzymałości w porównaniu z niezbrojoną osnową, znaczny wzrost modułu sprężystości przy znacznie zmniejszonym odkształceniu względnym. Ten kierunek zmian własności mechanicznych występuje również w kompozytach o osnowie ze stopów odlewniczych [22,23,41].

2.2. WYTWARZANIE KOMPOZYTÓW METODĄ MIESZANIA - CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW

Wytwarzanie kompozytów Al-cząstki ceramiczne (w tym również wiskery i krótkie włókna) metodami odlewniczymi uwarunkowane jest wieloma czynnikami. Związane są one przede wszystkim z brakiem zwilżania w układzie Al-ceramika. Większość znanych metod wytwarzania kompozytów stop aluminium - cząstki ceramiczne oparta jest na metodzie mieszania z równoczesnym wprowadzaniem cząstek do ciekłego metalu. Parametry procesu, tj.

temperatura ciekłego metalu, prędkość i czas mieszania dobierane są eksperymentalnie. Literatura nie podaje żadnych uzasadnień teoretycznych w tym zakresie. Opisywane w literaturze procesy technologiczne wytwarzania kompozytów, zarówno laboratoryjne [14-19] jak i półprzemysłowe [20,44], składają się z trzech lub czterech etapów:

1) obróbki powierzchni cząstek ceramicznych,
2) topienia i rafinacji ciekłego metalu,
3) mieszania komponentów i odlewania,
4) przetwórstwa metodami prasowania w stanie ciekłym, lub walcowania i kucia.

Pierwsze dwa etapy mają za zadanie stworzenie warunków do uzyskania połączenia metal-ceramika oraz polepszenie zwilżalności. W przypadku cząstek ceramicznych stosowane są zabiegi polegające na:

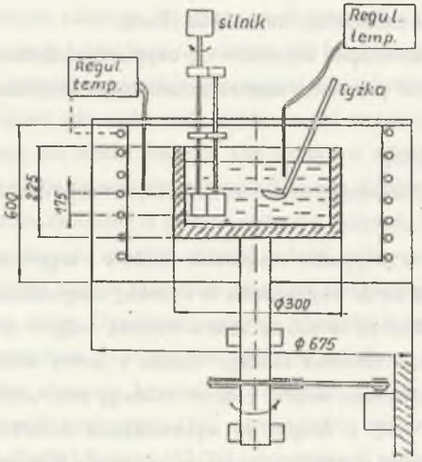
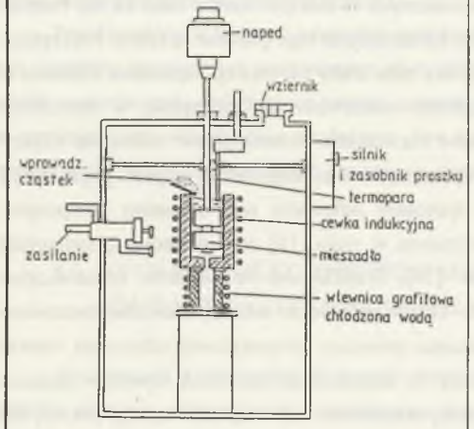
-pokrywaniu cząstek warstewką metalu [14,34,36],
-wygrzewaniu w wysokiej temperaturze, przekraczającej nawet temperaturę ciekłego metalu osnowy [16,18,45,46].

W większości technologii, zwłaszcza w przypadku stosowania tlenków i węglików, proces obróbki powierzchni cząstek sprowadza się do wygrzewania w wysokiej temperaturze, zbliżonej do temperatury ciekłej osnowy. Obróbka ta usuwa zaadsorbowaną wilgoć oraz oczyszcza powierzchnię z obcych ciał stałych. Obróbka ciekłego metalu z jednej strony sprowadza się do tradycyjnych zabiegów oczyszczania stopów poprzez rafinację przy użyciu sześciochloroetanu [14], azotu lub argonu [16], z drugiej do wprowadzania dodatków stopowych obniżających napięcie powierzchniowe i ułatwiających reakcję (tworzenie połączeń) metal-ceramika [17,52-54]. Najczęściej stosowanym dodatkiem stopowym jest magnez [17,19,46-48] dodawany bezpośrednio przed wprowadzeniem cząstek.

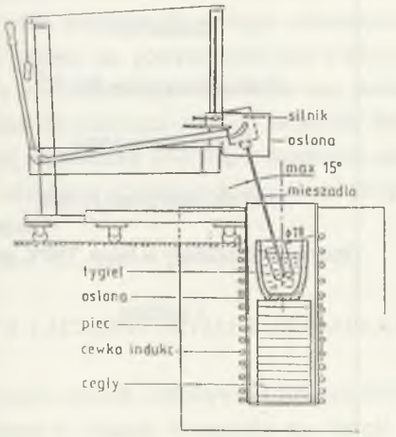
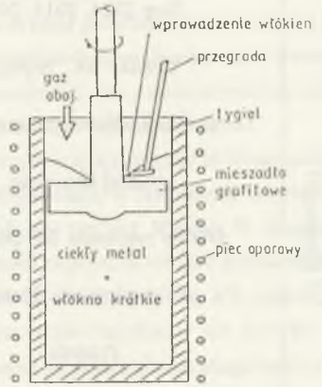
Wytwarzanie zawiesiny cząstek ceramicznych w ciekłym metalu odbywa się metodą mieszania [16,17,39], przy czym rozwiązania konstrukcyjne tego procesu są różne. Najczęściej do mieszania stosowane są mieszadła śmigłowe typu śruby okrętowej, napędzane silnikiem o regulowanych obrotach. Proces technologiczny realizowany jest najczęściej w atmosferze argonu [14-19] lub w próżni [20,44]. Znane rozwiązania technologiczne różnią się między sobą nie tylko parametrami procesu, tj. temperaturą metalu, temperaturą cząstek, prędkością i długością czasu mieszania, ale również sposobem odlewania wytworzonego kompozytu. Stosuje się odlewanie tradycyjne [13], zamrażanie w tyglu [16] oraz syfonowe grawitacyjne [14,18,19,34] lub pod niskim ciśnieniem [20]. Przykładowe rozwiązania konstrukcyjne urządzeń do wytwarzania kompozytów Al - cząstki ceramiczne metodą mieszania zestawiono w tablicy 3. Z otrzymanej w procesie mieszania zawiesiny kompozytowej odlewa się wlewki [34] lub gąski [31], które wykorzystuje się do wytwarzania gotowych wyrobów poprzez ponowne przetopienie i odlewanie, najczęściej ciśnieniowe, tzw. squeeze casting [48,49] lub poprzez kucie, walcowanie i wyciskanie [55].

Tablica 3

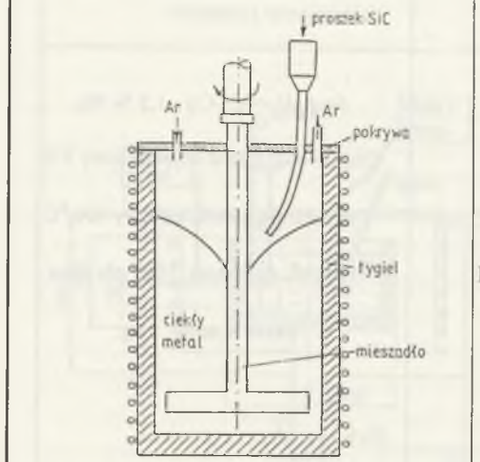
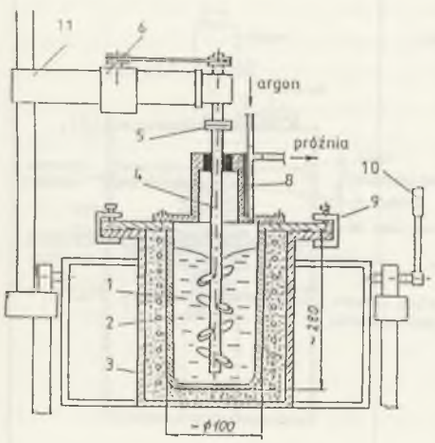
Zestawienie niektórych sposobów i parametry wytwarzania kompozytów Al-cząstki ceramiczne podawanych w literaturze

Schemat urządzenia	Parametry procesu
	Stop AlSi5Fe2 Cząstki Al_2O_3, TiC, SiC, SiO_2 udział objętościowy 1 - 30 % Temperatura procesu odpowiada stanowi ciekło-krystalicznemu stopu osnowy. Prędkość mieszania: 500 obr./min M. Flemings, R. Mehrabian [13]
	Stop Al 2014, 2024 Cząstki Al_2O_3, SiC Udział objętościowy: 2 - 30 % Prędkość mieszania 240 obr./min Temperatura metalu osnowy wynosi 700 - 730°C. Grzanie indukcyjne Próżnia F. M. Hosking, F. Portillo [19]

cd. tablicy 3

	Stop Al - 4 % Cu - 1,5 % Mg Cząstki miki,udział objętościowy 3 % Temperatura metalu osnowy 800 °C Prędkość mieszania: 1000 obr./min Masa wytopu: 3 kg Donath, R. T. Bhat [16]
	Stop Al 4 % Mg Krótkie włókna α - Al_2O_3 o długości 6 mm Prędkość mieszania 800 obr./min Temperatura osnowy: 760°C. B. F. Quigley, G. Abbaschian [17]

cd. tablicy 3

	Stop AlMgZn Cząstki SiC Temperatura stopu 700 °C Prędkość mieszania: 240 obr./min przez 30 min Proszek SiC prażony w temp. 700°C przez 1 godzinę. Su-jien Lin [18]
	Stop 2024, 2014, 201 Cząstki: SiC, Al_2O_3, Temperatura procesu mieszania 50 °C poniżej likwidusu, Obroty mieszadła 240 obr./min Czas mieszania 30 min Próżnia Patent USA [20]

Rodzaj materiału cząstek, jak również ich wielkość i ilość dobierane są w zależności od projektowanych właściwości kompozytu. Maksymalne udziały cząstek zbrojących, jakie najczęściej udaje się wprowadzić do ciekłego aluminium, w procesach mieszania nie przekraczają 20% wag. w przypadku cząstek Al_2O_3 i SiC, 5-6% wag. w przypadku cząstek grafitu i 3-4% wag. cząstek miki. Dla uzyskania większego udziału cząstek zbrojących konieczne jest zastosowanie wielu dodatkowych zabiegów technologicznych sprowadzających się do usunięcia nadmiaru osnowy, np. poprzez prasowanie z odsysaniem [17]. Wielkość cząstek zbrojących mieści się w szerokich granicach. Minimalna średnica cząstek wynosi kilka mikrometrów, maksymalna nie przekracza 300 μm. Stosowane wielkości cząstek Al_2O_3 i SiC mieszczą się najczęściej w przedziale 30-120 μm. Stosowana wielkość i ilość cząstek zbrojących wynika przede wszystkim z oczekiwanych właściwości kompozytu oraz możliwości technicznych jego wytworzenia.

2.3. ŁĄCZENIE METALI Z CERAMIKĄ

Analiza zjawisk oddziaływania ciekłego aluminium ze stałym podłożem wykazuje, że kąt zwilżania w układzie Al-ceramika ma wartość znacznie przekraczającą 90^o (najczęściej powyżej 120^o), a zatem praca adhezji dla takiego układu [$W_a = \sigma_{cg}(1 + \cos\theta)$], będąca wskaźnikiem jakości uzyskiwanego połączenia, ma wartość bardzo małą. Wpływa to niekorzystnie na własności kompozytu. Dlatego też wszystkie stosowane zabiegi technologiczne mają na celu zmniejszenie kąta zwilżania do wartości nie większej niż 108^o [56], co z jednej strony ma zapewnić wzrost wytrzymałości połączenia metal-ceramika, a z drugiej zapewnić stabilność mechaniczną wytworzonej zawiesiny.

Proces tworzenia połączenia metal-ceramika podzielić można na trzy etapy:

1) zbliżenie powierzchni łączonych materiałów (tworzenie kontaktu fizycznego),
2) aktywacja powierzchni - tworzenie aktywnych styków (centrów połączeń),
3) rozwój wytworzonego połączenia.

W pierwszym etapie następuje zbliżenie materiałów na odległość niezbędną do oddziaływania międzyatomowego. W tym okresie pomiędzy fragmentami stykających się powierzchni zaczynają działać siły van der Waalsa. W drugim etapie zachodzi aktywacja powierzchni ceramiki i tworzenie aktywnych centrów połączeń. Od chwili powstania aktywnych centrów na obu powierzchniach rozpoczyna się ich rozwój prowadzący do powstawania połączeń chemicznych. Proces ten uzależniony jest nie tylko od czasu i temperatury kontaktu komponentów, ale również od składu chemicznego łączonych materiałów.

Bardzo duża wartość kąta zwilżania w układzie ciekłe aluminium - ceramika jest wynikiem różnej budowy warstwy powierzchniowej ceramiki i ciekłego metalu [53]. W ceramice tlenkowej aniony tlenu wywołują rekonstrukcję powierzchni tlenków z odsunięciem kationów z powierzchni do wnętrza [53]. Tworzy się wówczas podwójna warstwa wierzchnia, w której

zewnętrzną stanowią aniony, wewnętrzną zaś kationy. A zatem adhezja metalu do tlenków związana jest z oddziaływaniem atomów metalu tylko z atomami tlenu. Model ten tłumaczy słabą zwilżalność tlenków przez metale. Omawiając model budowy powierzchni ceramiki tlenkowej Weyle'a, Livey i Murray [53] stwierdzili, że słaba zwilżalność w układzie metal-tlenek spowodowana jest odpychaniem ujemnej chmury elektronowej metalu przez ujemną monowarstwę anionów. Wielu autorów sądzi jednak, że elektrostatyczne oddziaływanie pomiędzy ciekłym metalem i anionami ceramiki powinno ułatwiać zwilżanie. Humenik i Kingery [53] stwierdzili, że praca adhezji ciekłego metalu na powierzchni tlenku rośnie wraz ze wzrostem powinowactwa metalu do tlenu, tj. ze wzrostem energii swobodnej tworzenia tlenku, $-\Delta G^0$. W przypadku stopów podwójnych objawia się to poprzez silniejszą adsorpcję na powierzchni ceramiki metalu bardziej elektrododatniego [53].

Najdicz [57] twierdzi, że tlen obecny w ciekłym metalu tworzy warstwę (ciekłą) tlenku metalu w kontakcie ze stałym tlenkiem. Model graficzny takiej granicy metal-tlenek przedstawiono w pracy [53]. Jeśli tlen jest nieobecny w ciekłym metalu, powstawanie kompleksu $Me^{2+} - O^{2-}$ - jest skutkiem redukcji tlenku:

$$Me'' + Me'O \rightarrow Me''O + Me', \qquad (1)$$

a więc reakcji powierzchniowej wymiany. Najdicz zakłada, że tlen może przechodzić również do metalu reagującego z tlenkiem, tworząc, warstwę przejściową, lub rozpuszczać się w metalu. Często bardziej prawdobodobna jest reakcja z częściowym zastąpieniem tlenku Me'O tlenkiem na niższym poziomie utlenienia $Me'O_{1-x}$. Między powstającym tlenkiem metalu Me'' i tlenkiem Me'O mogą zachodzić reakcje prowadzące do powstawania związków kompleksowych, np. spineli. Miarą pracy adhezji może być wówczas wartość standardowej energii reakcji ΔG^0 [53]:

$$W_a = - a \Delta G^0 + b, \qquad (2)$$

gdzie: a, b - stałe.

Od strony ciekłego metalu Me'' powstaje warstwa tlenku o parametrze sieci dopasowanej do tlenku Me'O. W wyniku braku jonów metalu Me^{2+} (tj. w przypadku istniejących roztworów tlenu w metalu) połączenie metalu z tlenkiem zachodzi łatwo. Utleniony metal zwilża powierzchnię związku jonowego. W przypadku czystego metalu i tlenku potrzebna jest dodatkowo energia na dysocjację tlenku. Dlatego też zwykle czysty metal nie zwilża tlenków mających dużą energię wiązania.

Chemiczne oddziaływanie ceramiki z metalami zachodzić może wg trzech reakcji:

1. Proste oddziaływanie na zasadzie reakcji wymiany według równania (1).
2. Proste oddziaływanie tlenków pochodzących z ceramiki z metalami i ich tlenkami wg reakcji:

$$Me'' + Me'SiO_3 \rightarrow Me''SiO_3 + Me' \qquad (3)$$

$$Me''O + Me'_2O_3 \rightarrow Me'Me''_2O_4 \qquad (4)$$

$$Me''O + Me'O\ SiO_2 \rightarrow Me'O + Me''O\ SiO_2 \qquad (5)$$

3. Oddziaływanie w wyniku tworzenia roztworów.

$$Me'O \rightarrow Me'[O] + Me'[Me''] \qquad (6)$$

Analiza oddziaływania metali z tlenkiem Al_2O_3, zawierającym 99,8% Al_2O_3, 0,2% MgO oraz Al_2O_3, zawierającym 94,4% Al_2O_3, 2,76% SiO_2, 2,35% MnO, 0,49% Cr_2O_3 [57] wykazała, że intensywność oddziaływania ceramiki Al_2O_3 z metalami rośnie ze wzrostem zawartości w niej tlenków w następującej kolejności:

$$\mathbf{Al_2O_3},\ SiO_2,\ MnO,\ Cr_2O_3,\ Fe_2O_3$$

Maleje natomiast w kolejności:

$$\mathbf{Al_2O_3},\ ZrO_2,\ MgO,\ CuO$$

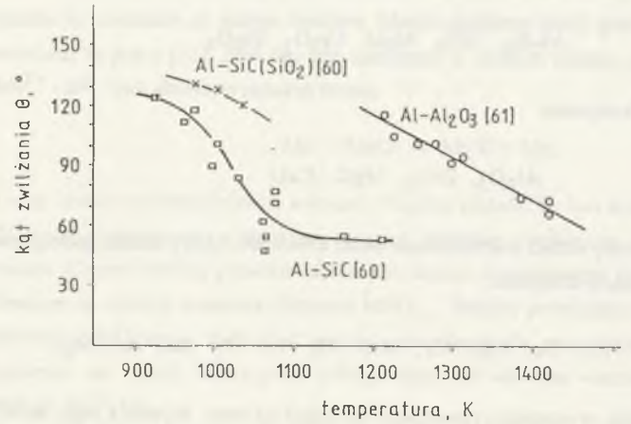
Podobnie wzrost intensywności oddziaływania metali z tlenkiem Al_2O_3 można uporządkować według następującej kolejności:

Cu, Ni, Fe, Co, Mo, Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, **Al**, Zr, Mg,

tzn., że jest on zgodny ze wzrostem powinowactwa metali do tlenu. Wynika z tego, że w przypadku stopów aluminium zbrojonych cząstkami Al_2O_3 jako domieszki ułatwiające tworzenie połączeń osnowa-zbrojenie należy wprowadzić do osnowy metalicznej magnez lub cyrkon. Natomiast w ceramice winny znaleźć się takie tlenki, jak: SiO_2, MnO i Cr_2O_3. Taki układ komponentów prowadzić winien do powstawania na granicy metal-ceramika spineli. Najczęściej powstaje spinel $MgAl_2O_4$ [15,42,58]. Obecność tego typu międzywarstwy wpływa na obniżenie kąta zwilżania i podwyższenie wytrzymałości połączenia metal-ceramika.

Zwilżanie węgla przez ciekłe metale zależy od jego budowy krystalicznej (grafit, diament). Metale różnie reagują z węglem i z tego punktu widzenia można podzielić je na kilka grup. Metale należące do grup Ib do VIb i okresu 4 do 6 praktycznie nie reagują z węglem. Praca adhezji dla tych układów wynosi 70-300 mJ/m^2 i metale te nie zwilżają wówczas węgla. Metale alkaliczne reagują z grafitem tworząc warstwy pośrednie, w których dodatnie jony metalu umieszczone są w warstwie powierzchniowej. Entalpia reakcji metali alkalicznych z węglem nie jest duża, wystarczająca jednak do zwilżania, gdyż metale alkaliczne mają małe napięcie powierzchniowe (100-400 mJ/m^2). Bor, aluminium i krzem zwilżają węgiel i reagują z

nim tworząc węgliki. Praca adhezji dla tych układów wynosi 1000-1200 mJ/m^2. Zwilżanie w układzie Al-C poniżej temperatury 900°C nie występuje [56]. Eustathopoulos wykazał [59,60], że jest to skutkiem istnienia na powierzchni aluminium tlenku Al_2O_3, który stanowi skuteczną barierę. Penetracja aluminium przez tę barierę możliwa jest dopiero po przekroczeniu temperatury 900°C lub w przypadku wprowadzenia do Al dodatków stopowych (warstwa tlenkowa przestaje być szczelna). Zwilżanie węglików przez ciekłe aluminium związane jest również z obecnością na powierzchni aluminium i na powierzchni węglików tlenków (np. na powierzchni SiC występuje tlenek SiO_2 [60]). W wyniku takiej budowy powierzchni oddziaływanie Al-węgliki możliwe jest jedynie w bardzo wysokich temperaturach. Obecność na powierzchni SiC tlenku SiO_2 powoduje pogorszenie zwilżalności (rys.1), chociaż z punktu widzenia termodynamiki procesu łatwiej reaguje z aluminium SiO_2 aniżeli SiC [54].

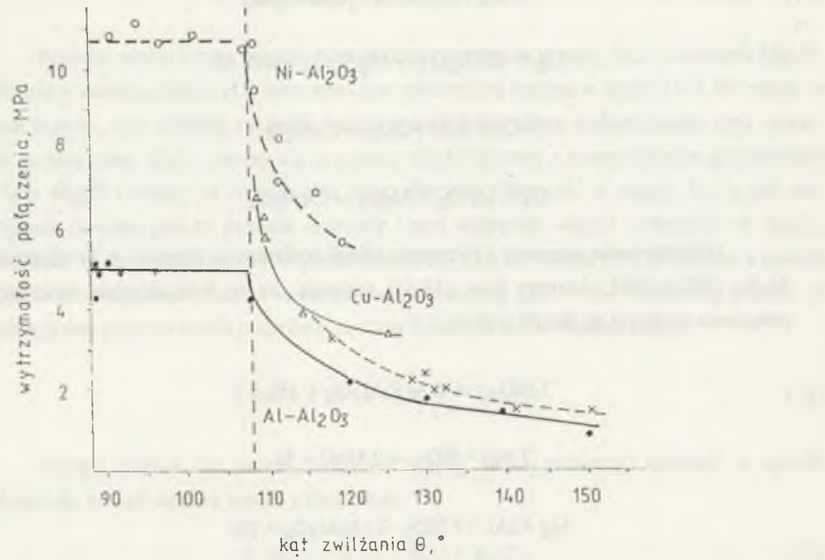


Rys.1. Skrajny kąt zwilżania w układach Al-ceramika
Fig.1. Wetting angle in Al-ceranic systems

Układ Al - Al_2O_3

Zwilżanie w układzie Al-Al_2O_3 nie zachodzi nawet w bardzo wysokich temperaturach [56]. Spowodowane jest to obecnością na powierzchni aluminium tlenku Al_2O_3. Chadwick [29,48] wykazał, że film tlenkowy na powierzchni ciekłego, jak i stałego aluminium, składa się z Al_2O_3 oraz AlN (struktura filmu jest amorficzna). Kontakt Al-Al_2O_3 sprowadza się zatem do oddziaływania filmu tlenkowego Al_2O_3 z cząstką lub włóknem Al_2O_3. W niskich temperaturach (temperatura topnienia aluminium) kąt zwilżania dochodzi wówczas do 180°. Jedną z możliwości zlikwidowania szczelnego filmu tlenkowego jest wprowadzenie do aluminium pierwiastków stopowych, takich jak magnez lub miedź. Wówczas film tlenkowy tworzą również tlenki MgO i CuO, które są mniej szczelne. Wprowadzenie niewielkiej ilości pierwiastka stopowego do osnowy prowadzi do znacznego zmniejszenia kąta zwilżania (np.

wprowadzenie Al do Sn w układzie Sn-Al_2O_3 [59]). Powoduje to wzrost pracy adhezji i tym samym zwiększenie wytrzymałości połączenia metal-ceramika. Podobnie zachowuje się układ Cu-Al_2O_3 po wprowadzeniu do miedzi aluminium lub tytanu [59]. Wpływ kąta zwilżania na wytrzymałość połączenia wybranych układów Me-Al_2O_3 przedstawiono na rysunku 2. Charakter przebiegu krzywych dla wszystkich układów wskazuje na istnienie kąta zwilżania o wartości 108°, poniżej którego nie można już podwyższyć wytrzymałości połączenia [56] po-



Rys.2. Wytrzymałość połączenia układów metal - Al_2O_3 w zależności od kąta zwilżania [56]
Fig.2. Binding strength in Me-Al_2O_3 systems in dependence on the wetting angle [56]

wyżej wartości charakterystycznej dla danego układu (doświadczenie Nicholasa). Uzyskiwany poziom wytrzymałości połączenia komponentów jest zatem nie tylko funkcją kąta zwilżania, ale również układu osnowa-zbrojenie. Korzystne oddziaływanie pierwiastków stopowych tłumaczone jest ich adsorpcją na powierzchni ceramiki. Zgodnie z równaniem adsorpcji Gibbsa wprowadzony do metalu pierwiastek stopowy obniża napięcie powierzchniowe proporcjonalnie do jego udziału w warstwie powierzchniowej. Równanie (7) [53]:

$$\Gamma_{2,1} = -\frac{1}{RT}\frac{d\sigma}{d(\ln a_2)} \qquad (7)$$

pozwala na obliczenie adsorpcji składnika stopowego na powierzchni przy oznaczonej jego aktywności w stopie (a_2), gdzie: $d\sigma$ - zmiana napięcia powierzchniowego wywołana wprowadzeniem pierwiastka stopowego, którego aktywność w stopie wynosi a_2, $\Gamma_{2,1}$ - tzw. względna

adsorpcja składnika 2 w składniku 1 ($\Gamma_{2,1} > 0$ oznacza, że $\Gamma_2/\Gamma_1 > X_2/X_1$ lub składnik 2 jest bardziej powierzchniowo aktywny aniżeli składnik 1) [53].

Tworzenie połączenia w układzie Al-Al_2O_3 odbywa się w wyniku tworzenia warstw pośrednich typu spineli [17,19,42]. Jest to efekt wprowadzania do aluminium magnezu lub miedzi. Przypuszcza się, że powstawanie spineli przebiega zgodnie z reakcjami:

$$Mg + 2Al + 2O_2 \rightarrow MgAl_2O_4 \quad (8)$$

$$Mg + 4/3\ Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4 + 2/3\ Al \quad (9)$$

$$Cu + 2\ Al + 2O_2 \rightarrow CuAl_2O_4 \quad (10)$$

$$Cu + 1/2\ O_2 + Al_2O_3 \rightarrow CuAl_2O_4 \quad (11)$$

Oddziaływanie magnezu i tworzenie spineli stwierdzono również w kompozycie Al-Al_2O_3 (SiO_2) [58]. Autorzy prac [58,61] sugerują, że w tym układzie tworzenie się połączenia zachodzi na skutek reakcji:

$$3\ SiO_2 + 4Al \rightarrow 2\ Al_2O_3 + 3Si \quad (12)$$

$$2\ Mg + SiO_2 \rightarrow 2\ MgO + Si \quad (13)$$

$$Mg + 2Al + 2\ SiO_2 \rightarrow MgAl_2O_4 + 2Si \quad (14)$$

Przeprowadzone badania strukturalne granicy rozdziału osnowa-zbrojenie wskazują nie tylko na podwyższoną koncentrację magnezu [40,51], ale również na obecność spinelu $MgAl_2O_4$ [17,19,42,61]. Równie korzystne oddziaływanie magnezu wprowadzanego do stopów aluminium stwierdzono przy wytwarzaniu kompozytów w układzie Al-mika [16,45], Al-ZrO_2 i Al-TiO_2 [38-40]. Wszystkie znane technologie wytwarzania kompozytów w układzie Al-Al_2O_3 bazują na wprowadzeniu do stopu aluminium magnezu [16,39,40,45,62] lub tlenku magnezu [46,63].

Układ Al - SiC

Układ Al-SiC jest w ostatnich latach najczęściej badanym układem. Znajduje on coraz szersze wykorzystanie i zaczyna zmniejszać zainteresowanie układem Al-Al_2O_3. Ciekłe Al nie zwilża również SiC i w zasadzie układ Al-SiC sprowadza się do analizy układu Al(Me) + SiO_2-SiC. Wynika to bowiem z tworzenia się na powierzchni SiC tlenku SiO_2 [54,60]. Wielu autorów [51,64] wskazuje na to, że SiC reaguje z ciekłym aluminium tworząc Al_4C_3 zgodnie z reakcją:

$$4\ Al + 3\ SiC \rightarrow Al_4C_3 + 3\ Si \quad (15)$$

W przypadku utlenionego powierzchniowo SiC zachodzą reakcje [65]:

$$2\ Al + Mg + 2\ SiO_2 \rightarrow MgAl_2O_4 + 2Si \quad (16)$$

$$2\ Mg + SiO_2 \rightarrow 2\ MgO + Si \quad (17)$$

Ponadto wolny krzem reaguje z magnezem tworząc na granicy SiC-Al związek Mg_2Si. Szybkość przebiegu reakcji (15) sterowana jest zawartością krzemu w stopie [51]. Im więcej w stopie krzemu, tym trudniej zachodzi reakcja i praktycznie ulega wyhamowaniu przy zawartości eutektycznej. Al_4C_3 tworzy się na granicy międzyfazowej z równoczesnym pojawieniem się fazy Mg_2Si również na powierzchni międzyfazowej. Obecność w stopie Al_4C_3 jest niepożądana, bowiem jest to związek nietrwały i pod wpływem wilgoci przechodzi w Al_2O_3. Mimo że w wielu pracach [np.51,54] autorzy powołują się na reakcję (15), to jednak z punktu widzenia termodynamiki reakcja ta nie powinna zachodzić ($\Delta G > 0$). Wydaje się jednak, że przebiega ona poprzez stadia pośrednie, procesy dyfuzyjne lub w wyniku reakcji:

$$3\ SiC + 4\ Al \rightarrow 3\ SiC_{1-x} + Al_4C_3 \quad (18)$$

Istnieje pogląd, że proces tworzenia Al_4C_3 może zachodzić również w sposób podobny do reakcji węglika tytanu z aluminium:

$$3\ TiC + 7\ Al \rightarrow 3\ TiAl + Al_4C_3 \quad (19)$$

Węglik krzemu (SiC) w porównaniu z tlenkiem aluminium (Al_2O_3) jest łatwiej zwilżany przez ciekłe aluminium (rys.1). Ciekłe aluminium zwilża SiC już w temperaturze powyżej 740°C, natomiast Al_2O_3 zwilżane jest przez ciekłe aluminium dopiero w temperaturze powyżej 900°C. Ma to istotne znaczenie przy wytwarzaniu kompozytów i jest jednym z głównych powodów częstej rezygnacji ze stosowania do zbrojenia cząstek Al_2O_3 na rzecz SiC.

2.4. KRZEPNIĘCIE KOMPOZYTÓW ZBROJONYCH CZĄSTKAMI

Jednym z najważniejszych zagadnień w kształtowaniu struktury kompozytów otrzymywanych metodą mieszania jest to, aby zawiesina cząstek ceramicznych w ciekłym stopie zachowała swą równomierność początkową po przejściu osnowy w stan stały. Spełnienie tego wymogu utrudnia fakt, że w procesie krystalizacji zachodzi oddziaływanie pomiędzy przemieszczającym się frontem krystalizacji a cząstkami. W zależności od prędkości przemiesz-

czania się frontu krystalizacji uzyskać można różnego typu struktury (w sensie makro): od struktury równomiernie rozmieszczonych cząstek do ich skupisk. Kształtowanie struktury w procesie krzepnięcia związane jest z dwoma zagadnieniami:

- zachowaniem się cząstek w ciekłym metalu do chwili rozpoczęcia krystalizacji (wypływanie, sedymentacja),
- bezpośrednim oddziaływaniem frontu krystalizacji na cząstki.

Cząstki ceramiczne będące w ciekłym metalu są w stanie tworzyć z nim zawiesinę tylko wtedy, gdy są zwilżane przez ciekły metal. Mogą jednak, w wyniku różnicy gęstości, podlegać procesom segregacji. Według [66] decydujący wpływ na zachowanie się cząstek w ciekłym metalu ma wartość pracy adhezji W_a i wielkość cząstek d. Z kolei, wg [67] o wynurzaniu się cząstek (wtrąceń niemetalicznych) z ciekłego metalu decyduje zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej układu: ciecz - wtrącenie niemetaliczne ($\Delta F<0$). Pomijając kształt cząstek, zmianę swobodnej energii powierzchniowej związanej z procesem wynurzania cząstek na jednostkę powierzchni swobodnej ciekłego metalu można wyrazić następująco [67]:

$$\Delta F = \sigma_{pg} - \sigma_{cg} - \sigma_{pc}\,, \tag{20}$$

gdzie: σ_{pg},σ_{cg} - napięcie powierzchniowe cząstki i ciekłego metalu,
σ_{pc} - napięcie powierzchniowe na granicy cząstka ciekły metal.

Wynika stąd, że wynurzaniu się cząstek sprzyjać będą: duże napięcie międzyfazowe na granicy cząstka - ciekły metal, duże napięcie powierzchniowe ciekłego metalu i małe napięcie powierzchniowe cząstki w stosunku do napięcia powierzchniowego metalu. Z kolei zgodnie z prawem Stocksa duży wpływ na wartość prędkości opadania bądź wypływania cząstek ma lepkość. Lepkość zawiesiny zależy od udziału objętościowego cząstek i wg [68] opisać można ją zależnością:

$$\eta_k = \eta_0 (1 + 2.5\, V_p + 10.25\, V_p^2) \tag{21}$$

lub

$$\eta_k = \eta_0 \left[1 + \frac{2{,}5 V_p}{2\left(1 - 1{,}35 V_p\right)}\right] \tag{22}$$

Zależności (21) i (22) wskazują na bardzo znaczny wzrost lepkości stopu po wprowadzeniu do niego cząstek ceramicznych, co powinno przeciwdziałać procesom segregacji. Przy dużym udziale objętościowym cząstek zawiesina posiada bowiem własności stanu ciekło-

krystalicznego. Udowodniono, że w warstwie granicznej cząstka-ciecz lepkość cieczy jest mniejsza aniżeli w głębi cieczy [69]. Zgodnie z zależnością (23):

$$\frac{\eta_{gr}}{\eta} = \exp\left\{-\frac{\alpha \pi D_p^2 \sigma\ (1-\cos\theta)}{RT}\right\}, \tag{23}$$

gdzie: α- jest częścią powierzchni płaszczyzny molekuły cieczy przypadającą na powierzchnię ścianki cząstki, σ,η - napięcie powierzchniowe i krawędziowy kąt zwilżania, D_p - odległość między cząstkami w cieczy;

tylko w przypadku zwilżania całkowitego ($\theta = 0$) lepkość cieczy w całej objętości kompozytu jest jednakowa. Przypadek ten w rzeczywistych kompozytach nie zachodzi. Braszczyński [69] uważa, że pomiędzy naprężeniem ścinającym w warstwie granicznej τ_{gr} i lepkością w warstwie granicznej η_{gr} zachodzi następująca relacja:

$$\frac{\tau_{gr}}{\tau} = \sqrt{\frac{\eta_{gr}}{\eta}}\,, \tag{24}$$

gdzie: τ,η - naprężenie ścinające w cieczy i jej lepkość.

A zatem przy $\eta_{gr} < \eta$ zachodzi również nierówność $\tau_{gr} < \tau$ i cząstki szybciej wypływają z cieczy aniżeli wynika to z prawa Stocksa.

W ciekłym metalu cząstki mogą również stanowić miejsca zarodkowania kryształów. Decyduje o tym skrajny kąt zwilżania [70]. Jak stwierdził Missol [70], granicznym kątem zwilżania pozwalającym na zarodkowanie heterogeniczne jest kąt 120°. Poniżej tej wartości cząstki stają się miejscem zarodkowania kryształów. Sprzyja temu również możliwość adsorpcji atomów pierwiastków stopowych na powierzchni ceramiki [56,69,71]. Według Metcalfe'a [72] adsorpcja atomów metalu na powierzchni ceramiki prowadzi do tworzenia warstw przejściowych, które zachowują swoją strukturę nawet po przetopieniu kompozytu. Dowodem na to może być stabilność zawiesiny cząstek Al_2O_3 i SiC w aluminium [17, 37] oraz możliwość kilkakrotnego przetapiania kompozytu. Obserwowana w wielu układach, np. Cu-C [73], Al-C [74], Al-Al_2O_3 [47], Al-SiC [75], zwiększona koncentracja Ti, Pb np. w Cu-C i Al-C oraz Mg w układach Al-Al_2O_3 i Al-SiC na granicy cząstka-osnowa, świadczyć może o katalitycznym wpływie niektórych pierwiastków stopowych na proces zarodkowania kryształów metalu osnowy na powierzchni cząstek (np. atomy magnezu adsorpowne są na powierzchni ceramiki). Prowadzi to zgodnie z [27] do obniżenia napięcia powierzchniowego w układzie ciecz-kryształ -ceramika i spełnienia relacji $\sigma_{ps} << \sigma_{pc}$, a więc do znacznego obniżenia kąta zwilżania.

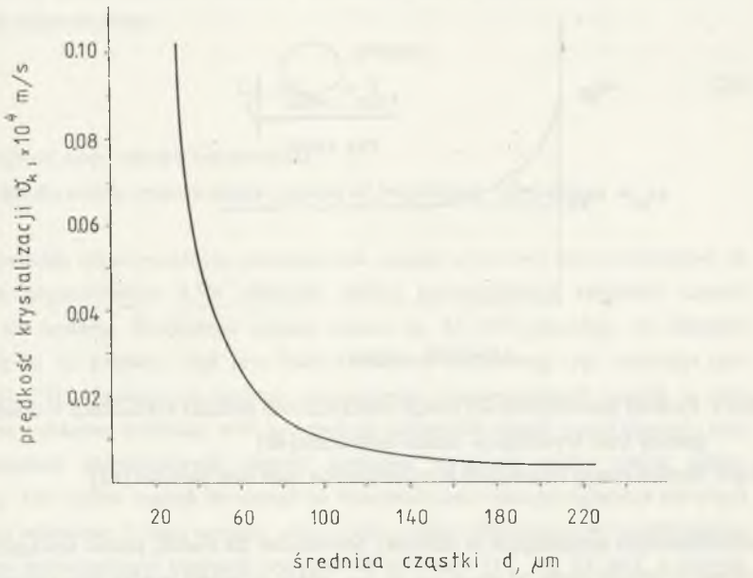
Właściwa struktura kompozytu kształtowana jest podczas krzepnięcia. Obok czynnika geometrycznego, tj. ilości i wielkości cząstek umacniających, o uzyskanej strukturze (rozmieszczenie cząstek w osnowie) decyduje prędkość krystalizacji. Uhlmann ze współpracownikami [48] badając układy modelowe wykazał, że istnieje krytyczna prędkość krystalizacji, powyżej której cząstki będące w ciekłej osnowie są wchłaniane przez front krystalizacji, natomiast przy mniejszych prędkościach krystalizacji cząstki ceramiczne są odpychane.
Określając prędkość krystalizacji zależnością (25) [48] widać, że prędkość krytyczna

$$V_k = 2(n+1)\frac{L\,V\,D\,a}{k\,T}\,\frac{1}{d^2}, \qquad (25)$$

gdzie: n - stała, wynosząca 4-5, L - ciepło krystalizacji, a - stała równa 10^{-8} cm, V - objętość atomowa metalu osnowy, D - współczynnik dyfuzji, k - stała Boltzmana, T - temperatura krzepnięcia osnowy, d - średnica cząstki,
przemieszczania się frontu krystalizacji dla danego układu osnowa-zbrojenie zależy nie tylko od właściwości osnowy, ale również od wielkości cząstki.

Duża prędkość krystalizacji zapewnia uzyskanie równomiernego rozłożenia cząstek w osnowie metalicznej (zbliżonego do struktury zawiesiny), mała prędkość - strukturę skoagulowanych cząstek w osnowie o dużych ziarnach [51]. Dla osnowy aluminiowej na podstawie zależności (25) przedstawiono na rysunku 3 możliwość kształtowania struktury kompozytu w funkcji wielkości cząstek ceramicznych i prędkości krystalizacji. Jak widać na rysunku 3, cząstki bardzo małe (poniżej 30 μm) są w dużym zakresie prędkości krzepnięcia odpychane przez front krystalizacji. Cząstki powyżej 40 μm, przy prędkościach krystalizacji powyżej 10 μm/s, (jest to prędkość bardzo mała) są pochłaniane przez przemieszczający się front krystalizacji stopu osnowy. Dla typowych wielkości cząstek stosowanych do zbrojennia aluminium (50-120 μm) prędkość krytyczna krystalizacji jest jeszcze mniejsza (poniżej 2 μm/s). Z zależności (25) wynika zatem, że przy tak małej prędkości krytycznej prędkość krzepnięcia nie wpływa na rozmieszczenie cząstek w osnowie kompozytu Al-Al_2O_3. Rzeczywista prędkość krystalizacji kompozytów aluminium-cząstki ceramiczne odlewanych do form piaskowych jak i metalowych jest bowiem znacznie większa aniżeli wyznaczona ze wzoru (25) prędkość krytyczna. Wynika z tego, że rozmieszczenie cząstek w osnowie musi być skutkiem innych procesów zachodzących podczas krzepnięcia, np. wypływania. Rozmieszczenie cząstek w ciekłej osnowie nie ma natomiast wpływu zarówno na prędkość krytyczną, jak i na oddziaływanie powierzchni rozdziału faz cząstka-ciekłostała osnowa.

Teoretycznie możliwe są dwa przypadki oddziaływania cząstek na przemieszczający się front krystalizacji [48]:
- spiętrzenie i zagęszczenie cząstek przed frontem krystalizacji tak duże, że siła pochodząca od masy cząstek wypychanych przez powierzchnię rozdziału faz jest porównywalna z siłą, którą

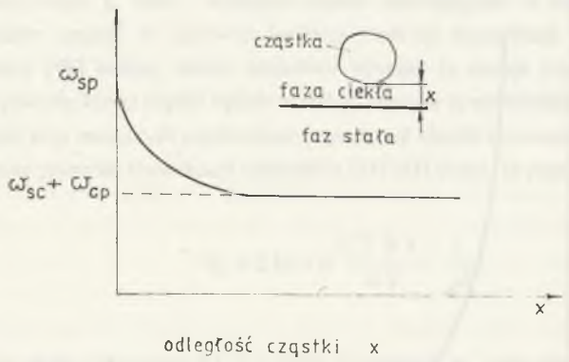


Rys.3 .Prędkość krytyczna krystalizacji kompozytu Al - Al_2O_3 wyznaczona wg zależności (25)
Fig.3. Critical velocity of crystalization in Al-Al_2O_3 composite determinated by the equ. (25)

powierzchnia rozdziału faz jest w ogóle zdolna wywrzeć (tzw. zatkanie krystalizacji),
- tak małe wymiary kanałów pomiędzy sąsiednimi cząstkami, że opór przemieszczania się frontu krystalizacji porównywalny jest z oporem przesuwania się frontu za cząstkami.

Wpływ prędkości krystalizacji na strukturę kompozytu Al-10% SiC badał Lloyd ze współpracownikami [51]. Stwierdzili oni, że przy prędkości chłodzenia 20°C/s uzyskuje się strukturę równomiernie rozmieszczonych cząstek SiC, natomiast przy prędkości chłodzenia poniżej 1°C/s strukturę nierównomiernie rozmieszczonych cząstek tworzących sieć oplatającą duże ziarna osnowy. Powstawanie takiej struktury tłumaczone jest przez Lloyda jako wynik odpychania niewielkich cząstek podczas krystalizacji, pochłaniania ich przez front i łapania przez zamykające się ramiona dendrytów w obszary międzyziarnowe. Mechanizm ten opisał wcześniej Uhlmann [48,76], który stwierdził, że o przemieszczaniu się cząstek przed frontem krystalizacji decyduje energia powierzchniowa faz na granicy kryształ (s)-ciecz (c)-cząstka (p), przy czym cząstki będące podłożem zarodkowania niejednorodnego nie będą odpychane przez front krystalizacji ($\theta < \pi/2$, wówczas $\omega_{sp} < \omega_{pc} + \omega_{sc}$).

Mechanizm odpychania cząstek przez front krystalizacji opisać można ilościowo rozpatrując układ, w którym $\omega_{sp} > \omega_{sc} + \omega_{cp}$, gdzie ω_{sp} - energia powierzchniowa na granicy kryształ-cząstka, ω_{sc}- energia powierzchniowa na granicy kryształ-ciecz, ω_{cp}- energia powierzchniowa na granicy ciecz-cząstka. Kiedy cząstka osiąga front krystalizacji, suma energii po-



Rys.4. Rozkład powierzchniowej energii międzyfazowej podczas krystalizacji w obszarze granicy front krystalizacji- cząstki ceramiczne[48]

Fig.4. Surface energy destebution in crystallization zone with particles [48]

wierzchniowych przypadająca na jednostkę powierzchni dla dwóch, prawie stykających się faz wzrasta w sposób ciągły od $\omega_{sc} + \omega_{cp}$ do ω_{sp}, wtedy odległość między nimi zmniejsza się do zera (rys.4). Obniżenie energii powierzchniowej, ze zmniejszeniem odległości między frontem krystalizacji a cząstką, wyzwala siłę starającą się zachować stałą wartość tej odległości i dlatego cząstka jest odpychana. Dla zachowania tej odległości ciecz powinna wchodzić w obszar frontu krystalizacji otaczając cząstkę. Może to zachodzić w wyniku płynięcia cieczy wyzwalanego siłami napięć powierzchniowych.

2.5. WŁASNOŚCI KOMPOZYTÓW ZBROJONYCH CZĄSTKAMI

O właściwościach każdego kompozytu, a zatem również aluminium zbrojonego cząstkami ceramicznymi, decyduje zarówno jego struktura, tzn. wielkość cząstek i udział fazy umacniającej, rodzaj i typ połączenia pomiędzy komponentami, sposób rozmieszczenia jej w osnowie, jak również właściwości zbrojenia i osnowy. Uzyskanie odpowiedniej struktury kompozytu wiąże się bezpośrednio z parametrami procesu technologicznego oraz uwarunkowaniami związanymi z oddziaływaniem faz. Podczas wytwarzania kompozytów aluminium-cząstki ceramiczne metodą mieszania występują dwa stany skupienia: ciekły (zawiesina) i stały (kompozyt). Właściwości zawiesiny decydować zatem będą o możliwościach uzyskania wyrobów metodami odlewniczymi. Wprowadzenie do ciekłego metalu cząstek ceramicznych zwiększa jego lepkość (zależność (21)) i tym samym również zmniejsza lejność. Jak wykazał

Surappa [14,77], lejność zawiesiny maleje ze wzrostem sumarycznej powierzchni cząstek S w jednostkowej objętości stopu:

$$L_k = L_o - a \cdot S \ , \qquad (26)$$

gdzie: L_o - lejność stopu osnowy bez zbrojenia,

c - stała dla układu osnowa-cząstki zależna od temperatury odlewania.

Rozpatrując układ modelowy rozmieszczenia cząstek w osnowie łatwo udowodnić, że przy udziale objętościowym 6,5% odległość między powierzchniami sąsiednich cząstek odpowiada ich średnicy. Zwiększenie udziału cząstek np. do 20% powoduje, że odległość zmniejsza się do 1/3 średnicy. Stąd, przy dużych udziałach 10-20%wag. (np. kompozyt typu Durcalan [31, 78]), uzyskuje się strukturę równomiernie rozmieszczonych cząstek w całej objętości. Jak wykazano wcześniej, wraz ze wzrostem zawartości cząstek rośnie lepkość i przy dużych udziałach objętościowych cząstek zawiesina wykazuje cechy cieczy ciekło-krystalicznej. Taki wpływ cząstek zbrojących na własności stanu ciekłego ogranicza lub wręcz uniemożliwia odlewanie. Z tego względu, przy dużym udziale objętościowym cząstek zbrojących, proces technologiczny obejmuje wytwarzanie wlewków [14, 15, 33, 49], z których następnie metodą prasowania w stanie ciekło-krystalicznym [29, 49] bądź walcowania i kucia na gorąco wytwarza się gotowe wyroby [30].

Biorąc pod uwagę opracowania teoretyczne opisujące korelację między strukturą modelową kompozytu zbrojonego cząstkami a jego właściwościami pożądany kompozyt uzyskać można poprzez:

1) dobór stopu osnowy (sprężysta, plastyczna) i materiału zbrojenia (typ cząstek, ich udział i wielkość),
2) ukształtowanie struktury w procesie wytwarzania kompozytu, charakteryzującej się równomiernym rozmieszczeniem cząstek (wprowadzanie i rozprowadzanie cząstek w ciekłym metalu oraz związane z tym zagadnienie kształtowania właściwości zawiesiny i jej przejścia w stan stały - krzepnięcie).

Własności mechaniczne kompozytów w układzie Al-cząstki ceramiczne zależą nie tylko od udziału objętościowego zbrojenia, ale również od charakterystyk mechanicznych łączonych ze sobą komponentów. Odlewnicze stopy aluminium charakteryzują się stosunkowo małą wytrzymałością na rozciąganie (R_m=180-240 MPa) i niewielkim odkształceniem plastycznym ($A_5 \approx 2\%$), natomiast stopy przerabiane plastycznie osiągają wartość R_m po obróbce cieplnej do 400 MPa. Wprowadzenie zatem cząstek ceramicznych do stopów aluminium, w zależności od typu osnowy, wywołuje różne skutki. Majmudar ze współpracownikami [22] podzielił znane kompozyty Al-cząstki ceramiczne na dwie grupy (tablica 4). Pierwsza grupa to kompozyty, dla których $E_p<E_o$. Do tej grupy zalicza się kompozyty Al-grafit, Al-mika i Al-cząstki szkła. Druga grupa to kompozyty, dla których $E_p>E_o$. W tej grupie mieszczą się

kompozyty Al-SiC i Al-Al_2O_3. Zgodnie z tym podziałem, uwzględniającym jedynie R_m i E, w grupie I występuje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie kompozytu wraz ze wzrostem udziału objętościowego cząstek. W pozostałych grupach (IIa i IIb) wzrost R_m.

Tablica 4

Klasyfikacja kompozytów zbrojonych cząstkami [22]

Typ	Moduł sprężystości	Wytrzymałość	Przykłady
I	$E_p < E_o$	$\sigma_p < \sigma_o$, $\sigma_k < \sigma_o$	Al - grafit
II a	$E_p > E_o$	$\sigma_p < \sigma_o$,$\sigma_k > \sigma_o$	Al - szkło
II b	$E_p > E_o$	$\sigma_p > \sigma_o$,$\sigma_k > \sigma_o$	Al - Al_2O_3
			Al - SiC

Rzeczywiste układy, zwłaszcza należące do grupy II, odbiegają od tej klasyfikacji, gdyż w niektórych układach zarówno na osnowie stopów odlewniczych (AlSi11Mg-$ZrSiO_4$ [39]), jak i przerabianych plastycznie (2014-Al_2O_3, 2024-Al_2O_3 [19]), podobnie jak w grupie I, następuje zmniejszenie R_m wraz ze wzrostem udziału zbrojenia [19, 26, 39]. Zjawisko to związane jest prawdopodobnie z niskimi własnościami plastycznymi osnowy, co przy $\varepsilon_p \cong 0$ prowadzi do kruchości.

Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów zbrojonych cząstkami o osnowie sprężystej opisać można za Majmudarem i współautorami [22] następującą zależnością:

$$\frac{\sigma_k}{\sigma_o} = 1 - \xi \cdot \sqrt[3]{V_p^2}, \qquad (27)$$

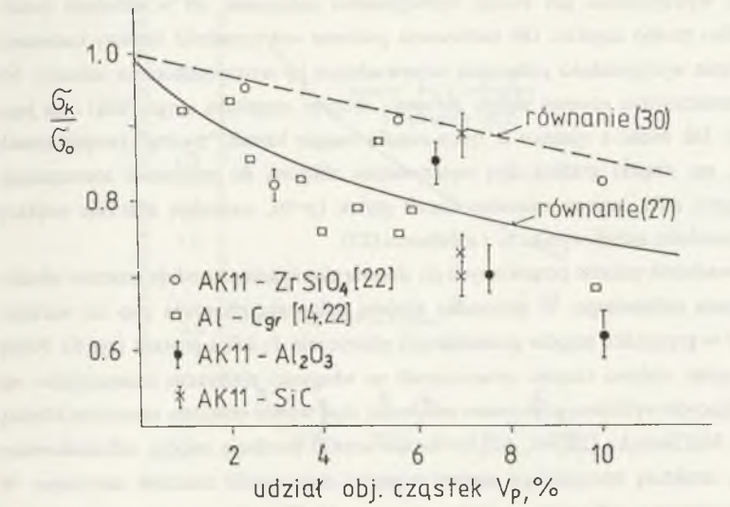
gdzie: ξ - współczynnik opisujący kształt i sposób rozmieszczenia cząstek w osnowie.

Zależność (27), wyznaczona na podstawie teorii pękania, uwzględnia jedynie stosunek R_p/D_p (promień cząstki/odległość między cząstkami), który dla równomiernego rozkładu sześciennego cząstek w osnowie wyznaczyć można z zależności:

$$\frac{d}{2D_p} = \sqrt[3]{\frac{6V_p}{\pi}}, \qquad (28)$$

co daje udział powierzchniowy (na przekroju próbki) cząstek

$$A_p = 1 - \left(\frac{d}{D_p}\right)^2 \qquad (29)$$



Rys.5. Wpływ udziału objętościowego cząstek zbrojących na wytrzymałość kompozytu o osnowie stopu AlSi11Mg po odlaniu

Fig.5. An influence of volume fraction of ceramic particles on the strength of AlSi11Mg matrix composites

Prowadzi to w konsekwencji do uzyskania zależności (27), która ujmuje jedynie bezpośredni wpływ ilości zbrojenia na wytrzymałość kompozytu. Zależność (27) nie uwzględnia wpływu na wytrzymałość kompozytu wytrzymałości połączenia osnowa-zbrojenie. Obniżenie wytrzymałości kompozytów zbrojonych cząstkami, występujące przy wzroście udziału objętościowego cząstek, uzasadnić można również analizując zależność określającą wytrzymałość kompozytu zbrojonego włóknem krótkim o długości mniejszej od krytycznej w postaci [22]:

$$\sigma_k = \sigma_o\left(1 - V_p\right) + \frac{2\,\tau\,l}{d} \cdot V_p, \qquad (30)$$

gdzie: τ - wytrzymałość połączenia osnowa-zbrojenie,

l, d - długość i średnica włókna.

Wykonane obliczenia wytrzymałości kompozytu Al-Al_2O_3, o wytrzymałości połączenia 5 MPa (rys. 2) i wartości l/d=2, przy naprężeniu niszczącym osnowę σ_o=188 MPa, przedstawiono na rysunku 5. Obliczenia potwierdzają zmniejszanie się wytrzymałości kompozytu wraz ze wzrostem udziału cząstek zbrojących. Jedynym czynnikiem umożliwiającym

podwyższenie wytrzymałości jest wzrost wytrzymałości połączenia, co w układach metal-ceramika bardzo trudno uzyskać. Dla zachowania poziomu wytrzymałości osnowy konieczne byłoby uzyskanie wytrzymałości połączenia odpowiadające jej wytrzymałości na ścinanie. Na rysunku 5 przedstawiono również wpływ zbrojenia różnymi cząstkami stopu AlSi11 na jego wytrzymałość. Jak widać z rysunku 6, tylko cząstki mające kształt "zwarty" (współczynnik kształtu $\varphi<2$, np. cząstki grafitu) dają wytrzymałość zbliżoną do zależności teoretycznej, natomiast cząstki miki, mające naturalny kształt płytek ($\varphi=9$), wywołują znacznie większy spadek wytrzymałości aniżeli wynika to z zależności (27).

Wprowadzenie cząstek ceramicznych do stopów aluminium powoduje znaczne obniżenie odkształcenia całkowitego. W przypadku stopów odlewniczych spada ono do wartości poniżej 1%, a w przypadku stopów przerabianych plastycznie do kilku procent (rys.6). Próby ilościowego opisu wpływu cząstek ceramicznych na własności plastyczne kompozytów nie dają zadowalających wyników, gdyż znane zależności dają wyniki znacznie zawyżone.Między innymi teoria McClintocka [23, 41, 62], próbująca ustalić korelację między odkształceniem całkowitym a strukturą kompozytu i stanem naprężeń daje wyniki znacznie zawyżone. W przypadku rozciągania odkształcenie całkowite, wg McClintocka, wyznaczyć można z równania:

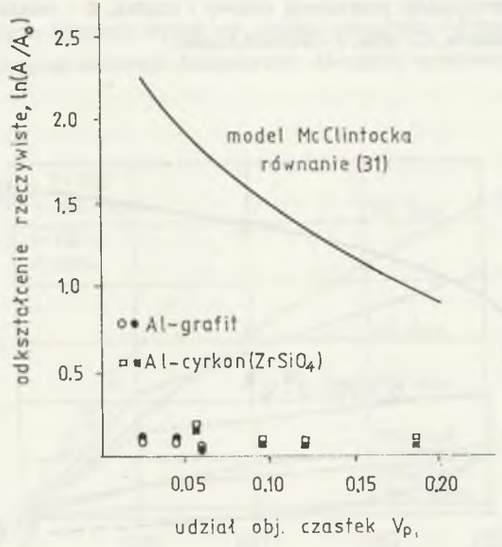
$$\varepsilon = \frac{(1-n)\cdot \ln\left(\frac{l_o}{2r_o}\right)}{\sinh\left[(1-n)\sqrt{\frac{3}{2}}\right]} \qquad (31)$$

gdzie: $l_o/2r_o$ odpowiada relacji a/w w zależności (28) i można go zastąpić tą zależnością,
n - współczynnik umocnienia osnowy.

Zależność (31) sprowadza się również do relacji uwzględniającej jedynie udział objętościowy cząstek zbrojących. Podobnie zależności opisujące właściwości sprężyste kompozytów uwzględniają jedynie ich udziały objętościowe [79]:

$$E_k = \frac{E_o\, E_p}{E_p\left(1-V_p\right) + E_o\, V_p} \qquad (32)$$

Jedynie w przypadku osnowy plastycznej można ustalić wpływ wielkości i ilości cząstek zbrojących na wartość granicy plastyczności kompozytu. Granica plastyczności kompozytu σ_c zbrojonego cząstkami jest bowiem funkcją odległości między cząstkami D_p:



Rys.6. Wpływ udziału cząstek zbrojących na wartość odkształcenia całkowitego kompozytu Al - cząstki ceramiczne [41]

Fig.6. An influence of volume fraction of particles on the strain of Al-ceramic particles composites

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{G_o\, G_p\, b}{C\, D_p}} \qquad (33)$$

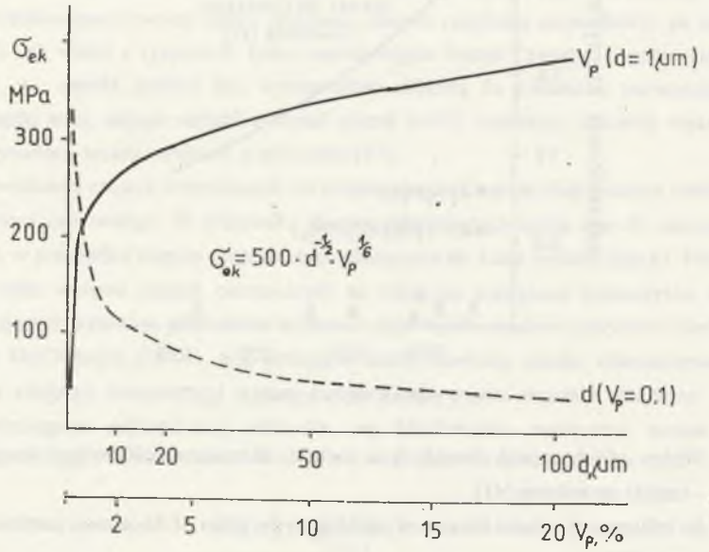
Dla określonej średnicy cząstek d i udziału objętościowego Vp, przy znanym rozmieszczeniu cząstek w osnowie, np. równomiernym sześciennym, zależność uwzględniająca te wielkości ma postać:

$$D_p = \sqrt[3]{\frac{4}{3\pi}}\cdot d \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{V_p}} \qquad (34)$$

Pozwala to zapisać zależność (33) w postaci:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{G_o\, G_p\, b}{C}}\cdot \sqrt[3]{\frac{4}{3\pi}}\cdot \sqrt{d}\cdot \sqrt[6]{V_p}\,, \qquad (35)$$

gdzie:$G_{o,p}$ - moduł sprężystości poprzecznej osnowy i cząstek, b - wektor Burgersa, D_p - odległość między cząstkami, C - stała, d - średnica cząstki.



Rys.7. Ilustracja zależności (35) - wpływ wielkości cząstek i ich udziału objętościowego na granicę plastyczności kompozytu Al-Al_2O_3 (G_o=50 GPa, G_p=150 GPa, C=100)

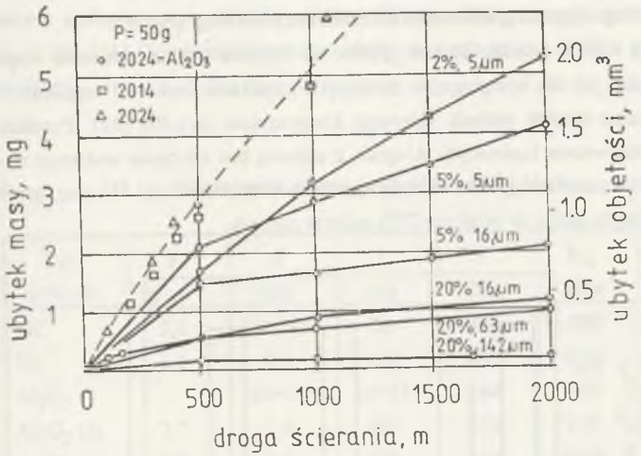
Fig.7. Illustration of (35) equation - an influence of particles size and vol. fraction on the yield stress of Al-Al_2O_3 composites (G_o=50 GPa, G_p=150 GPa, C=100)

Wpływ średnicy cząstek i ich udziału objętościowego na granicę plastyczności wyznaczoną z zależności (35) dla kompozytu Al-Al_2O_3 przedstawiono na rysunku 7. Jak widać z rysunku 7, dla uzyskania znacznego zwiększenia granicy plastyczności kompozytu lepiej jest stosować małe cząstki i niewielki udział objętościowy aniżeli duże cząstki i duży udział objętościowy. Przy zbrojeniu dużymi cząstkami stopów przerabianych plastycznie nie należy zatem oczekiwać znacznego przyrostu wartości granicy plastyczności.

Doświadczalnie stwierdzono, że właściwości użytkowe kompozytów zbrojonych cząstkami, takie jak odporność na ścieranie i współczynnik tarcia, są zależne nie tylko od udziału cząstek, ale również od materiału cząstek, ich wielkości i rozmieszczenia w osnowie.

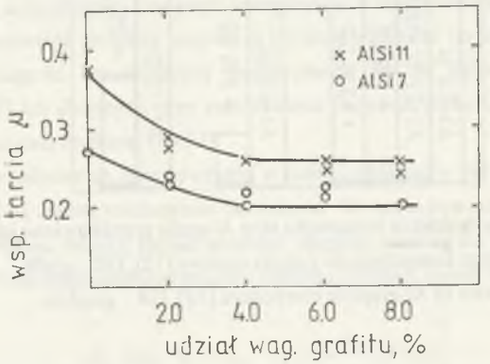
Jak wykazał Mehrabian [19,42], dużą odporność na ścieranie kompozytów zapewniają cząstki tlenków i węglików o średnicy cząstek powyżej 100 μm. Na podstawie badań własnych [80] wykazano, że odporność na ścieranie kompozytów zbrojonych cząstkami zależy wprost proporcjonalnie od udziału objętościowego i odwrotnie proporcjonalnie od wielkości cząstek.

Na wielkość zużycia ściernego wpływ ma również obciążenie i droga tarcia. Przykładowe charakterystyki zużycia ściernego kompozytów Al-cząstki ceramiczne przedstawiono na rysunku 8.



Rys.8. Charakterystyki zużycia ściernego kompozytów zbrojonych cząstkami ceramicznymi (2024-Al_2O_3 [22])

Fig.8. Abrasive wear of composites reinforced with ceramic particles (2024-Al_2O_3 [22])

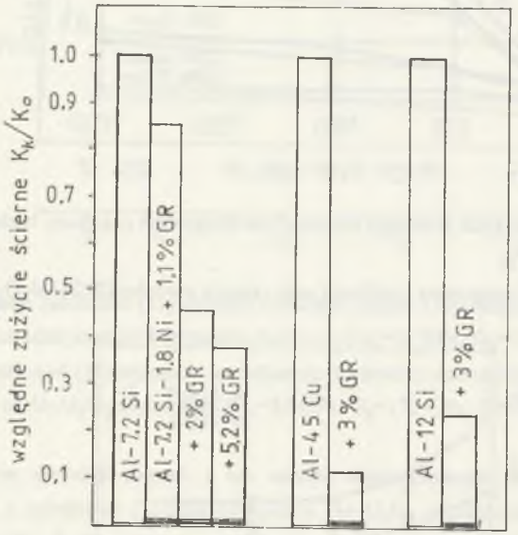


Rys.9. Wpływ udziału cząstek na wartość współczynnika tarcia kompozytu Al - grafit dla dwu różnych stopów osnowy [33]

Fig.9. An influence of vol. fraction of particles on the coefficient of friction in Al-graphite composites [33]

Poddano badaniom własności ślizgowe kompozytów AlSi11Mg-grafit. Ustalono [14,28,34], że dodatek cząstek grafitu do stopów aluminium powoduje obniżenie ich współczynnika tarcia. Wpływ udziału grafitu na wartość współczynnika tarcia badali między innymi Gibsson i Clegg [33]. Wykazali oni, że współczynnik tarcia kompozytu maleje ze wzrostem udziału wagowego cząstek grafitu tylko do zawartości 3% wag. (rys. 9).

Dalszy wzrost udziału cząstek grafitu nie wpływa już na obniżenie współczynnika tarcia. Podobnie, jak dla kompozytów zbrojonych cząstkami tlenków i węglików, obniża się również znacznie stopień zużycia ściernego kompozytów (rys.10) [32]. Przedstawione na rysunku 10 porównanie kompozytu Al-grafit z osnową bez zbrojenia wskazuje na korzystny wpływ zbrojenia cząstkami grafitu na zużycie ścierne. Przy zawartości 3% wag. grafitu zużycie ścierne kompozytu spada do poziomu 20% zużycia osnowy.



Rys.10. Względne zużycie ścierne kompozytu stop Al-grafit przedstawione jako stosunek zużycia ściernego kompozytu do zużycia osnowy [32], GR - grafit

Fig.10. Wear abrasive rate of Al-graphite composites [32], GR - graphite

2.6. MOŻLIWOŚCI WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW O WYSOKIEJ WYTRZYMAŁOŚCI ZBROJONYCH CZĄSTKAMI CERAMICZNYMI

Zbrojenie stopów aluminium cząstkami ceramicznymi, powoduje znaczny wzrost twardości i modułu sprężystości, natomiast nie powoduje znacznego wzrostu wytrzymałości.

Wyraźnym efektem wprowadzenia cząstek do osnowy jest również znaczne obniżenie własności plastycznych kompozytu [96]. Dla wielu zastosowań taki zespół własności wytrzymałościowych nie jest zadowalający ponieważ obok nich niezbędne są również wyższe własności wytrzymałościowe. Można je podwyższyć w wyniku zastosowania do zbrojenia wiskerów o zorientowanym ułożeniu włókien. Dotychczas wytwarzane w skali półtechnicznej wiskery z SiC i Al_2O_3 posiadają wytrzymałość na rozciąganie 1,4 GPa przy l/d = 15-100 (tablica 5).

Tablica 5

Własności wiskerów i włókien z SiC i Al_2O_3

Typ włókien	γ g/cm^3	d μm	l mm	E GPa	R_m MPa	Literatura
SiC	3,1	0,2 - 1,0	50	650	1,36	[22]
SiC	3,1	0,3	125	550	8,30	[88]
Al_2O_3	-	l/d=15	l/d=15	380	1,40	[22]
Al_2O_3 (a)	2,7	2,5	760	105	1,72	[88]
Al_2O_3 (p)	3,0	3,0	760	150	0,83	[88]
Al_2O_3 (*)	-	3,0	500	300	2,00	[27]

(a) - włókna amorficzne, (p) - włókno polikrystaliczne, (*) - włókno typu Saffil

Jedną z możliwości uzyskania kompozytów o wysokich własnościach wytrzymałościowych jest również zbrojenie stopów Al krótkimi włóknami ceramicznymi ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) o niewielkiej długości umożliwiającej wprowadzenie ich do ciekłego metalu w procesie mieszania [17] lub dłuższych, przy zastosowaniu nasycania pod ciśnieniem ukształtowanego zbrojenia w postaci preformy [88,97].

Wprowadzone do osnowy cząstki w postaci włókien, w odróżnieniu od cząstek ziarnistych, powodują zmianę mechanizmu umocnienia. Wówczas bowiem znaczną część obciążenia przenoszą włókna. Muszą jednak posiadać długość większą od krytycznej. Wytrzymałość kompozytu zbrojonego jednokierunkowo włóknem krótkim można obliczyć z zależności [79]:

$$\sigma_k = \sigma_o' \cdot V_o + \sigma_p \cdot V_p \cdot \left[1 - \frac{l_k}{l} \cdot (1-\beta)\right] \qquad (36)$$

lub przy β = 1/2 (liniowy rozkład naprężnia normalnego na końcach włókien):

$$\sigma_k = \sigma_o \cdot V_o + \sigma_p V_p \cdot \left(1 - \frac{l_k}{2l}\right), \qquad (37)$$

gdzie: l_k - długość krytyczna włókna, wiskera,

$V_{o,p}$ - udział objętościowy osnowy i cząstek (krótkich włókien),

σ_o - naprężenie w osnowie w momencie zniszczenia włókien,

σ_p - naprężenie niszczące włókien (cząstek).

Uwzględniając wskaźnik l/d w postaci zdefiniowanej przez Kelly'ego i Tyssona [92] dla kompozytów z plastyczną osnową:

$$\frac{l_k}{d} = \frac{\sigma_p}{2\tau} \approx \frac{\sigma_p}{\sigma_e} \tag{38}$$

gdzie: σ_e - granica plastyczności osnowy (dla Al σ_c = 100 MPa),

σ_p - maksymalne naprężenie przenoszone przez włókno,

τ - wytrzymałość połączenia komponentów (na ścinanie)

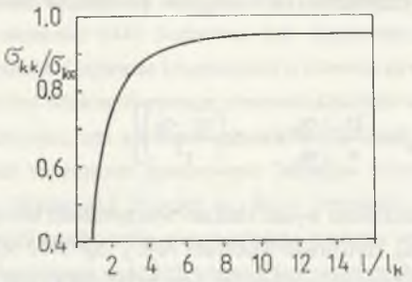
oraz łącząc zależności (36) i (38) otrzymuje się zależność:

$$\sigma_k = \sigma_o' \cdot V_p + \sigma_p \cdot V_p \cdot \left(1 - \frac{d}{2l} \cdot \frac{\sigma_p}{\sigma_e}\right), \tag{39}$$

pozwalającą obliczyć wytrzymałość kompozytu zbrojonego włóknem krótkim o długości większej od krytycznej. W przypadku gdy włókna mają długość mniejszą od krytycznej, naprężenie przenoszone przez włókno jest znacznie mniejsze od jego wytrzymałości i wynosi:

$$\sigma_p = 2 \cdot \tau \cdot \frac{l}{d} \tag{40}$$

Wówczas równanie (37) przyjmuje postać równania (30). Zbudowany na podstawie zależności (30) i (37) wykres wpływu długości włókna (l / l_k), (rys.11), na wytrzymałość kompozytu zbrojonego włóknem krótkim pokazuje, że już przy długości $l=10l_k$ wytrzymałość kompozytu zbrojonego włóknem krótkim stanowi 95% wytrzymałości kompozytu zbrojonego włóknem ciągłym. Przytoczone w tablicy 5 dane wskazują, że w przypadku wiskerów SiC i Al_2O_3 l/d>>10. Przy wykorzystaniu w technologii przetwórstwa kompozytów wyciskania, ciągnienia bądź walcowania uzyskać można przy tym typie zbrojenia wyroby o bardzo dużej wytrzymałości (procesy te ukierunkowują zbrojenie).



Rys.11. Porównanie wpływu zbrojenia włóknami krótkimi i ciągłymi na wytrzymałość kompozytu [79] (σ_{kk} - wytrzymałość kompozytu zbrojonego włoknem krótkim, σ_{kc} - wytrzymałość kompozytu zbrojonego włóknem ciągłym)

Fig.11. Comperison of influence of reinforced short and long filaments on tensile strength of composites [79] (σ_{kc} - tensile strength of composite reinforced long filaments, σ_{kk} - tensile strength of composite reinforced short filaments)

W większości wyroby kompozytowe, zarówno po odlaniu jak i prasowaniu (squeeze casting), nie posiadają struktury ukierunkowanej i włókna ułożone są w osnowie chaotycznie. Chaotyczny układ zbrojenia występuje również przy wykorzystaniu technologii nasycania wymuszonego preform włóknistych, np. przy wytwarzaniu tłoków silników spalinowych [88,96]. Dla takich struktur Lees [92] wykorzystując równania opisujące wpływ kąta orientacji zbrojenia φ na wytrzymałość kompozytu włóknistego zbrojonego jednokierunkowo w postaci:

$$< \sigma_k >= \frac{\sigma_k}{\cos^2 \varphi} \tag{41}$$

$$< \sigma_k >= \frac{\tau}{\sin \varphi \cdot \cos \varphi} \tag{42}$$

$$< \sigma_k >= \frac{\sigma_t}{\sin^2 \varphi} \tag{43}$$

gdzie: τ - wytrzymałość na ścinanie kompozytu w płaszczyźnie orientacji włókien (w obliczeniach szacunkowych można przyjąć, że odpowiada ona wytrzymałości na ścinanie osnowy),

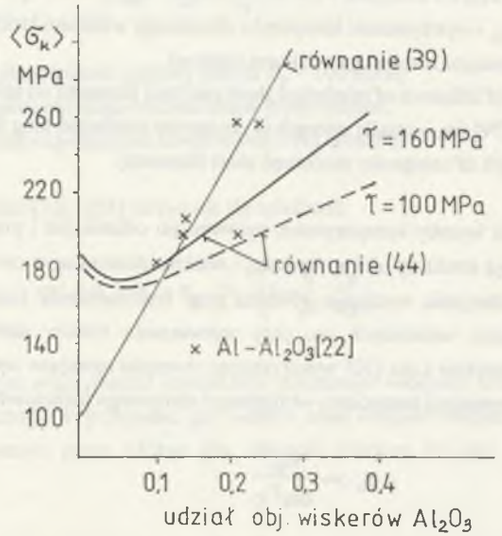
σ_o - wytrzymałość na rozciąganie osnowy,

σ_k - wytrzymałość kompozytu zbrojonego jednokierunkowo wzdłuż włókien, a σ_t w poprzek włókien,

wyznaczył zależność na wytrzymałość na rozciąganie kompozytu zbrojonego chaotycznie włóknem krótkim w postaci:

$$<\sigma_k> = \frac{2\tau}{\pi}\cdot\left[\frac{\sigma_o}{\sigma_k} + 1 + \ln\left(\frac{\sigma_k \cdot \sigma_t}{\tau^2}\right)\right] \qquad (44)$$

Na rysunku 12 przedstawiono wyniki obliczeń wytrzymałości kompozytu o osnowie Al (σ_0=188 MPa, σ_0=100 MPa), zbrojonego wiskerami Al_2O_3 (σ_p=1400 MPa, E=380 GPa) wg zależności (39) i (44). W obliczeniach przyjęto $l=l_k$ oraz τ=160 MPa i 100 MPa. Przedstawio-



Rys.12. Wpływ udziału objętościowego włókien (zbrojenie chaotyczne) na wytrzymałość kompozytu Al-Al_2O_3 wyznaczony wg zależności (44)

Fig.12. An influence of vol. fraction of short fibres on the tensile strenght of Al-Al_2O_3 composites obtained from (44) equation

ne wyniki eksperymentalne przez Majmudara [22] dla tego samego kompozytu o zbrojeniu jednokierunkowym wykazują dobrą zgodność z obliczeniami wg zależności (39). Obliczenia wytrzymałości kompozytu Al - wiskery Al_2O_3, ale zbrojonego chaotycznie (zależność (44)), dowodzą, że o poziomie wytrzymałości kompozytu decyduje wytrzymałość na ścinanie kompozytu wzdłuż włókien. Naprężenie to zależy nie tylko od własności komponentów ale również od wytrzymałości połączenia. Zarówno dla τ=100 MPa, jak i τ=160 MPa funkcja $<\sigma_k>=f(V_w)$ posiada minimum przy $V_p \sim 0.05\%$, a przyrost wytrzymałości $\sigma_k > \sigma_o$ obserwuje

się dopiero po przekroczeniu V_p =10 %. Dla poprawnego oszacowania wytrzymałości kompozytu wg zależności (44) konieczna jest znajomość rzeczywistej wytrzymałości kompozytu na ścinanie τ. Uzyskanie kompozytów o osnowie ze stopów aluminium zbrojonych cząstkami lub krótkimi włóknami wymaga stosowania dużych udziałów objętościowych oraz ukierunkowania zbrojenia, tzn. zorientowania włókien krótkich zgodnie z kierunkiem obciążenia. Możliwe jest to poprzez zastosowanie zabiegów przeróbki plastycznej ukierunkowującej zbrojenie. Ważne jest również to, że w przypadku zbrojenia chaotycznego lub zbrojenia cząstkami dla zachowania odpowiedniego poziomu wytrzymałości należy stosować na osnowę stopy aluminium o wysokich własnościach wytrzymałościowych.

3. ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY

Z przedstawionych w przeglądzie literatury danych wynika, że istnieją zależności pomiędzy parametrami charakteryzującymi strukturę a właściwościami kompozytu, co pozwala zaprojektować materiał o pożądanych właściwościach. Uwzględniając fakt, że na strukturę kompozytu można wpływać poprzez technologię jego wytwarzania, istnieje konieczność poznania zjawisk i mechanizmów kształtujących strukturę kompozytów (w odpowiednich grupach osnowa - zbrojenie), które związane są z określonymi zabiegami technologicznymi.

Tym problemom poświęcona jest prezentowana rozprawa, w której ustalenie warunków wytwarzania kompozytów jak i określenie zależności pozwalających kształtować strukturę i właściwości materiału zrealizowano dla kompozytów typu Al-cząstki ceramiczne (tlenki i węgliki). Kompozyty te wytwarzano metodami odlewniczymi, w których zawiesinę kompozytową uzyskiwano w procesie mechanicznego mieszania ciekłego stopu osnowy.

Jak wykazano w rozdziale (2.3) ceramika jest niezwilżana przez ciekłe metale. Wprowadzenie zatem do ciekłego aluminium cząstek ceramicznych, uzyskanie zawiesiny i następnie przeprowadzenie jej w stan stały (krzepnięcie) wymaga spełnienia pewnych szczególnych warunków, które można sformułować następująco:

1. Dobór komponentów musi uwzględniać nie tylko ich charakterystyki mechaniczne ale również wielkość i ilość cząstek zbrojących.
2. Udział objętościowy wprowadzanych cząstek musi być dostosowany do ograniczeń wynikających z warunków zwilżania oraz ich wpływu na projektowane właściwości.
3. W związku ze złą zwilżalnością ceramiki przez ciekłe aluminium cząstki nie przechodzą samorzutnie do ciekłego metalu, dlatego w okresie ich wprowadzania do osnowy należy stworzyć szczególne warunki kinetyczne dla układu stop-cząstki wymuszające ich przejście do ciekłego aluminium.
4. Dla zapewnienia stabilności zawiesiny cząstek ceramicznych w ciekłym aluminium należy stworzyć warunki umożliwiające utworzenie połączenia chemicznego między komponentami (utworzenie warstw pośrednich).
5. Uzyskanie odpowiedniej struktury kompozytu związane jest również ze stworzeniem warunków umożliwiających regulowanie prędkością krystalizacji zawiesiny.

Z przedstawionych warunków wynika, że opierając się na istniejących przesłankach fizykochemicznego oddziaływania komponentów w fazie ciekłej i stałej można sterować procesem tworzenia zawiesiny i procesem jej krzepnięcia, co zapewnia uzyskanie kompozytu o pożąda-nych właściwościach. Wychodząc z tak sformułowanego wniosku oraz uwzględniając przesłanki, jakie nasuwa analiza literatury oraz dotychczasowe własne prace badawcze, sformułowano następującą tezę pracy:

Wybór odpowiedniego układu stop aluminium-cząstki ceramiczne oraz stworzenie warunków uzyskiwania dobrego połączenia komponentów umożliwia poprzez właściwe sterowanie procesem technologicznym kształtowanie w szerokich granicach właściwości wytwarzanych kompozytów.

Uzyskanie kompozytu o podwyższonej odporności właściwej na ścieranie oraz o dużej wytrzymałości na rozciąganie możliwe jest poprzez wprowadzenie do aluminium lub jego stopów ceramicznych cząstek zbrojących typu SiC lub Al_2O_3. Przykładowo dla uzyskania wysokiej odporności na ścieranie konieczne jest stosowanie do zbrojenia cząstek dużych o dużym udziale objętościowym. Uzyskanie kompozytów o dużej wytrzymałości na rozciąganie wymaga stosowania na osnowę stopu o dużej plastyczności, pozwalającej na jego dalszą obróbkę plastyczną.

Wytworzenie takiego kompozytu o zaprojektowanych właściwościach metodami odlewniczymi wymaga uprzednio rozwiązania takich problemów, jak:

- ustalenie możliwości polepszenia warunków zwilżalności ceramiki przez ciekły stop aluminiowy,
- określenie sposobu wprowadzania cząstek ceramicznych do ciekłego stopu aluminiowego pomimo słabego ich zwilżania,
- stworzenie warunków powstawania więzi chemicznej pomiędzy komponentami poprzez przeprowadzenie zabiegów obróbki powierzchni cząstek i wprowadzenie do osnowy odpowiednich dodatków stopowych,
- ustalenie takich warunków krzepnięcia zawiesiny kompozytowej, które zapewniłyby równomierne rozłożenie cząstek ceramicznych w całej objętości materiału.

4. BADANIA WŁASNE

4.1. CEL I ZAKRES ORAZ PROGRAM REALIZACJI PRACY

Zgodnie z przyjętymi założeniami oraz tezą szczegółowe badania objęły kompozyt posiadający osnowę stopu aluminium oraz zbrojenie w formie cząstek ceramicznych Al_2O_3 lub SiC. Zakres badań określały problemy, które należało w pracy rozwiązać, aby można było kompozyt wytworzyć oraz we właściwy sposób ukształtować jego strukturę.

W tematyce realizowanych badań wyróżnić można dwa niezależne wątki:
- wątek związany z problemami technologii wytwarzania kompozytu,
- wątek związany z zagadnieniami projektowania materiału o założonych właściwościach.

Program i zakres badań został zatem tak opracowany, aby można było uzyskać rozwiązanie problemów należących do obu wątków tematycznych.

Część badawcza pracy obejmuje:

I. Analizę procesu wytwarzania kompozytów złożoną z:
1) określenia warunków wytwarzania zawiesiny cząstek ceramicznych w metalu osnowy,
2) określenia możliwości kształtowania połączenia oraz oceny oddziaływania chemicznego pomiędzy metalem a ceramiką,
3) ustalenia warunków sprzyjających poprawnej realizacji procesu technologicznego.

II. Kształtowanie struktury i własności kompozytów w procesie ich wytwarzania z uwzględnieniem:
1) warunków wytwarzania kompozytów (zaprojektowanie urządzenia technologicznego i sposób realizacji procesu),
2) praktycznej weryfikacji ustalonych warunków wprowadzania cząstek do ciekłego aluminium,
3) analizy procesu krzepnięcia kompozytu,
4) analizy mikrorentgenowskiej granicy osnowa - zbrojenie,
5) oceny zgodności projektowanych własności kompozytów z rzeczywistymi po odlaniu,
6) oceny wpływu przeróbki plastycznej jako dodatkowego zabiegu technologicznego na strukturę i własności kompozytu.

4.2. WARUNKI WYTWARZANIA ZAWIESINY CZĄSTEK CERAMICZNYCH W METALU OSNOWY

Znane w inżynierii chemicznej zależności i kryteria opisujące warunki wytwarzania zawiesiny ciała stałego w cieczy zakładają, że ciecz zwilża ciało stałe, a w chwili początkowej cząstki spoczywają na dnie mieszalnika tworząc osad. Przy takich założeniach warunki wytwarzania zawiesiny sprowadzają się do równania kryterialnego, opisującego podniesienie cząstek z dna mieszalnika (lub ich pełne rozprowadzenie w całej objętości cieczy) w postaci [68]:

$$\frac{n_o \cdot d^2 \cdot \gamma_c}{\eta_c} = A\left(\frac{d^3 \cdot g \cdot \gamma_c \cdot \Delta\gamma}{\eta_c^2}\right)^B \left(\frac{d_p}{d}\right)^C \cdot V_p^D \,, \qquad (45)$$

gdzie: n_o - obroty mieszadła, d_m - średnica mieszadła, γ_c - gęstość cieczy, η_c - lepkość cieczy, d_p - średnica cząstki, V_p - udział objętościowy cząstek, g - przyspieszenie ziemskie, $\Delta\gamma=\gamma_p-\gamma_c$. Stałe A,B,C,D dla mieszadeł śmigłowych i turbinowych można przyjąć odpowiednio B=0,5, C=0,17-0,25, D=0,17, natomiast wartość stałej A zmienia się w znacznie szerszym zakresie, co spowodowane jest silną zależnością tej stałej od geometrii układu mieszalnik - mieszadło [68]. Zależność (45) nie może być wykorzystana do ustalenia warunków wytwarzania zawiesiny ciekły metal - cząstki ceramiczne, ponieważ ceramika jest niezwilżalna przez ciekłe aluminium, a zatem cząstki wprowadzone na lustro ciekłego metalu nie wnikają w głąb, ale pływają po jego powierzchni. Dlatego też w przypadku układu metal-ceramika wymagane jest w pierwszym rzędzie ustalenie warunków przejścia cząstek znajdujących się na powierzchni lustra metalu w głąb stopu, a następnie określenie warunków stabilności zawiesiny. Analizie podlegać muszą zatem takie zagadnienia, jak:

1. Warunki wprowadzania cząstek ceramicznych do ciekłego metalu
2. Warunki wytwarzania zawiesiny
3. Warunki stabilności fizycznej zawiesiny.
4. Warunki krystalizacji zawiesiny.

4.2.1. Analiza warunków umożliwiających wprowadzenie cząstek do ciekłego metalu

W celu ustalenia warunków umożliwiających wprowadzenie cząstek ceramicznych do ciekłego metalu przeprowadzono wstępną analizę na układzie modelowym. Przyjęto, że cząstka ceramiczna, umieszczona na powierzchni cieczy (lub ciekłego stopu metalu) może: albo na tej powierzchni pozostać, albo też zanurzyć się i osiąść na dnie lub zanurzyć się i zawisnąć w cieczy tworząc zawiesinę. To, który z tych przypadków zaistnieje, uzależnione jest od równowagi sił występujących w analizowanych układach. Oczywiście najkorzystniejszym przypadkiem jest ten, w którym cząstki samorzutnie przechodzą do ciekłego metalu. Dla

układu aluminium-ceramika (cząstki typu Al_2O_3 i SiC) zjawisko to nie zachodzi i cząstki o wielkości stosowanej do zbrojenia kompozytów (tzn. cząstki o wielkości poniżej 1 mm), pływają po powierzchni ciekłego metalu.

W celu ustalenia warunków przejścia cząstek do ciekłego stopu aluminium rozważono następujący układ modelowy: na powierzchnię przegrzanego ciekłego metalu*, o napięciu powierzchniowym σ_{cg} i lepkości η, wprowadza się cząstkę ceramiczną w kształcie sześcianu o boku a (rys. 13). Na pływającą cząstkę działają siły pochodzące:
- od wyporu hydrostatycznego:

$$F = a^2 \cdot z \cdot \gamma_c \cdot g \tag{46}$$

- od różnicy napięć powierzchniowych związanych z przejściem cząstki z jednego ośrodka w drugi:

$$P = k \cdot a \cdot \left(\sigma_{cp} - \sigma_{pg}\right) \tag{47}$$

- ciężaru cząstki:

$$G = a^3 \cdot \gamma_p \cdot g \tag{48}$$

i oporu przepływu przy ruchu cząstki w cieczy:

$$Q = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_p \cdot \frac{dz}{dt} \tag{49}$$

Równanie ruchu cząstki dla układu przedstawionego na rysunku 13 ma postać:

$$-a^2 \cdot z \cdot \gamma_c \cdot g + k \cdot a \cdot \left(\sigma_{cp} - \sigma_{pg}\right) + a^3 \cdot \gamma_p \cdot g - 6\pi \cdot \eta \cdot R_p \cdot \frac{dz}{dt} = a^3 \cdot \gamma_p \cdot \frac{d^2 z}{dt^2}, \tag{50}$$

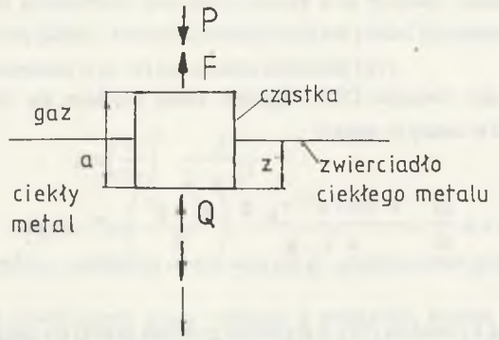
gdzie: R_p- promień zastępczy cząstki sprowadzonej do postaci kuli, który dla przyjętego modelu wyznaczyć można z zależności:

$$R_p = a \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} \approx 0{,}62 \cdot a$$

---

* *Przegrzany ciekły metal potraktowano w analizie jako ciecz newtonowską.*

k - współczynnik bezwymiarowy zależny od geometrii układu cząstka-ciecz (kształt powierzchni cząstki i powierzchni cieczy).



Rys.13. Układ modelowy do analizy układu sił działających na cząstkę wprowadzoną na powierzchnię cieczy

Fig.13. Model system for analysis of forces acting on the particle inserted on the liquid surface

Rozwiązaniem równania (50) jest zależność określająca głębokość, na jaką zanurzy się cząstka:

$$z(t) = e^{\omega t}\left(C_1 \cdot \cos\beta t + C_2 \cdot \sin\beta t\right) + C \tag{51}$$

W chwili początkowej, gdy cząstka znajduje się na powierzchni ciekłego metalu (t=0), jej prędkość wynosi zero. Zatem można przyjąć następujące warunki początkowe: dla t=0 z(t)=0 i dla t=0 dz/dt=0. Wówczas równanie (51) przyjmie postać:

$$z(t) = \frac{a^3\gamma_p \cdot g + k \cdot a \cdot \Delta\sigma}{a^2\gamma_c \cdot g} \cdot \left[1 - e^{\omega t}\left(\cos\beta t - \frac{\alpha}{\beta} \cdot \sin\beta t\right)\right], \tag{52}$$

gdzie: $\Delta\sigma = \sigma_{cp} - \sigma_{pg} = \sigma_{cg} \cdot \cos\Theta$

$$\alpha = -\frac{3\pi \cdot \eta \cdot R_p}{a^3 \cdot \gamma_p} \tag{53}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{g \cdot \gamma_c}{a \cdot \gamma_p} - \left(\frac{3\pi \cdot \eta \cdot R_p}{a^3 \cdot \gamma_p}\right)^2} \qquad (54)$$

Różniczkując równanie (52) względem czasu uzyskuje się równanie na prędkość zanurzania cząstki w cieczy w postaci:

$$v = \frac{dz}{dt} = \frac{k \cdot \Delta\sigma + a^2 \cdot \gamma_p \cdot g}{a \cdot \gamma_c \cdot g} \cdot \left(\frac{\alpha^2 + \beta^2}{\beta}\right) \cdot e^{\alpha t} \cdot \sin \beta t \qquad (55)$$

Jak wynika z równania (55), o prędkości przejścia cząstki do cieczy decydują własności cieczy i warunki zwilżania. Aby cząstka przeszła do cieczy, wektor prędkości w przyjętym układzie odniesienia powinien być dodatni ($v > 0$), co ma miejsce tylko wtedy, gdy spełniony będzie warunek:

$$k \cdot \Delta\sigma + a^2 \cdot \gamma_p \cdot g > 0 \qquad (56)$$

Dla cząstek bardzo małych, o wielkościach stosowanych do zbrojenia stopów aluminium ($a<1$ mm), spełnienie warunku (56) jest możliwe tylko wtedy, gdy kąt zwilżania $\theta < \pi/2$ i $k>0$ lub gdy $\theta > \pi/2$ i $k < 0$. Ponieważ w układach aluminium-ceramika, w początkowej fazie wytwarzania kompozytów, kąt zwilżania $\theta > \pi/2$, zatem cząstka samoistnie nie przenika w głąb cieczy. Aby więc uzyskać zawiesinę cząstek ceramicznych w ciekłym metalu, współczynnik k musi spełniać nierówność: $k < 0$. Można to osiągnąć poprzez zmianę krzywizny zwierciadła cieczy w momencie jej kontaktu z cząstką w wyniku wprowadzenia cieczy w ruch wirowy. Przyjęto, że bezwymiarowy współczynnik k, traktowany jako współczynnik korekcyjny układu ciecz-cząstka, można powiązać z geometrią tego układu następującą zależnością [99]:

$$k = s \cdot K \cdot A \qquad (57a)$$

lub

$$k = n \cdot K \cdot a^2 , \qquad (57b)$$

gdzie: K - krzywizna powierzchni cieczy,

A - powierzchnia kontaktu cieczy z cząstką,

a - wymiar charakterystyczny cząstki (średnica, krawędź),

n, s - współczynniki przeliczeniowe.

Z zależności (57) wynika, że o wartości współczynnika k decyduje krzywizna powierzchni cieczy. Jak wykazano, dla rozważanego przypadku współczynnik k winien przyjmować wartości ujemne. Warunek ten spełniony jest wówczas, gdy powierzchnia swobodna cieczy przyjmie kształt powierzchni wiru, jaki utworzy stop poddany mieszaniu mechanicznemu wokół osi pionowej układu. Powstała powierzchnia ma postać hiperboloidy, dla której w przyjętym układzie odniesienia (rys.14) jest słuszna zależność [81]:

$$z = \left(\frac{C}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{1}{2 \cdot g \cdot r^2} , \qquad (58)$$

gdzie: C - stała wiru, m^2/s, r - odległość od osi wiru ,m, g - przyspieszenie ziemskie, m/s^2.

Jeśli zatem na powierzchnię cieczy wirującej z prędkością kątową ω wprowadzimy cząstkę, to układ przedstawiony na rysunku 13 przyjmie postać jak na rysunku 14.

Przyjmując następujące założenia:

a) cząstka od momentu kontaktu z cieczą posiada tę samą prędkość co ciecz,

b) cząstka przechodzi do cieczy w kierunku prostopadłym do powierzchni cieczy (rys. 14, kierunek 1-1) odchylonym od kierunku osi obrotu o kąt φ,

c) założenia (a) i (b) dotyczą tylko obszaru przejścia cząstki do cieczy ($x \leq a$),

d) w rozważaniach nie uwzględnia się wpływu żadnych innych czynników (np. ruchów konwekcyjnych i ruchu osiowego cieczy),

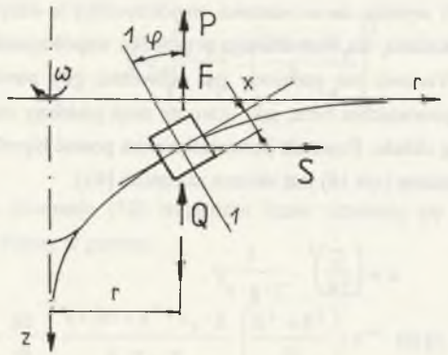
równanie ruchu cząstki można zapisać następująco:

$$-k \cdot a \cdot \Delta\sigma \cdot \cos\varphi - 6\pi \cdot \eta \cdot R_p \cdot \cos\varphi \cdot \frac{dx}{dt} - x \cdot a^2 \gamma_c \cdot g \cdot \cos\varphi + \\ + a^3 \gamma_p g \cdot \cos\varphi + a^3 \gamma_p \cdot g \cdot \cos\varphi + a^3 \cdot \gamma_p \omega^2 \cdot r \cdot \sin\varphi = a^3 \gamma_p \cdot \cos\varphi \frac{d^2x}{dt^2} \qquad (59)$$

Rozwiązaniem równania różniczkowego (59) jest równanie na głębokość wniknięcia cząstki do cieczy metalicznej w postaci (51), które po uwzględnieniu warunków początkowych (dla $t=0$; $x=0$ i dla $t=0$; $dx/dt=0$) ma postać:

$$x = \frac{a^2 \cdot \gamma_p \cdot \left(g + r \cdot \omega^2 \cdot \mathrm{tg}\varphi\right) - k \cdot \Delta\sigma}{a \cdot \gamma_c \cdot g} \cdot \left[1 - e^{\alpha t} \cdot \left(\cos\beta t - \frac{\alpha}{\beta} \cdot \sin\beta t\right)\right] , \qquad (60)$$

gdzie a i b-stałe wyznaczone z równań (53) i (54).



Rys.14.Układ modelowy do analizy sił działających na cząstkę wprowadzoną na powierzchnię wiru

Fig.14.Model system for analysis of forces acting on the particle inserted on the vortex surface

Różniczkując równanie (60) względem czasu otrzymamy równanie określające prędkość wejścia cząstki do cieczy w postaci:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{-k \cdot \Delta\sigma + a^2 \cdot \gamma_p \cdot g + a^2 \cdot \gamma_p \cdot \omega^2 \cdot r \cdot tg\varphi}{a \cdot \gamma_c \cdot g} \cdot \left(\frac{\alpha^2 + \beta^2}{\beta}\right) \cdot e^{\alpha t} \cdot \sin \beta t \qquad (61)$$

Cząstka będzie przechodzić do cieczy pod wpływem działających sił, jeśli licznik w równaniu (61) będzie dodatni, tzn. gdy wektor prędkości w przyjętym układzie odniesienia będzie miał kierunek dodatni (v>0). Wynika z tego, że:

$$a^2 \cdot g \cdot \gamma_p + a^2 \cdot \gamma_p \cdot r \cdot \omega^2 \cdot tg\varphi - k \cdot \Delta\sigma > 0\,, \qquad (62)$$

co po przekształceniu i uwzględnieniu wartości tgφ (warunek prostopadłości) z zależności:

$$\frac{dz}{dr} = tg\varphi = \left| -\left(\frac{C}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{1}{g \cdot r^3} \right| \qquad (63)$$

daje warunek:

$$\omega^2 > \left(\frac{2\pi}{C}\right)^2 \cdot \frac{r^2 \cdot g}{a^2 \cdot \gamma_p} \cdot k \cdot \sigma_{cg} \cdot \cos\Theta - \left(\frac{2\pi}{C}\right)^2 \cdot r^2 \cdot g^2 \qquad (64)$$

Pomijając drugi człon w nierówności (64) (wartość bardzo mała w porównaniu z pierwszym członem) oraz uwzględniając zależność (58) nierówność (64) przyjmie postać:

$$\omega > \frac{2\pi}{C} \cdot r \cdot \sqrt{\frac{g}{\gamma_p} \cdot n \cdot K \cdot \sigma_{cg} \cdot \cos\Theta} \qquad (65)$$

Jak wykazano wcześniej, wartości cosθ i K w nierówności (65) przyjmują dla rozważanego kompozytu wartości ujemne; cosθ - ze względu na brak zwilżania w układzie metal-ceramika, a K - ze względu na krzywiznę powierzchni cieczy, która dla hiperboloidy opisanej równaniem (58) przyjmuje wartości zgodne z zależnością [98]:

$$K = \frac{-12 \cdot b^2 \cdot r^4}{\left(r^6 + 4 \cdot b^2\right)^2}\,, \qquad (66)$$

gdzie: $b = (1/2g)(C/2\pi)^2$

Z nierówności (65) wynika również, że składowa prędkości obwodowej cieczy (wynikająca z prędkości mieszania), niezbędna dla przejścia cząstek w głąb ciekłego metalu, zależy od warunków zwilżania, krzywizny powierzchni cieczy i położenia cząstki względem osi obrotu (wiru). Nie zależy natomiast od wymiarów cząstki. Teoretycznie możliwe jest zatem wprowadzenie do cieczy mieszanej mechanicznie cząstek niezwilżanych przez ciecz o dowolnej wielkości.

W układach rzeczywistych mieszanie cieczy mieszadłem mechanicznym powoduje powstanie tzw. wiru centralnego i wiru potencjalnego [68]. Wówczas prędkość obwodowa cieczy opisywana jest następującymi równaniami [68] (rys.15):

$$v_t = \omega_m \cdot r \qquad \text{dla } 0 < r \le r_W \qquad (67)$$

$$v_t = p \cdot \frac{r_m^2}{2 \cdot r} \qquad \text{dla } r_W \le r < R\,, \qquad (68)$$

gdzie: ω_m - prędkość kątowa mieszadła, r_w - promień wiru, p - stała wyznaczana eksperymentalnie, R - promień mieszalnika (tygla).

Wzór (67) odpowiada obszarowi wiru centralnego, natomiast wzór (68) obszarowi wiru potencjalnego. Obszar przejścia wiru centralnego w potencjalny określany jest wielkością promienia wiru r_w, którą wg Nogatty [53] obliczyć można z zależności:

$$\frac{r_w}{r_m} = \frac{Re}{10^3 + 1{,}6 \cdot Re}, \qquad (69)$$

gdzie: r_m - promień mieszadła,

Re - liczba Reynoldsa wyznaczana dla procesów mieszania z zależności:

$$Re = \frac{m \cdot d^2 \cdot \gamma_c}{\eta} \qquad (70)$$

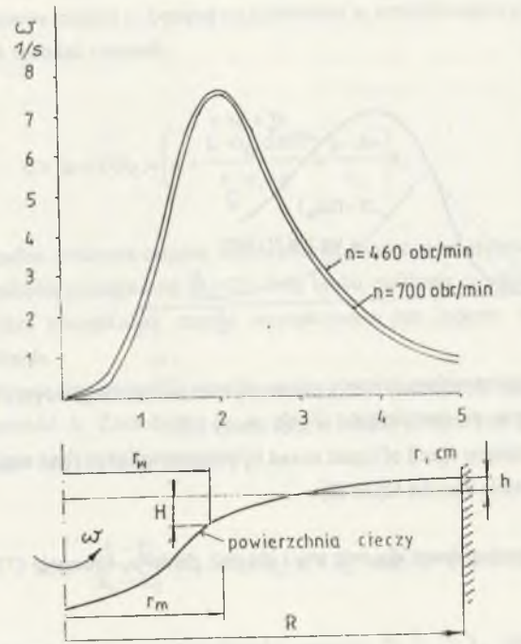
gdzie: m - obroty mieszadła, d - średnica mieszadła, r_m - promień mieszadła,

Korzystając z przytoczonych powyżej zależności (65)-(70) wyznaczono rozkład prędkości cieczy wywołanej ruchem obrotowym mieszadła v_t oraz rozkład składowej prędkości obwodowej cieczy, potrzebnej do przejścia cząstek ceramicznych do cieczy, v_p. Wykorzystując przytoczone zależności wykonano obliczenia prędkości mieszania ciekłego stopu, o lepkości $\eta = 10^{-3}$ Pa s i napięciu powierzchniowym σ_{cg}=0,85 N/m, potrzebnej do wprowadzenia do niego cząstek Al_2O_3. Uzyskane wyniki obliczeń dla obrotów mieszadła n=460 obr./min i n=720 obr./min przedstawiono na rysunku 15. Uwzględniony w obliczeniach zakres prędkości mieszadła (460-720 obr./min) odpowiada typowym prędkościom stosowanym w procesach technologicznych. Jak widać z rysunku 15, tak duży zakres prędkości mieszania nie wpływa w sposób istotny na wartość prędkości kątowej ω wyznaczonej z nierówności (65). Jak wynika z rysunku 15, wraz ze wzrostem odległości od osi wiru minimalna prędkość kątowa cieczy ω, niezbędna do zapewnienia przejścia cząstki w głąb cieczy, rośnie, osiąga maksimum przy $r \approx r_m$ i następnie maleje. Przedstawione na wykresie (rys.16) porównanie rozkładu prędkości obwodowej cieczy w funkcji odległości od osi wiru (2) (równanie (65)) i rozkładu prędkości rzeczywistej (1) (równania (67) i (68)) pokazuje, że obydwie wielkości różnią się zasadniczo, co pozwala wyróżnić dwa obszary w tyglu:

1) dla którego $v > v_t$ - cząstka przechodzi do metalu,

2) dla którego $v < v_t$ - cząstka nie przechodzi do cieczy.

Z rysunku 16 wynika, że w przypadku mieszania cieczy mieszadłem śmigłowym cząstki mogą przejść do cieczy tylko w obszarze $r < r_w$. Obszar ten w miarę wprowadzania cząstek do stopu ulega (przy stałej prędkości mieszania) zmniejszeniu, bowiem wraz ze wzrostem zawartości cząstek w cieczy wzrasta lepkość zawiesiny, a tym samym (zgodnie z zależnością (69)) maleje promień wiru. W obszarze $r > r_w$ cząstki będą zatem pływać po powierzchni ciekłego metalu. Opisane powyżej zachowanie się cząstek zostało potwierdzone w badaniach eksperymentalnych. Potwierdzają to również niektóre rozwiązania konstrukcyjne urządzeń technologicznych, służących do wytwarzania kompozytów, np.[13,16], w których stosuje się mieszadła podwójne lub mieszadło ustawione niecentrycznie, przemieszczające się w tyglu. Takie rozwiązania konstrukcyjne powodują powiększenie obszaru wiru centralnego, a tym samym zwiększają efektywność mieszania.



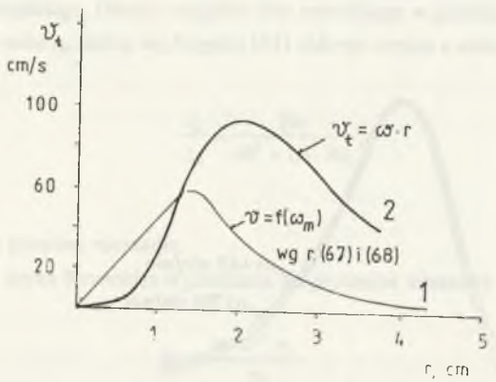
Rys.15. Rozkład prędkości kątowej w cząstki w momencie jej przechodzenia do ciekłego aluminium; wielkości przyjęte w obliczeniach: tygiel o średnicy 10 cm, mieszadło śmigłowe (d_m= 4 cm), obroty mieszadła 460 i 700 obr/min

Fig.15. Angular velocity distribution of the particle at the moment of its passing across liquid metal; size taken in caclulation: diameter of crucible 10 cm, propeler stirer d_m= 4 cm, speed of stirer 460 and 700 rpm

Dla przyjętego modelu (rys.13) równania (52) i (60) są słuszne tylko dla $z \leq a$.

Dla z >a na cząstkę działa również ciśnienie hydrostatyczne. Wówczas rozwiązaniem równania (51), w którym należy uwzględnić również siłę pochodzącą od działania ciśnienia hydrostatycznego, jest zależność:

$$z(t) = C_1 \cdot \exp(\lambda_1 \cdot t) + C_2 \exp(\lambda_2 \cdot t) + D \qquad (71)$$



Rys.16. Rozkład prędkości obwodowej cieczy mieszanej mieszadłem śmigłowym (1) i prędkości niezbędnej do przejścia cząstki w głąb cieczy (2)

Fig.16. Distribution of rotation speed of liquid mixed by propeler stirer (1) and velocity needed to charge the particle into the liquid (2)

Uwzględniając warunki początkowe: dla t=0; z=a i dla t=0; dz/dt=υ, równanie (71) przyjmuje postać:

$$z(t) = \frac{(a+D)\cdot\lambda_1 - \upsilon}{\lambda_1\cdot\lambda_2}\cdot\exp(\lambda_2\cdot t) - \frac{(a+D)\cdot\lambda_2 - \upsilon}{\lambda_1\cdot\lambda_2}\cdot\exp(\lambda_1\cdot t) + D\,, \qquad (72)$$

gdzie:
$$D = \frac{k\cdot\sigma_{cg}\cdot\cos\Theta}{a\cdot\gamma_c\cdot g} + \frac{a\cdot\Delta\gamma}{\gamma_c} \qquad (73)$$

$$\lambda_{1,2} = -\frac{3\pi\cdot\eta}{a^2\cdot\gamma_p} \mp \sqrt{\frac{9\pi^2\cdot\eta^2}{a^4\cdot\gamma_p^2} + \frac{g\cdot\gamma_c}{a\cdot\gamma_p}} \qquad (74)$$

Drugi człon w równaniu (72) w porównaniu z pierwszym ma wartość bardzo małą i można go opuścić. Wówczas równanie na prędkość cząstki ma postać:

$$\frac{dz}{dt} \approx \left[(a+D)\lambda_1 - \upsilon\right]\cdot\frac{\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}\cdot\exp(\lambda_2\cdot t) \qquad (75)$$

Uwzgledniając, że w równaniu (75) wyrażenie $\lambda_2/(\lambda_1-\lambda_2)$ przyjmuje wartość ujemną, prędkość początkowa cząstki υ, będącej na głębokości a, umożliwiająca jej dalsze przejście w głąb cieczy, musi spełniać warunek:

$$\upsilon > (a+D)\lambda_1 = \left(a + \frac{k\cdot\sigma_{cg}\cos\theta}{a\cdot\gamma_c\cdot g} + \frac{a\cdot\Delta\gamma}{\gamma_c}\right)\lambda_1 \qquad (76)$$

W przypadku zwilżania cząstka wprowadzona do cieczy na głębokość a nie potrzebuje dodatkowej prędkości początkowej ($\lambda_1<0$). Przy braku zwilżania w układzie ceramika-metal wartość prędkości początkowej cząstki warunkowana jest jedynie wielkością cząstki i warunkami zwilżania.

Na podstawie równania (72) określić można również zachowanie się cząstki będącej w cieczy na głębokości h. Zakładając, że w chwili początkowej jej prędkość wynosi zero, równanie opisujące ruch cząstki ma postać:

$$z(t) = \frac{h-D}{\lambda_1-\lambda_2}\cdot\left[\lambda_1\cdot\exp(\lambda_2\cdot t) + \lambda_2\cdot\exp(\lambda_1\cdot t)\right] + D \qquad (77)$$

Po zróżniczkowaniu i uwzględnieniu wartości D, λ_1 i λ_2 (dla cząstek małych o wielkości poniżej 100μm: $\lambda_1<<0$ a $\lambda_2\approx 0$) uzyskuje się równanie na prędkość cząstki ceramicznej w cieczy w postaci:

$$\upsilon \approx -\frac{h\cdot a\cdot g\cdot\gamma_c}{6\pi\cdot\eta} + \frac{a^2\cdot g\cdot\Delta\gamma}{6\pi\cdot\eta} + \frac{k\cdot\sigma_{cg}\cdot\cos\Theta}{6\pi\cdot\eta} \qquad (78)$$

Z równania (78) wynika, że wartość prędkości cząstki w cieczy (zarówno wypływania, jak i opadania) jest stała w czasie i zależy od właściwości cieczy metalicznej (lepkość, napięcie powierzchniowe) i wielkości cząstki; większe cząstki szybciej będą wypływały aniżeli małe. O kierunku jej ruchu (wypływanie, opadanie) decyduje wartość kąta zwilżania, masa właściwa cząstki i jej położenie w cieczy. Dla cząstek małych, o masie właściwej zbliżonej do masy właściwej ciekłego metalu, o kierunku ruchu cząstki decyduje tylko kąt zwilżania. Cząstki niezwilżane przez ciekły metal ($\theta>90^o$) będą zatem wypływały i lokowały się w warstwie powierzchniowej. Ponieważ przy kącie zwilżania $\theta<108^o$ uzyskuje się dobre połączenie metal-ceramika, dlatego też dla układów spełniających ten warunek cząstki będą tworzyć zawiesinę umiejscowioną w górnej części odlewu. Cząstki zwilżane przez ciekły metal będą natomiast opadały.

4.2.2. Stabilność zawiesiny

Wprowadzenie do cieczy cząstek ceramicznych wpływa na zmianę jej lepkości, a mianowicie lepkość zawiesiny rośnie ze wzrostem udziału objętościowego cząstek. Przy małych udziałach objętościowych cząstek wzrost lepkości jest niewielki (zależność (21) i (22)), dalszy wzrost udziału cząstek może jednak powodować nie tylko istotny wzrost lepkości stopu, ale również (przy dużym kącie zwilżania) doprowadzić do utraty ciągłości fazy ciekłej. Zjawisko to zaobserwowano podczas badań eksperymentalnych, polegających na próbie wytworzenia kompozytu o osnowie ze stopu AlMg1 i AlSi11Mg1 zbrojonego cząstkami Al_2O_3, z możliwie największym udziałem objętościowym zbrojenia. Stwierdzono, że przy wprowadzaniu do osnowy cząstek porcjami, po wprowadzeniu znacznej ich ilości (najczęściej powyżej 10% wag), występowało zjawisko wytrącania cząstek i tworzenia się mieszaniny cząstek ceramicznych i kropel cieczy metalicznej. Świadczy to o ograniczonej możliwości wprowadzenia cząstek do osnowy. Przyczyna tego zjawiska związana jest z trudnościami zwilżania w układzie metal-ceramika. Zjawisko zamiany strugi ciekłego stopu osnowy w układ oddzielnych kropli można by wyjaśnić w sposób następujący: jeśli dla pewnej objętości kompozytu V_k porównać energię powierzchniową n cząstek o średniej powierzchni A_p, z energią powierzchniową możliwych do wytworzenia kropel cieczy mieszczących się między cząstkami, to dla zachowania ciągłości fazy ciekłej musi zachodzić warunek:

$$n \cdot \omega_{sc} \cdot A_p < m \cdot \omega_{cg} \cdot A_c \tag{79}$$

Uwzględniając zależność Duprego oraz hipotezę Younga [70] w postaci:

$$2 \cdot \omega_{sg} = \omega_{cg} \cdot (1 + \cos\Theta) \tag{80}$$

i zakładając, że n/m ≈ 1 oraz $A_c = \pi h^2$, otrzymuje się relację:

$$h^2 > \frac{A_p}{\pi} \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right). \tag{81}$$

gdzie: $A_{p,c}$ - powierzchnia odpowiednio cząstki i kropli cieczy,

h - odległość między powierzchniami sąsiadujących cząstek.

Zależność (81) pokazuje, że o ilości możliwych do wprowadzenia do ciekłego metalu cząstek decyduje powierzchnia cząstek A_p i skrajny kąt zwilżania θ. Każdorazowe oznaczenie rzeczywistej powierzchni cząstki jest utrudnione, dlatego w miejsce A_p wprowadzono pojęcie czynnika kształtu φ [68], który zdefiniowany jest jako stosunek powierzchni cząstki do powierzchni kuli o tej samej objętości co cząstka. Zależność między czynnikiem kształtu φ, powierzchnią cząstki A_p i jej objętością jest następująca [68]:

$$\varphi = 0{,}205 \cdot \frac{A_p}{\sqrt[3]{V^2}} \tag{82}$$

Dla kuli φ=1, a dla cząstek nieregularnych φ>1. W przypadku cząstek mających kształt "zwarty" czynnik kształtu ma wartość około 2 [82], natomiast dla cząstek typu płatkowego, jak np. miki, czynnik kształtu wynosi 9. Wartość czynnika kształtu zależy również od wielkości cząstek; wraz ze wzrostem średnicy cząstki wartość φ również rośnie. W praktyce wielkość cząstek określa się tzw. średnicą zastępczą d_z (np. jako średnią proporcjonalną dwu sąsiednich oczek sita w analizie sitowej) i wówczas powierzchnię cząstki wyznaczyć można z zależności:

$$A_p = \pi \cdot \varphi \cdot d_z^2 \tag{83}$$

Wprowadzając zależność (83) do (81) otrzymuje się:

$$h^2 > d_z^2 \cdot \varphi \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{84}$$

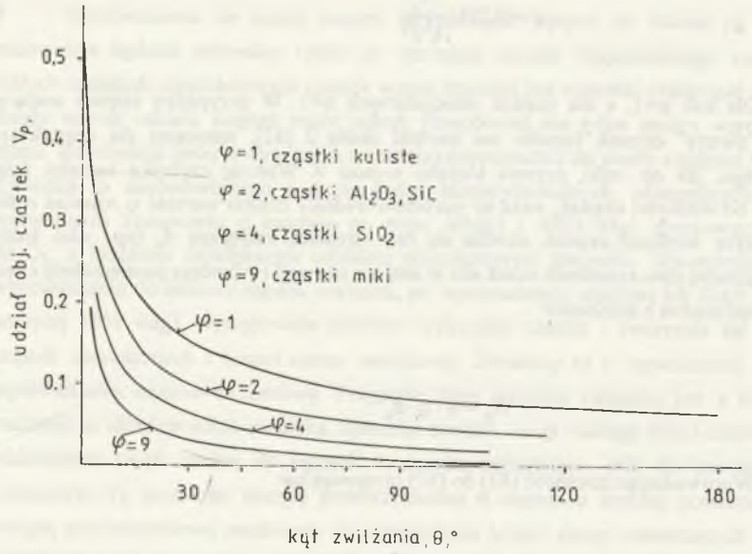
Biorąc pod uwagę nierówności (81) i (84) można stwierdzić, że istnieją dwa sposoby na zwiększenie udziału objętościowego cząstek zbrojących w ciekłej osnowie, a mianowicie:

a) zmniejszenie powierzchni cząstek (stosowanie cząstek kulistych, obróbka powierzchni umożliwiająca sferoidyzację cząstek),
b) polepszenie zwilżalności (wprowadzenie do stopu osnowy dodatków stopowych obniżających napięcie powierzchniowe, stosowanie pokryć).

Dla kompozytu modelowego, zbrojonego cząstkami o średnicy d_z, przy założeniu ich równomiernego rozłożenia w osnowie (np. sześciennego), udział objętościowy cząstek jest jedynie funkcją kąta zwilżania θ i czynnika kształtu φ:

$$V_p < \frac{\pi}{6} \cdot \left[\frac{1}{1 + \sqrt{\varphi \cdot \sin(\theta/2)}}\right]^3. \tag{85}$$

Znak nierówności w zależności (85) oznacza stabilność zawiesiny tylko o udziale objętościowym mniejszym od wartości wynikającej z tego równania. Łatwo jest zatem ustalić, że przy kącie zwilżania $\theta > 90^\circ$ udział objętościowy cząstek kulistych (φ=1) nie przekracza 8 % (rys. 17).



Rys.17. Wpływ kąta zwilżania θ i czynnika kształtu φ cząstek ceramicznych na ich udział objętościowy w ciekłej osnowie (wyznaczony na podstawie równania (85))

Fig.17. An influence of the θ wetting angle and rate of φ shape factor of ceramic particle on the vol. fraction in liquid metal (acording equ. (85))

Dla cząstek o powierzchni bardzo rozbudowanej, udział cząstek jest jeszcze mniejszy i dla $\varphi > 4$ nie przekracza 2%. Z przedstawionych na rysunku 17 wykresów wynika, że dla wprowadzenia do ciekłego stopu znacznej ilości cząstek ceramicznych (powyżej 10%) niezbędne jest obniżenie kąta zwilżania do wartości poniżej 45^o oraz stosowanie cząstek o wartości czynnika kształtu poniżej 2 ($\varphi < 2$, $\theta < \pi/4$).

4.3. USTALENIE SKŁADU CHEMICZNEGO STOPU ALUMINIUM I CZĄSTEK CERAMICZNYCH

Jak wykazano w rozdziale 2.4, dla uzyskania połączenia metal-ceramika winno się stosować układy reagujące ze sobą. Metal (lub jego składniki stopowe w stanie ciekłym) będzie reagował z ceramiką, jeśli w wyniku tej reakcji nastąpi obniżenie entalpii swobodnej analizowanego układu [83]:

$$\Delta G^o_T = \Delta G^o_{T_{prod}} - \Delta G^o_{T_{subst}} < 0 \qquad (86)$$

Tradycyjne stopy aluminium jako pierwiastki stopowe zawierają krzem, magnez, tytan, miedź. Natomiast cząstki ceramiczne nie są czystymi chemicznie tlenkami bądź węglikami, lecz najczęściej są mieszaniną różnych substancji lub zawierają niewielkie ilości innych tlenków (węglików). Odziaływanie chemiczne w układach rzeczywistych jest zatem złożone i o efektywności oddziaływania, w wyniku którego powinna powstać warstwa przejściowa, decydować będzie aktywność pierwiastków stopowych w roztworze. Wprowadzając do osnowy metalicznej lub ceramiki odpowiedni składnik stopowy można stworzyć warunki do tworzenia warstw pośrednich, zapewniających dobre połączenie komponentów. Schemat powstawania takich warstw przedstawił Włosiński [84]. W przypadku kompozytów Al-Al_2O_3 warstwa pośrednia może być zbudowana następująco:

$$Al\,|\,.....\,|\,MgAl_2O_4\,|\,Al_2O_3,$$
$$Al+Me\,|\,.....\,|\,MeO_x\,|\,Al_2O_3,$$

a w przypadku kompozytów Al - SiC:

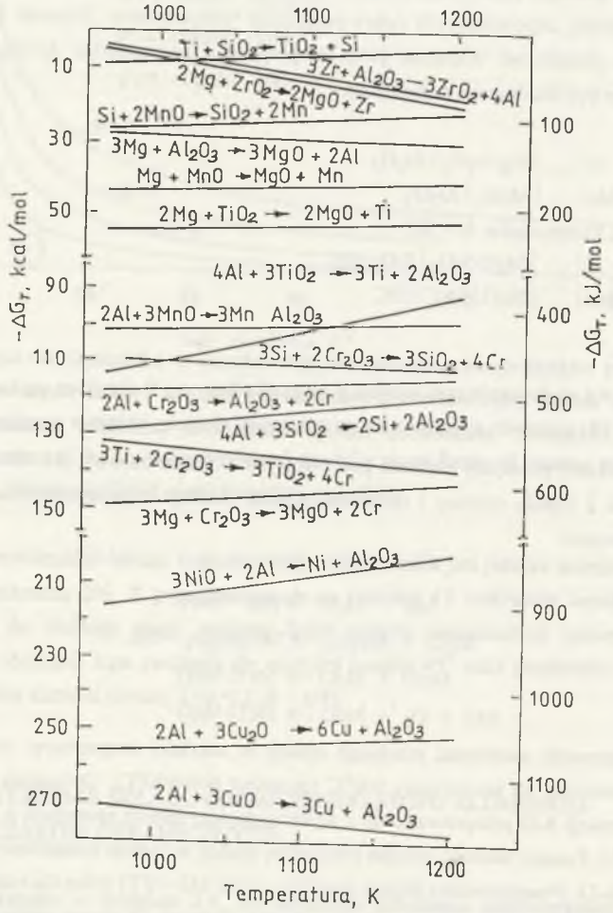
$$Al\,|\,....\,|\,MgO{\cdot}SiO_2\,|\,SiO_2\,|\,SiC,$$
$$Al+Me\,|\,....\,|\,MeO\,|\,MeC\,|\,SiC.$$

Analizę oddziaływania metal-ceramika prowadzono w odniesieniu do czystych składników. Chcąc dobrać odpowiedni typ materiału cząstek, jak i skład stopu osnowy, przeanalizowano możliwość zachodzenia reakcji chemicznych pomiędzy metalem (w stanie ciekłym) i tlenkami, pomiędzy tlenkami pochodzącymi z metalu osnowy, jak również tlenkami pochodzącymi z metalu osnowy i materiału cząstek. Reakcje te schematycznie przedstawić można następująco:

$$Me' + MeO \rightarrow Me + Me'O \qquad (A)$$
$$Me'O + Me_2O_3 \rightarrow Me'Me_2O_4 + Me \qquad (B)$$
$$Me'O + MeO \rightarrow Me'O\,MeO \qquad (C)$$
$$Me' + O_2 + MeO \rightarrow Me'O\,MeO \qquad (D)$$

Analizowano możliwość przebiegu reakcji w zakresie temperatury: od temperatury topnienia aluminium do temperatury 900^oC (przedział 660-900^oC). Obliczenia zmian energii swobodnej reakcji A-D przeprowadzono z wykorzystaniem danych zawartych w pracy Barina i Knacke'a [85]. Zmiany wartości entalpii swobodnej reakcji w funkcji temperatury pokazano na rysunkach 18-21. Przedstawiono jedynie przebieg zmian $\Delta G = f(T)$ tylko dla reakcji mogących zachodzić w analizowanych układach metal-ceramika. Rysunek 18 ujmuje zmiany entalpii swobodnej dla reakcji (A), natomiast rysunek 19 dla reakcji (B) - obrazujących oddziaływanie ciekłych metali z ceramiką. Najłatwiej przebiegają reakcje redukcji tlenków miedzi CuO i Cu_2O przez Al, co zostało wykorzystane jako metoda wytwarzania aluminium zbrojonego dyspersyjnie cząstkami Al_2O_3 [21]. Z rysunku 18 widać, że Al może reagować z takimi

tlenkami, jak: Cr_2O_3, SiO_2, MnO, TiO_2. Podobnie magnez wprowadzony do ciekłego aluminium reaguje w kolejności z Cr_2O_3, TiO_2, MnO, Al_2O_3 i ZrO_2. Również pozostałe pierwiastki stopowe (Si, Ti) reagują z Cr_2O_3, MnO, SiO_2. A zatem skład chemiczny ceramiki nie powinien ograniczać się jedynie do czystego tlenku Al_2O_3 (Al_2O_3 reaguje tylko z Mg i Zr) ale powinien zawierać również takie tlenki, jak: Cr_2O_3, TiO_2, NiO, MnO, CuO, co znacznie powinno przyspieszać proces tworzenia więzi chemicznej pomiędzy stopami Al a ceramiką. W obecnoś-

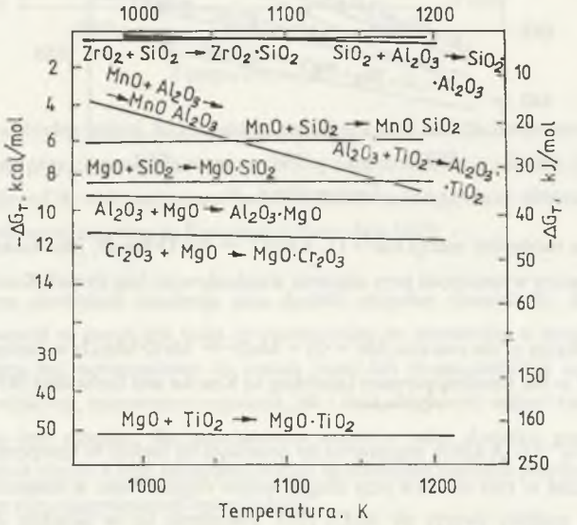


Rys.18. Entalpia swobodna reakcji Me' + MeO → Me'O + Me jako funkcja temperatury wyznaczona przy ciśnieniu standardowym (wg danych Knecke'a i Barina [85])

Fig.18. Free enthalpy of the reaction Me' + MeO → Me'O + Me vs temperature obtained in the standard pressure (acording to Knacke and Barin data [85])

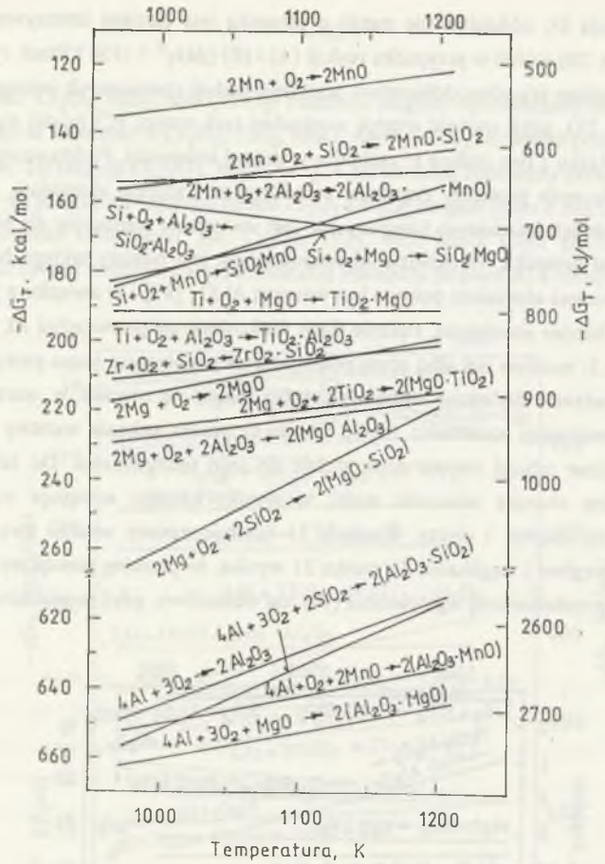
ci tlenu (reakcja D) oddziaływanie metali z ceramiką jest bardziej intensywne (ΔG_T^o < -600kJ/mol, rys. 20) aniżeli w przypadku reakcji (A) i (B) (ΔG_T^o < -300 kJ/mol, rys. 18,21).

Najmniejsze prawdopodobieństwo przebiegu reakcji chemicznych występuje pomiędzy tlenkami (rys. 21), gdyż wartość entalpii swobodnej tych reakcji (C) mieści się powyżej -50 kJ/mol i w związku z tym reakcje te zachodzą w dalszej kolejności. Podstawowym warunkiem uzyskania połączenia pomiędzy cząstkami ceramicznymi i stopem aluminium, co warunkuje otrzymanie dobrych jakościowo kompozytów, jest stworzenie warunków dla bezpośredniego kontaktu metal-ceramika. W układzie Al-ceramika brak jest niestety takiego bezpośredniego kontaktu, ponieważ aluminium pokryte jest warstwą Al_2O_3 [89] i w związku z tym tworzenie połączeń jest bardzo utrudnione. Pękanie filmu tlenkowego na powierzchni Al, jak wykazano w rozdziale 2.3, możliwe jest albo przez podwyższenie temperatury stopu powyżej 900°C lub przez wprowadzenie dodatków stopowych, które lokują się również w warstwie powierzchniowej, zmniejszając szczelność Al_2O_3. Ponieważ proces pękania warstwy jest powolny, stosuje się różne zabiegi mające doprowadzić do jego uaktywnienia. Do takich zabiegów zaliczyć można również mieszanie stopu, w wyniku którego następuje wzajemne przemieszczanie się cząstek i cieczy. Rysunek 21 ilustruje zmiany entalpii swobodnej reakcji aluminium z węglem i węglikami. Z rysunku 21 wynika, że przebieg reakcji węglika krzemu z Al w postaci przedstawionej wg równania (15) jest niemożliwy, gdyż w analizowanym zakresie



Rys.19. Entalpia swobodna reakcji Me'O + MeO → Me'O·MeO jako funkcja temperatury wyznaczona przy ciśnieniu standardowym (wg danych Knecke'a i Barina [85])

Fig.19. Free enthalpy of the reaction Me'O + MeO → Me'O·MeO vs temperature obtained in the standard pressure (acording to Knacke and Barin data [85])

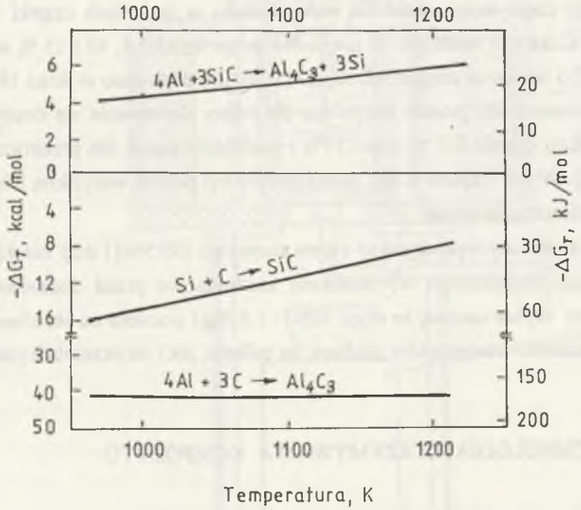


Rys.20. Entalpia swobodna reakcji Me' + O_2 + MeO → Me'O·Me_2O_3 jako funkcja temperatury wyznaczona przy ciśnieniu standardowym (wg danych Knecke'a i Barina [85])

Fig.20. Free enthalpy of the reaction Me' + O_2 + MeO → Me'O·Me_2O_3 vs temperature obtained in the standard pressure (acording to Knacke and Barin data [85])

temperatury $\Delta G_T^o > 0$. A zatem sugestie co do przebiegu tej reakcji w kompozytach Al-SiC są niesłuszne, chociaż w tym układzie przy długotrwałym wygrzewaniu w temperaturze powyżej 900°C przez 1 godzinę tworzy się Al_4C_3 [51]. Tworzenie się w układzie Al-SiC węglika aluminium Al_4C_3 zachodzi prawdobodobnie wg reakcji (18) lub w wyniku procesów dyfuzyjnych. Łatwiej natomiast zachodzi reakcja pomiędzy Al i C prowadząca również do powstania Al_4C_3. Stosowany proces wygrzewania cząstek SiC w atmosferze powietrza prowadzi do utlenienia SiC, w wyniku którego powierzchnia cząstek pokryta jest tlenkiem krzemu SiO_2.

SiO_2 reaguje łatwo zarówno z Al (ΔG_T^o = - 600 kJ/mol), jak i Mg (ΔG_T^o = - 1000 kJ/mol), chociaż jest gorzej zwilżane przez Al aniżeli SiC (rys.1). Podobne oddziaływanie pomiędzy komponentami stwierdzono w najnowszych badaniach eksperymentalnych [100,101].



Rys.21. Entalpia swobodna reakcji Al z węglem i węglikami jako funkcja temperatury wyznaczona przy ciśnieniu standardowym (wg danych Knecke'a i Barina [85])

Fig.21. Free enthalpy of Al with carbon and carbids reaction vs temperature obtained in the standard pressure (acording to Knacke and Barin data [85])

Znane stopy aluminium zawierają jako dodatki stopowe również Si, Mg, Ti, Cu, jednakże ich aktywność w stopie jest słaba (proporcjonalna do zawartości w stopie). Dlatego też dodatki te winny być wprowadzane do metalu przed lub równocześnie z cząstkami. Ze względu na masę właściwą, temperaturę topnienia, jak i dużą aktywność najbardziej odpowiednim pierwiastkiem jest magnez. Za stosowaniem magnezu jako dodatku stopowego do aluminium przemawia również jego korzystny wpływ na obniżenie napięcia powierzchniowego ciekłego aluminium przy niezmienionej lepkości [85].

W przypadku cząstek ceramicznych lepiej stosować do zbrojenia stopów aluminium cząstki o złożonym składzie chemicznym, np. Al_2O_3 + TiO_2, Al_2O_3 + NiO, Al_2O_3 + Cr_2O_3, aniżeli czyste Al_2O_3. Jak wykazano wcześniej, połączenia chemiczne tworzone będą również z pozostałymi tlenkami. Cząstki węglików SiC, czy też TiC są w wyniku niezbędnego procesu wygrzewania zawsze utlenione i pokryte SiO_2 lub TiO_2. Związki te łatwiej wchodzą w reakcje z ciekłym aluminium aniżeli węgliki (rys. 21).

Dobór materiału zbrojenia podyktowany musi być przede wszystkim przewidywanym zastosowaniem kompozytu. Dla uzyskania odporności na ścieranie najlepiej stosować cząstki z grupy Al_2O_3 i SiC. Dla uzyskania własności ślizgowych winno się stosować cząstki miki bądź grafitu.

Realizując część eksperymentalną wykorzystano w badaniach cząstki Al_2O_3 zawierające 5% TiO_2. Cząstki o wielkości 30 μm dodawano w ilości 7,5; 10 i 15 % wagowo, natomiast cząstki SiC o wielkości cząstek 30, 63, 100 i 320 μm dodawano w ilości 10% wagowo. Do celów porównawczych, przede wszystkim dla oceny zachowania się cząstek w ciekłym stopie, zastosowano cząstki TiC w ilości 10% i wielkości cząstek nie przekraczające 160μm (γ_p= 4,93 g/cm^3). Wybór cząstek z SiC podyktowany był przede wszystkim ich dostępnością w szerokich granicach uziarnienia.

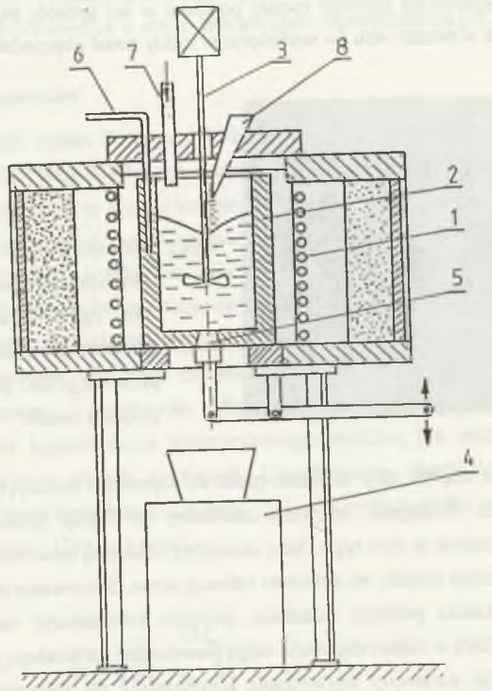
Jako metal osnowy wykorzystano czyste aluminium (99,5%) i stop eutektyczny AlSi11 (AK11). Do stopu wyjściowego wprowadzano każdorazowo przed dodaniem cząstek 1% wagowo magnezu. Wybór osnowy ze stopu AlSi11 i AlMg1 pozwala na określenie możliwości kształtowania własności kompozytów zarówno po odlaniu, jak i po przeróbce plastycznej.

4.4. TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA KOMPOZYTU

Stanowisko technologiczne

Na podstawie analizy rozwiązań konstrukcyjnych urządzeń do wytwarzania kompozytów metodą mieszania (rozdział 2.4), badań własnych oraz wniosków wynikających z przeprowadzonej analizy zaprojektowano i wykonano stanowisko technologiczne przedstawione schematycznie na rysunku 22.

Urządzenie składa się z pieca oporowego (1) o mocy 2 kW, wewnątrz którego umieszczony jest tygiel ceramiczny (2) o pojemności 4 kg (średnica tygla 130 mm). W dnie tygla znajduje się otwór spustowy o średnicy 16 mm, zamknięty w czasie wytwarzania kompozytów zatyczką (5). Z góry piec zamknięty jest pokrywą z otworami, przez które wprowadzone są termopara (6), argon (7), mieszadło (3) i cząstki zbrojące (8). Wytworzony stop kompozytowy odlewany jest do wlewnicy (4) umieszczonej pod piecem. Taki system odlewania pozwala na prowadzenie procesu mieszania aż do opróżnienia tygla. Do mieszania stopu zastosowano mieszadło stalowe (3) typu śruby okrętowej, o średnicy 40 mm, którego kształt i wielkość dobrano eksperymentalnie. Mieszadło przed mieszaniem pokrywano cyrkonalem i podgrzewano do temperatury co najmniej 300°C. Zastosowane pokrycie zabezpiecza przed rozpuszczaniem stali w aluminium. Mieszadło napędzane jest silnikiem jednofazowym o mocy 0,5 kW, z możliwością płynnej regulacji obrotów od 100-1000 obr./min. Ponadto istnieje możliwość ustawienia mieszadła pod dowolnym kątem.



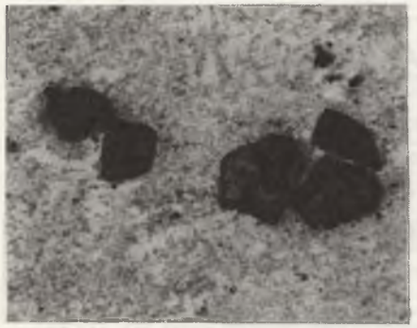
Rys.22. Stanowisko technologiczne do wytwarzania kompozytów Al - cząstki ceramiczne metodą mieszania; 1- piec grzewczy, 2- tygiel, 3- mieszadło, 4- kokila, 5- zatyczka, 6- termopara, 7- doprowadzenie argonu, 8- zasypywanie cząstek

Fig.22. Equipment for the producing of Al-ceramic particle composites by vortex method; 1- furnance, 2- crucible, 3- stirer, 4- mould, 5- plug, 6- thermocouple, 7- argon, 8- feed of particles

Realizacja procesu technologicznego

Określoną porcję metalu osnowy (Al lub jego stop) topiono w tyglu i wygrzewano w temperaturze 750°C. Następnie stop poddawano procesowi rafinacji rafalem, zawierającym sześciochloroetan. Równocześnie w innym piecu przygotowywano określoną porcję cząstek zbrojących poprzez ich wygrzanie w temperaturze co najmniej 700°C przez okres minimum pół godziny. Przed wprowadzeniem cząstek do ciekłego metalu dodawano do niego magnez w kawałkach o objętości 1-2 cm^3, w ilości 1% wagowo w stosunku do masy metalu osnowy. Po roztopieniu magnezu do ciekłego metalu wprowadzano mieszadło i nadawano mu prędkość obrotową wynoszącą 700 obr./min. Następnie dodawano cząstki o temperaturze 700°C.

Cząstki wprowadzano do ciekłego metalu porcjami w ten sposób, że każda następna porcja zasypywana była w obszar wiru po wniknięciu w ciekły metal poprzedniej porcji. Po wprowa-



Rys.23. Struktura stopu AlSi11Mg po odlaniu do formy grafitowej, obecności cząstek SiC, zgład nietrawiony, pow.100x

Fig23. Microstructure of AlSi11Mg alloy in presence of SiC particles cast into the graphite mould

dzeniu całej ilości cząstek stop mieszano przez co najmniej 3 minuty, zmniejszając obroty do 250-300 obr./min. Następnie odlewano zawiesinę do formy grafitowej poprzez zawór spustowy, umieszczony w dnie tygla. Jako atmosferę ochronną stosowano argon, wprowadzany nad lustro ciekłego metalu, od momentu rafinacji stopu. Stosowanie argonu lub innego gazu obojętnego, zwłaszcza podczas mieszania, pozwala zabezpieczyć metal przed nadmierną ilością tlenków, które w czasie mieszania mogą przechodzić do ciekłego metalu.

Zachowując parametry wytwarzania kompozytów dla wszystkich udziałów cząstek zbrojących oraz stosując stop o tym samym składzie chemicznym (AlSi11Mg; 11,5-12,5%Si, 0,8-1,0%Mg) uzyskano powtarzalną strukturę osnowy po odlaniu do formy grafitowej. Przykładową strukturę stopu osnowy AlSi11Mg przedstawiono na rysunku 23.

4.5. KRZEPNIĘCIE STOPU KOMPOZYTOWEGO

Jak wykazano w rozdziale 2.4 struktura kompozytu, jak również rozkład cząstek w osnowie, kształtowane są przede wszystkim w procesie krzepnięcia, który można podzielić na okres zalewania i okres krystalizacji. W okresie zalewania decydujące znaczenie, mające wpływ zarówno na możliwość uzyskania odlewów, jak i rozkład cząstek w osnowie, mają własności fazy ciekłej (lepkość, lejność) oraz zjawiska sedymentacji lub wypływania cząstek opisane np. równaniem (78). Wprowadzenie do cieczy cząstek ciała stałego powoduje podwyższenie lepkości (zależność (21) i (22)). Prowadzi to do pogorszenia własności odlewniczych charakteryzowanych między innymi długością spirali lejności [14,77]. Obniżenie lepkości stopu kompozytowego oraz zwiększenie jego lejności możliwe jest jedynie poprzez podwyższenie temperatury odlewania. Niska lejność stopu kompozytowego ogranicza możliwość uzyskiwania wyrobów w wyniku odlewania i powoduje konieczność stosowania np. odlewania ciśnieniowego lub prasowania w stanie ciekłym (tzw. sqeeze casting [29,37,42]).

4.5.1. Lejność kompozytów

Wykorzystując wyniki badań Surappy i Rohatgi [14,77], dotyczące oceny lejności stopów kompozytowych AlSi11Mg-Al_2O_3, dokonano analizy wpływu zbrojenia na tę właściwość. Surappa i Rohatgi wykazali, że lejność kompozytu zależy od sumarycznej powierzchni cząstek zbrojących w jednostkowej masie kompozytu (S/100g kompozytu) i opisali ją zależnością (26). Z zależności tej wynika, że wraz ze wzrostem sumarycznej powierzchni cząstek wprowadzonych do jednostkowej masy osnowy lejność kompozytu obniża się. W przeprowadzonych badaniach własnych stwierdzono, że trudności z odlewaniem występują już przy wprowadzeniu do osnowy 10% wag. cząstek, a przy 15% wag. cząstek zawiesina wykazuje własności ciastowate i praktycznie odlanie jej do wlewnicy jest niemożliwe. Eksperymentalne określenie lejności stopu kompozytowego możliwe jest zatem przy niewielkim udziale objętościowym cząstek zbrojących. Uwzględniając wyniki badań lejności kompozytu AlSi11-Al_2O_3 uzyskane przez Rohatgiego [77] oraz wykorzystując analizę wymiarową, przekształcono zależność (26) do postaci:

$$L_k = b \cdot \Delta T - \frac{c}{\sqrt{\Delta T}} \cdot \frac{6M_p}{\gamma_p \cdot d}, \qquad (87)$$

gdzie: b - stała określająca lejność stopu osnowy; można ją wyznaczyć eksperymentalnie, dla stopu AlSi11Mg wynosi ona: b=0,331 cm/K,

c - stała dla określonego zestawu komponentów wyznaczona eksperymentalnie, dla układu AlSi11Mg-Al_2O_3, $c = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ g $K^{1/2}$ /cm,

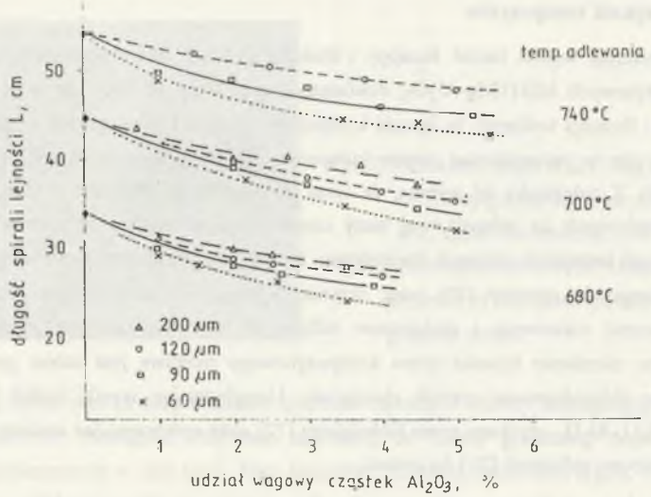
M_p - udział masowy cząstek zbrojących,

ΔT - stopień przegrzania stopu,

γ_p,d - gęstość i średnica cząstek.

Z zależności (88) wynika, że lejność kompozytu będzie zmniejszać się wraz ze wzrostem udziału masowego cząstek M_p, jak i z obniżeniem wielkości cząstek d, przy czym większy spadek lejności będzie występował przy zbrojeniu cząstkami małymi aniżeli dużymi. Charakterystykę zmian lejności kompozytu AlSi11Mg-Al_2O_3 w zależności od udziału masowego i wielkości cząstek przedstawiono na rysunku 24. Otrzymana zależność empiryczna poprawnie opisuje zmiany lejności w przedziale temperatry 680-740°C oraz udziale cząstek do 6,5% i wielkości cząstek do 200 μm. Współczynnik korelacji dla kompozytu AlSi11Mg-Al_2O_3

wynosi 0,91. Otrzymana zależność (87) pozwala zatem przewidywać lejność kompozytu w szerokich granicach zmian wielkości i ilości cząstek w osnowie.



Rys.24. Lejność kompozytu AlSi11Mg - Al_2O_3 wg Rohatgiego [77]
Fig.24. Fluidity of AlSi11Mg - Al_2O_3 composite [77]

4.5.2. Krystalizacja stopu kompozytowego

Wprowadzenie do ciekłego metalu znacznej ilości cząstek ceramicznych powoduje zmiany właściwości cieplnych tego układu, co w sposób istotny powinno wpływać na przebieg procesu krzepnięcia. Dla ustalenia zmian, jakie może wywoływać wprowadzenie cząstek do ciekłego metalu na przebieg procesu krystalizacji, przeprowadzono obliczenia modelowe krzepnięcia oraz wykonano krzywe krzepnięcia rzeczywistych kompozytów.

Do opisu wpływu cząstek ceramicznych na prędkość krystalizacji wykorzystano rozwiązanie równania Fouriera, dotyczące krystalizacji stopu na płaskiej ściance, w postaci [75,86]:

$$\frac{\lambda_k \cdot (T_k - T_o) \cdot \exp\left(-\frac{\delta^2}{4a_k \cdot t}\right)}{b + \sqrt{\pi a_k \cdot t} \cdot \mathrm{erf}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{a_k \cdot t}}\right)} - \frac{\lambda_c \cdot (T_p - T_k) \cdot \exp\left(-\frac{\delta^2}{4a_c \cdot t}\right)}{\sqrt{\pi a_k \cdot t} \cdot \mathrm{erfc}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{a_c \cdot t}}\right)} = L_k \gamma_k \cdot \frac{d\delta}{dt}, \qquad (88)$$

gdzie: $\lambda_{k,c}$ - współczynnik przewodności cieplnej osnowy w stanie stałym i ciekłym,
T_k - temperatura krystalizacji osnowy,
T_o - temperatura otoczenia (formy),
T_p - temperatura początkowa ciekłego metalu,
$a_{k,c}$ - współczynnik przewodnictwa temperaturowego osnowy w stanie stałym i ciekłym,
δ - grubość zakrzepłej warstwy,
t - czas krzepnięcia,
erf - funkcja błędów Gaussa,

Przyjęty model należy do modeli najprostszych, ale mimo to umożliwia on w zadowalającym zakresie ocenić zmiany wywołane wprowadzeniem do stopu cząstek ceramicznych. Jeżeli wymiana ciepła z otoczeniem zachodzi w warunkach pierwszego rodzaju (b=0) [86], równanie (88) daje rozwiązanie Stefana w postaci:

$$\delta = B \cdot \sqrt{t}, \qquad (89)$$

gdzie B jest pierwiastkiem równania (90):

$$\frac{\lambda_k \cdot (T_k - T_o) \cdot \exp\left(-\frac{B^2}{4a_k}\right)}{\sqrt{\pi a_k} \cdot \mathrm{erf}\frac{B}{2\sqrt{a_k}}} - \frac{\lambda_c \cdot (T_p - T_k) \cdot \exp\left(-\frac{B^2}{4a_c}\right)}{\sqrt{\pi a_c} \cdot \mathrm{erf}\frac{B}{2\sqrt{a_c}}} = L_k \gamma_k \cdot \frac{B}{2} \qquad (90)$$

W równaniu (88) i (90) poszczególne wielkości oznaczają: $\lambda_{k,c}$- współczynnik przewodności cieplnej fazy stałej (k) i ciekłej (c), $a_{k,c}$ - współczynnik przewodnictwa temperaturowego, L_k - ciepło krystalizacji stopu, γ_k - masa właściwa stopu w fazie stałej, erf - funkcja błędów Gaussa, δ - grubość zakrzepłej warstwy, t - czas.

Równanie (89) dotyczy krystalizacji stopu niezbrojonego. Przy założeniu, że krzepnięcie zachodzi dla stałej objętości stopu i jeśli przyjąć, że krystalizacji podlega stop kompozytowy metal-cząstki ceramiczne, poszczególne wielkości dotyczące własności cieplnych układu w fazie ciekłej i stałej ulegają zmianie. Opisać je można następującymi wzorami [68]:
- ciepło właściwe,

$$c_k = \frac{c_o \cdot \gamma_o \cdot V_o}{\gamma_k} + \frac{c_p \cdot \gamma_p \cdot V_p}{\gamma_k}, \qquad (91)$$

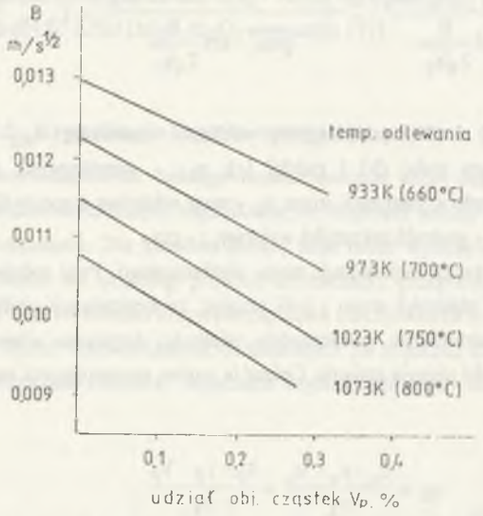
- przewodność cieplna,

$$\lambda_k = \lambda_o \cdot \frac{2 \cdot \lambda_o + \lambda_p - 2 \cdot V_p \cdot (\lambda_o - \lambda_p)}{2 \cdot \lambda_o + \lambda_p + V_p \cdot (\lambda_o - \lambda_p)} \qquad (92)$$

Ulega również zmianie ciepło krystalizacji jednostkowej objętości stopu (kompozytu),

$$L_k = L_o \cdot \left(1 - V_p\right) \qquad (93)$$

Dla tak przyjętych zmian własności stopu, wywołanych wprowadzeniem cząstek do metalu osnowy (Al), wyznaczono ze wzoru (90) wartość B, określającą współczynnik krzepnięcia we wzorze Stefana (90). Przy przyjęciu stałych materiałowych komponentów jak w tablicach 6, 7 i 8, wyznaczono wartość współczynnika B dla różnych udziałów cząstek zbrojących (Al_2O_3) od 0 ÷ 0,3 dla temperatury początkowej ciekłego metalu (temperatury zalewania) 933 K, 973 K, 1023 K, 1073 K. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresie (rys. 25). Wyniki obliczeń sugerują, że z punktu widzenia procesów cieplnych zachodzących podczas ochładzania kompozytu wprowadzenie do ciekłego Al cząstek ceramicznych powinno obniżyć prędkość krzepnięcia (wydłużenie czasu krzepnięcia). Z kolei wprowadzenie cząstek do stopu przy kącie zwilżania w układzie cząstka-metal $\theta<120^0$ prowadzi do zarodkowania heterogenicznego, co powinno prowadzić do zwiększenia prędkości krystalizacji. Należy zatem przypuszczać, że muszą wystąpić różnice w krzepnięciu kompozytu w porównaniu ze stopem osnowy, będące wypadkową tych oddziaływań.



Rys.25. Wartość współczynnika B w równaniu (90) dla kompozytu Al-Al_2O_3 w zależności od udziału obj. cząstek zbrojących dla różnej temperatury odlewania

Fig.25. Value of the B coefficient in equation (90) for Al-Al_2O_3 composite in depending on vol. fraction of particles for some casting temperature

Tablica 6

Stałe termofizyczne aluminium w stanie stałym i ciekłym [75]

Temperatura K	γ_o kg/m^3	λ W/(m·K)	c_w J/(kg·K)	a 10^{-6} m^2/s
373	2700	229	913	85
933^S	2560	200	1090	83
933^C	2380	126	1290	40

s - stan stały (faza krystaliczna)

c - stan ciekły

Tablica 7

Stale termofizyczne Al_2O_3 [87]

Temperatura K	γ_p kg/m^3	λ W/(m·K)	c_w J/(kg·K)	a 10^{-6} m^2/s
293	3900	29	830	8,96
1073	3900	6,95	1110	1,60

Tablica 8

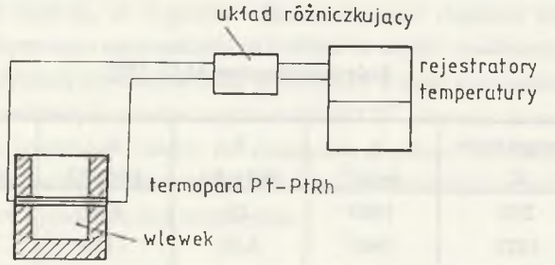
Przewodnictwo cieplne i temperaturowe kompozytów Al-Al_2O_3 wyznaczone wg zależności (92) (93)

	λ_k,W/(m·K)			a_k, 10^{-6} m^2/s		
V_p	temperatura, K			temperatura, K		
	973^S	973^C	1073	973^S	973^C	1073
0	200	145	126	6,79	47,2	41,0
0,1	173	125	109	5,79	38,4	34,1
0,2	148	108	94	4,90	32,6	28,2
0,3	126	92	80	4,10	26,8	23,3

4.5.3. Eksperymentalna ocena procesu krzepnięcia

Przebieg procesu krzepnięcia kompozytów w układzie Al - cząstki ceramiczne badano za pomocą urządzenia umożliwiającego rejestrację krzywych stygnięcia poszczególnych kompozytów metodą termicznej analizy różniczkowej, z równoczesnym zapisem wykresu krzywej krzepnięcia zwykłej T=f(t), różniczkowej dT/dt i drugiej pochodnej d^2T/dt^2. Badania

przeprowadzono przy użyciu zestawu aparatury firmy Woldarwer-Rabus (Austria) wyposażonej we: wzmacniacz linearyzujący PME(1mV/1K), moduł różniczkowania cyfrowego GM-3 i rejestrator dwukanałowy PM8252. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rysunku 26. Kompozyty, wykonane według technologii opisanej w punkcie 4.3, przetapiano w piecu i odlewano do formy piaskowej (piasek kwarcowy + 5% bentonitu + 4% wody). Odlewano cylindryczne wlewki o średnicy 42 mm i wysokości 50 mm, rejestrując zmiany temperatury oraz pierwszą i drugą pochodną temperatury. Wielkość odlewów dobrano eksperymentalnie tak, aby łączny czas krzepnięcia i schładzania kompozytów do temperatury 500°C nie był dłuższy niż 10 minut. Przykłady otrzymanych krzywych przedstawiono na rysunku 27.



Rys.26. Schemat układu pomiarowego krzywych krzepnięcia wg metody Woldawer-Rabus
Fig.26. Measurment system of the solidification curves by Woldawer-Rabus method

Wskazują one na istotny wpływ zbrojenia stopów cząstkami na charakter procesu krzepnięcia, a w szczególności na temperaturę początku krzepnięcia i prędkość krystalizacji. Otrzymane krzywe krzepnięcia pozwalają ująć badane kompozyty w trzy grupy:

1. W kompozytach o osnowie AlSi11Mg - Al_2O_3 stwierdzono podwyższenie temperatury początku krzepnięcia w stosunku do niezbrojonego stopu (rys. 28), jak również skrócenie czasu krystalizacji. Zmiany krzywych krzepnięcia kompozytu w stosunku do osnowy są bardzo istotne. Mogą one być spowodowane katalitycznym wpływem cząstek zbrojących na proces zarodkowania, co objawia się znacznie szybszym pojawieniem się fazy krystalicznej w osnowie z cząstkami Al_2O_3. Temperatura początku krzepnięcia ulega podwyższeniu z temperatury 555°C (dla osnowy niezbrojonej) do około 600°C dla kompozytu.

2. Podobny wpływ można zaobserwować przy zbrojeniu stopu AlSi11Mg cząstkami SiC (rys.29), przy czym podwyższenie temperatury początku krzepnięcia jest niewielkie i wynosi 5-10°C. W obu analizowanych grupach temperatura końca krzepnięcia jest na podobnym poziomie i wynosi około 535°C.

3. Przy zbrojeniu stopu AlMg1 cząstki SiC, TiC i Al_2O_3 również wpływają na zmianę temperatury początku krzepnięcia (rys. 30), przy czym tylko TiC powoduje podwyższenie temperatury początku krzepnięcia z 637°C do temperatury 642°C, natomiast cząstki SiC

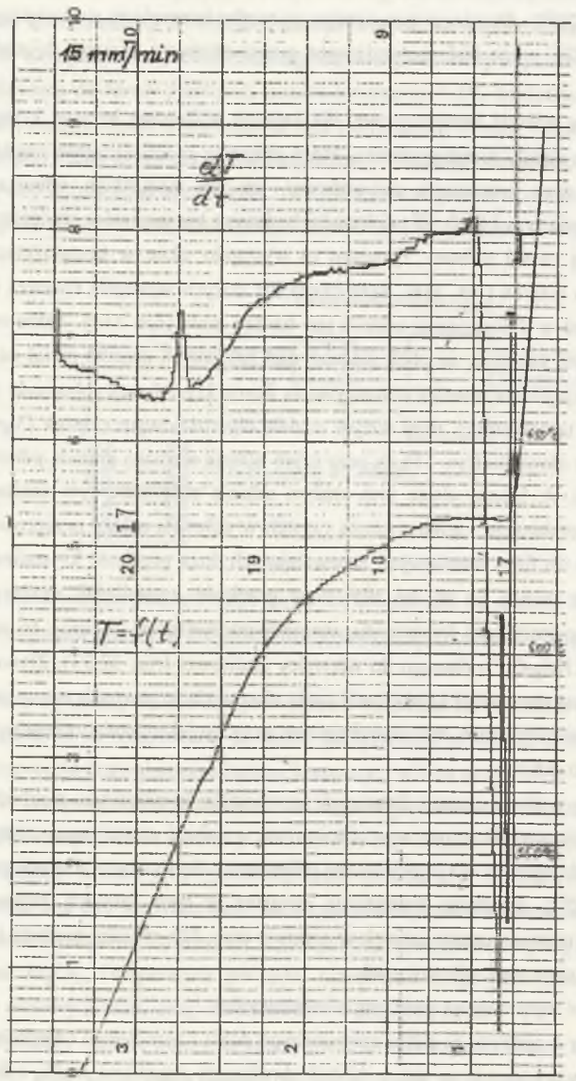
powodują obniżenie temperatury do 632°C. Wpływ cząstek Al_2O_3 (30μm) na temperaturę początku krzepnięcia jest nieznaczny (około 1°C), natomiast małe cząstki Al_2O_3 obniżają temperaturę do 628°C. Obniżenie temperatury początku krzepnięcia w kompozytach zbrojonych cząstkami SiC może być spowodowane przechodzeniem krzemu do ciekłego metalu reakcje (16-18)).

Otrzymane wlewki kompozytowe, dla których wykonano krzywe krzepnięcia, przecięto i wykonano zgłady metalograficzne, które pokazują rozmieszczenie cząstek w odlewie (rys.31). Długi czas krzepnięcia spowodował, że we wszystkich wlewkach wystąpiła segregacja zbrojenia (rys.31a-f). W większości badanych kompozytów stwierdzono obecność cząstek w górnej części odlewu. Zjawisko to wystąpiło silnie w kompozytach zbrojonych cząstkami bardzo małymi (rys. 31a). Przy cząstkach dużych wystąpiła również sedymentacja, przy czym cząstek w dolnej części odlewu jest bardzo mało (rys. 31d). Takie rozmieszczenie cząstek w osnowie sugeruje, że obok oddziaływań fizycznych cząstka-metal na powstawanie takiej struktury wpływ ma również oddziaływanie frontu krystalizacji (obecność cząstek wokół miejsca pomiaru temperatury). Przy dużym udziale objętościowym cząstek (V_p=15%) obszar bez zbrojenia jest niewielki (rys. 31b,c), przy czym istnieje wyraźna granica pomiędzy poszczególnymi strefami. A zatem, chcąc przy małym udziale objętościowym cząstek (V_p<10%), uniknąć nierównomiernego rozmieszczenia cząstek w odlewie, należy przeprowadzić odlewanie kompozytów do form metalowych zapewniających dużą prędkość krystalizacji. Trzeba tu również zwrócić uwagę na to, że zbyt duża prędkość krystalizacji może prowadzić do pojawienia się w strukturze kompozytu znacznej porowatości. Ilustruje to makrostruktura kompozytu AK11Mg-SiC odlanego do wlewnicy grafitowej (rys. 32,33). Zjawisko segregacji zbroje-nia podczas swobodnej krystalizacji może okazać się w pewnych warunkach zjawiskiem korzystnym, ponieważ może być wykorzystane przy projektowaniu odlewów o sterowanej zróżnicowanej strukturze.

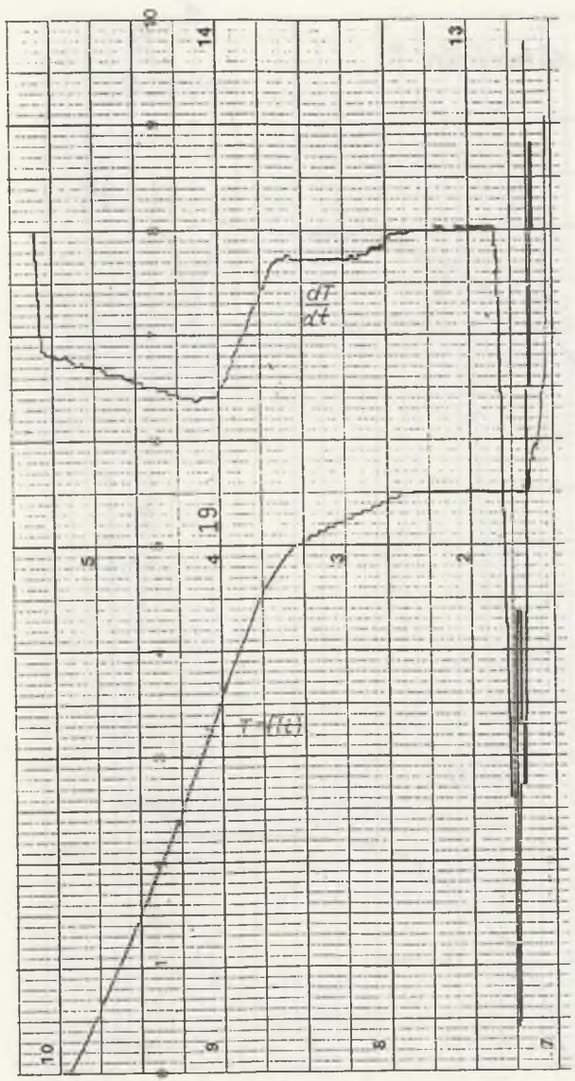
Do oceny wpływu cząstek zbrojących na własności kompozytów niezbędne jest równomierne ich rozmieszczenie w osnowie, dlatego też w dalszej części pracy oceny właściwości kompozytów dokonywano dla kompozytów odlewanych do form grafitowych podgrzanych do temperatury 250°C. Prędkość krzepnięcia osiągana w tych formach zapewnia uzyskanie równomiernego rozmieszczenia cząstek w osnowie (rys. 32), chociaż niestety nie zabezpiecza przed powstawaniem wad odlewniczych.

Do badań wytypowano dwie grupy kompozytów:

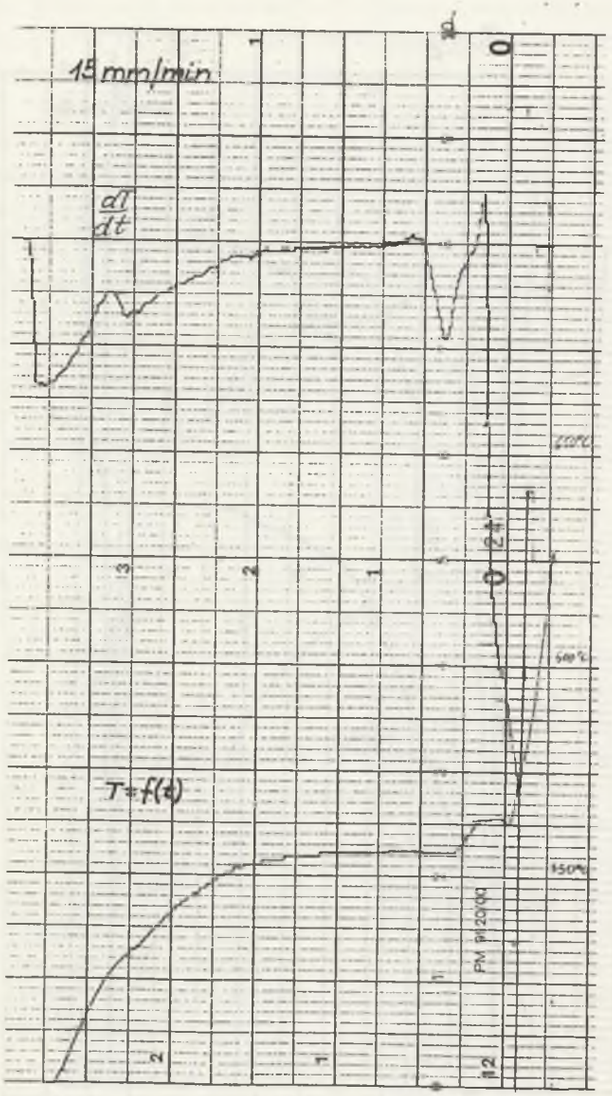
1. Kompozyty o osnowie ze stopu odlewniczego AlSi11 zbrojonego cząstkami SiC i Al_2O_3.
2. Kompozyty o osnowie ze stopu AlMg1 zbrojonego cząstkami Al_2O_3 i SiC, poddawane następnie przeróbce plastycznej na drodze walcowania.



Rys.27a. Krzywa krzepnięcia kompozytu Al-10% SiC (63 μm)
Fig. 27a. Solidification curves of Al-10% SiC (63 μm) composite

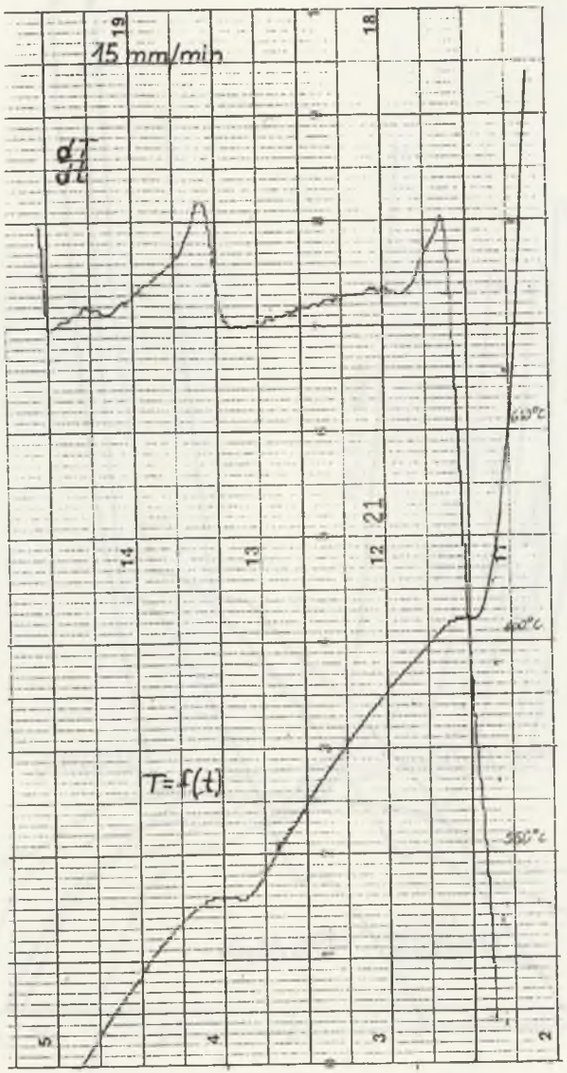


Rys.27b. Krzywa krzepnięcia kompozytu Al - 15% Al_2O_3 (30 μm)
Fig.27b. Solidification curves of Al - 15% Al_2O_3 (30 μm) composite



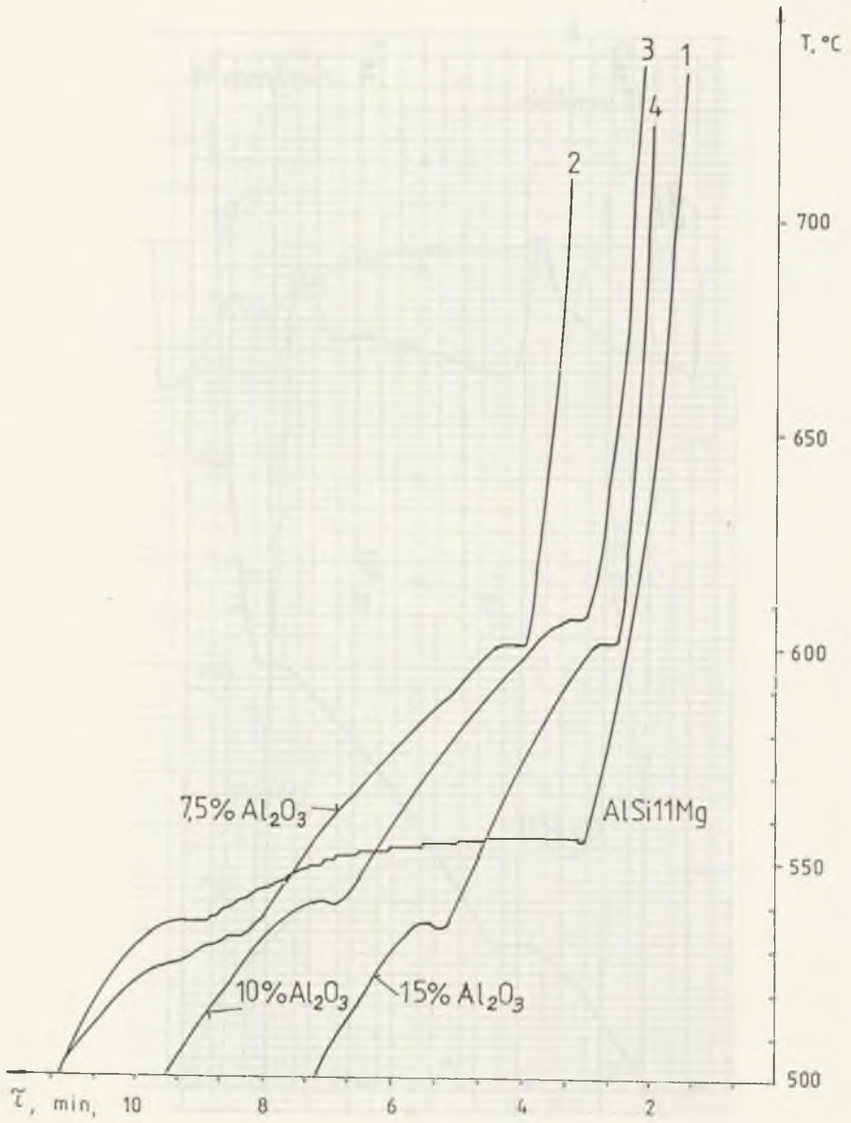
Rys. 27c. Krzywa krzepnięcia kompozytu AlSi11Mg - 10% SiC (100 μm)

Fig.27c. Solidification curves of AlSi11Mg - 10% SiC (100 μm) composite



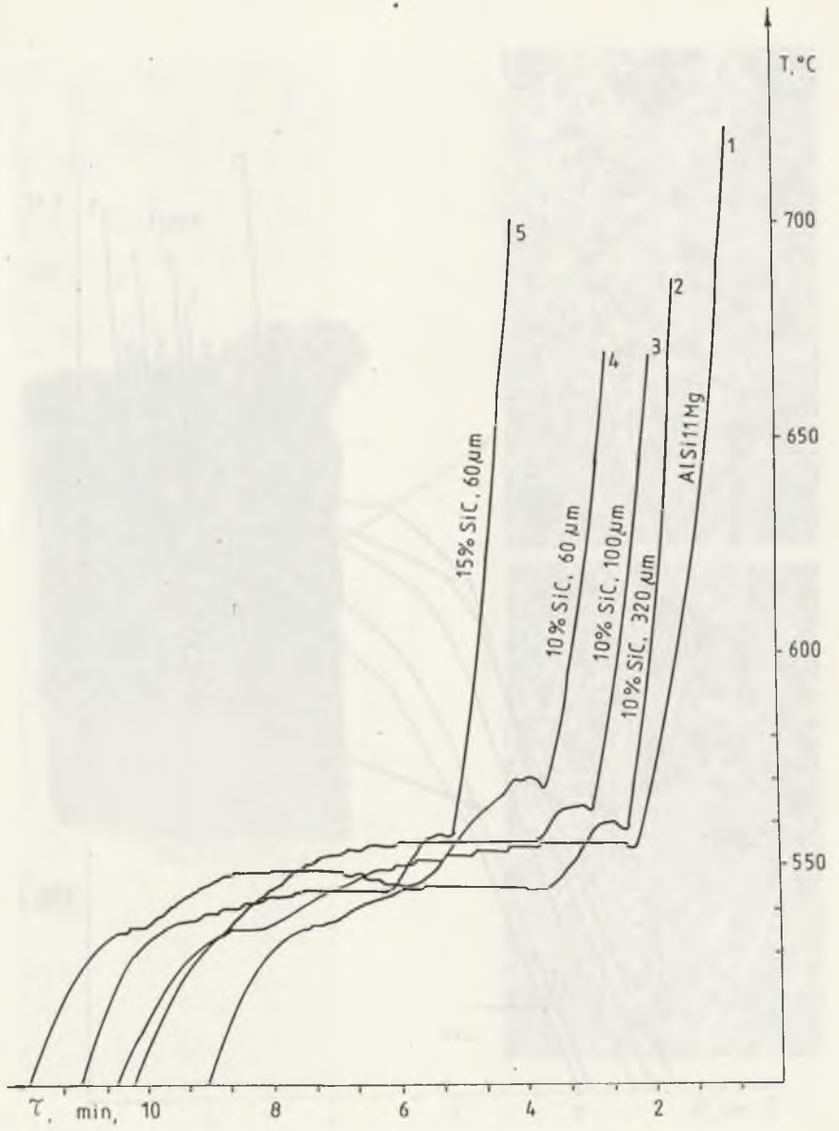
Rys. 27d. Krzywa krzepnięcia kompozytu AlSi11Mg - 10% Al_2O_3 (30 μm)

Fig.27d. Solidification curves of AlSi11Mg-10% Al_2O_3 (30 μm) composite



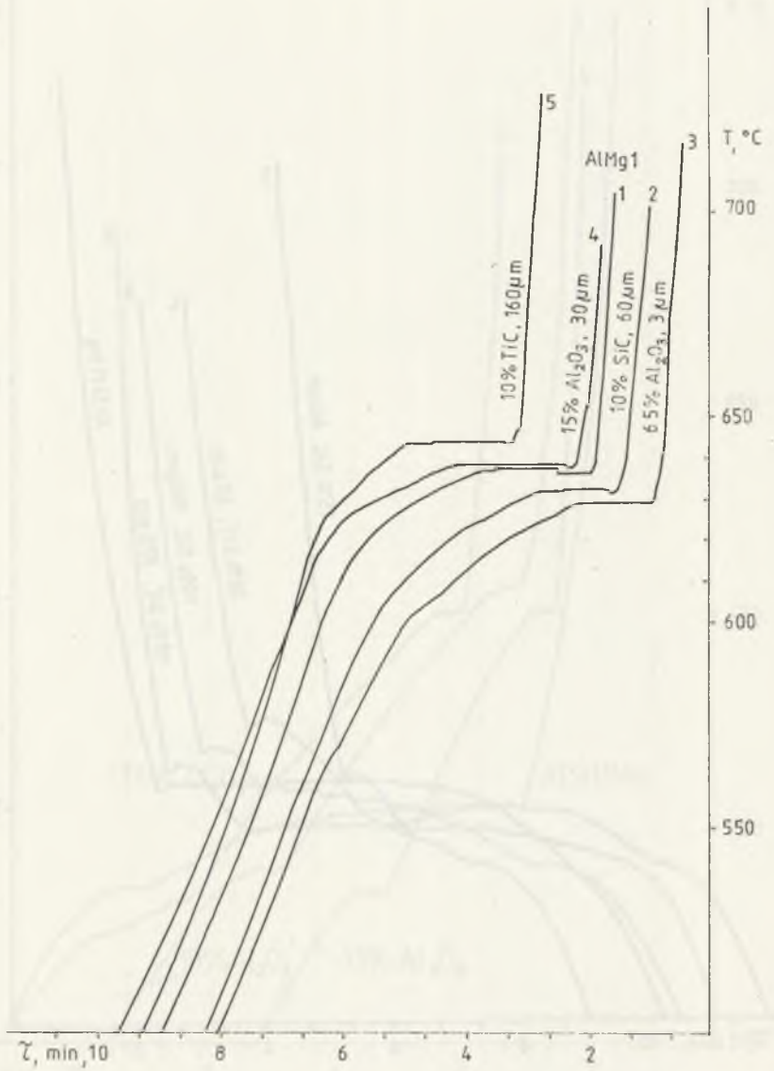
Rys.28. Porównanie krzywych krzepnięcia stopu AlSi11Mg i kompozytu AlSi11Mg - Al_2O_3 (30 μm); 1- osnowa, 2- 7,5% Al_2O_3, 3- 10% Al_2O_3, 4- 15% Al_2O_3

Fig.28. Comparision of the solidification curves of AlSi11Mg alloy and AlSi11Mg-Al_2O_3 (30 μm) composites; 1- matrix, 2- 7.5% Al_2O_3, 3- 10% Al_2O_3, 4- 15% Al_2O_3



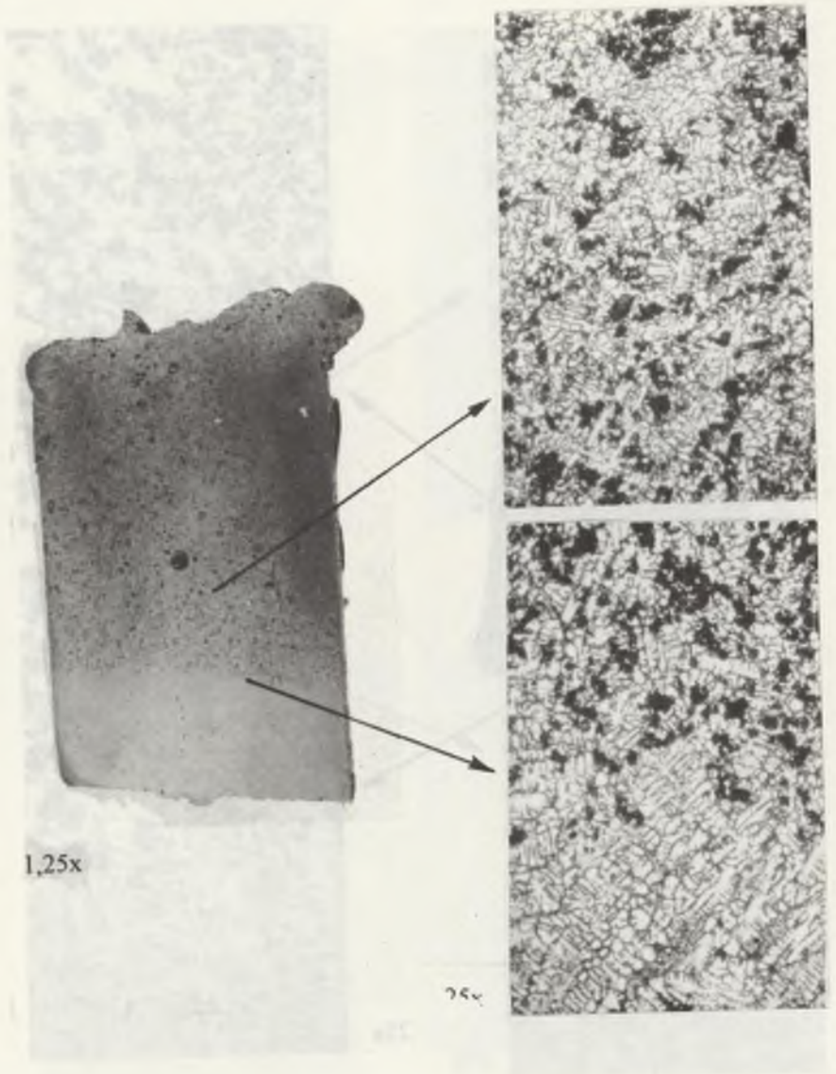
Rys.29. Porównanie krzywych krzepnięcia stopu AlSi11Mg i kompozytu AlSi11Mg - SiC; 1- osnowa, 2- 10% SiC(320 μm), 3- 10% SiC (100 μm), 4- 10% SiC (60 μm), 5- 15% SiC (60 μm)

Fig.29. Comparision of the solidification curves of AlSi11Mg alloy and AlSi11Mg-SiC composites; 1-matrix, 2- 10% SiC(320 μm), 3- 10% SiC (100 μm), 4- 10% SiC (60 μm), 5- 15% SiC



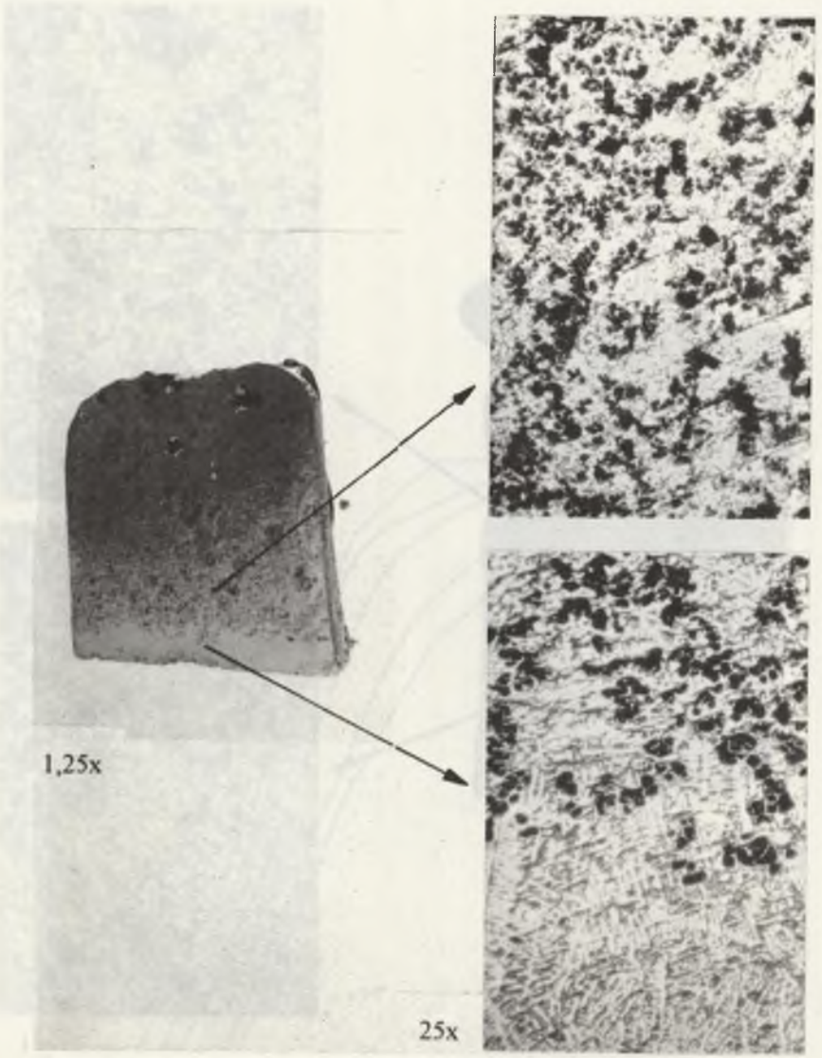
Rys.30. Porównanie krzywych krzepnięcia stopu AlMg1 i kompozytów AlMg1 - Al_2O_3, AlMg1 - SiC, AlMg1 - TiC; 1- osnowa, 2- 10% SiC(60 μm), 3- 6,5% Al_2O_3 (3 μm), 4- 15% Al_2O_3(30 μm), 5- 10% TiC(160 μm)

Fig.30. Comparision of the solidification curves of AlMg1 alloy and AlMg1-Al_2O_3, AlMg1-SiC, AlMg1-TiC composites; 1-matrix, 2- 10% SiC(60 μm), 3-6.5% Al_2O_3 (3 μm), 4-15% Al_2O_3(30 μm), 5- 10% TiC(160 μm)



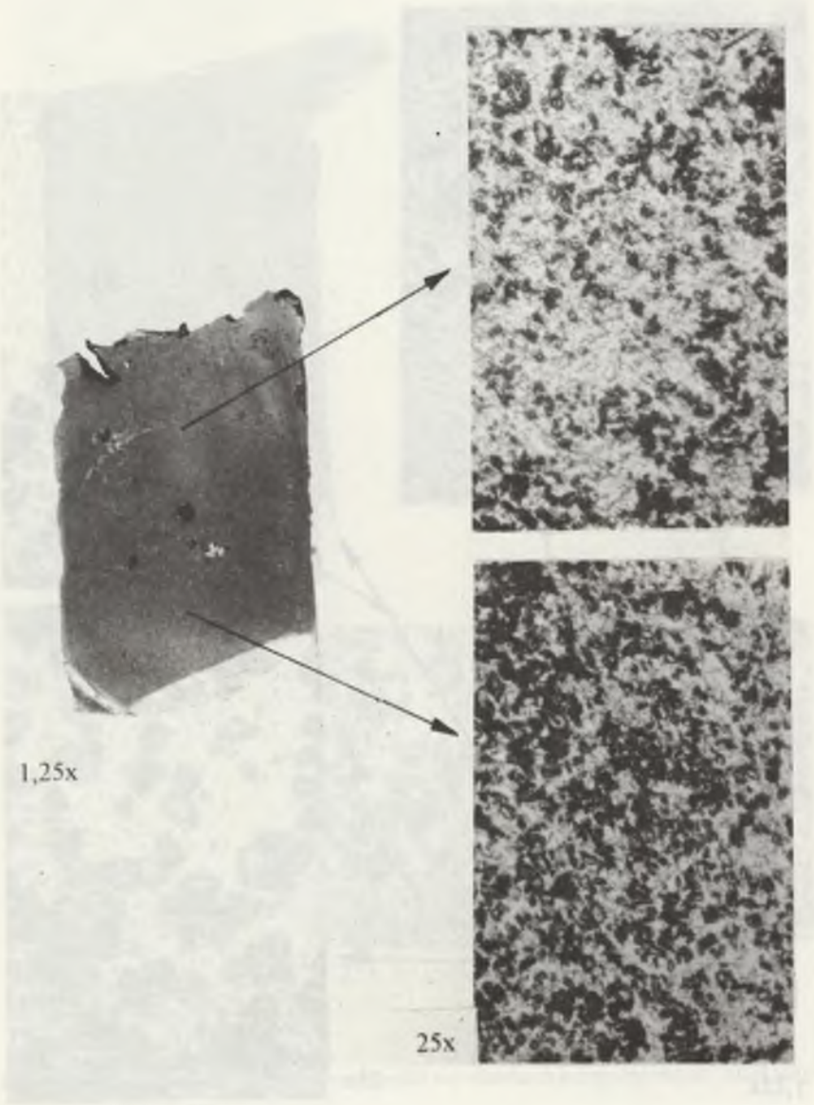
Rys.31a. Rozmieszczenie cząstek ceramicznych we wlewkach kompozytowych: AlSi11Mg+10% SiC (30 μm)

Fig. 31a. Distribution of ceramic particles on the cross section of AlSi11Mg+10% SiC (30 μm) ingot



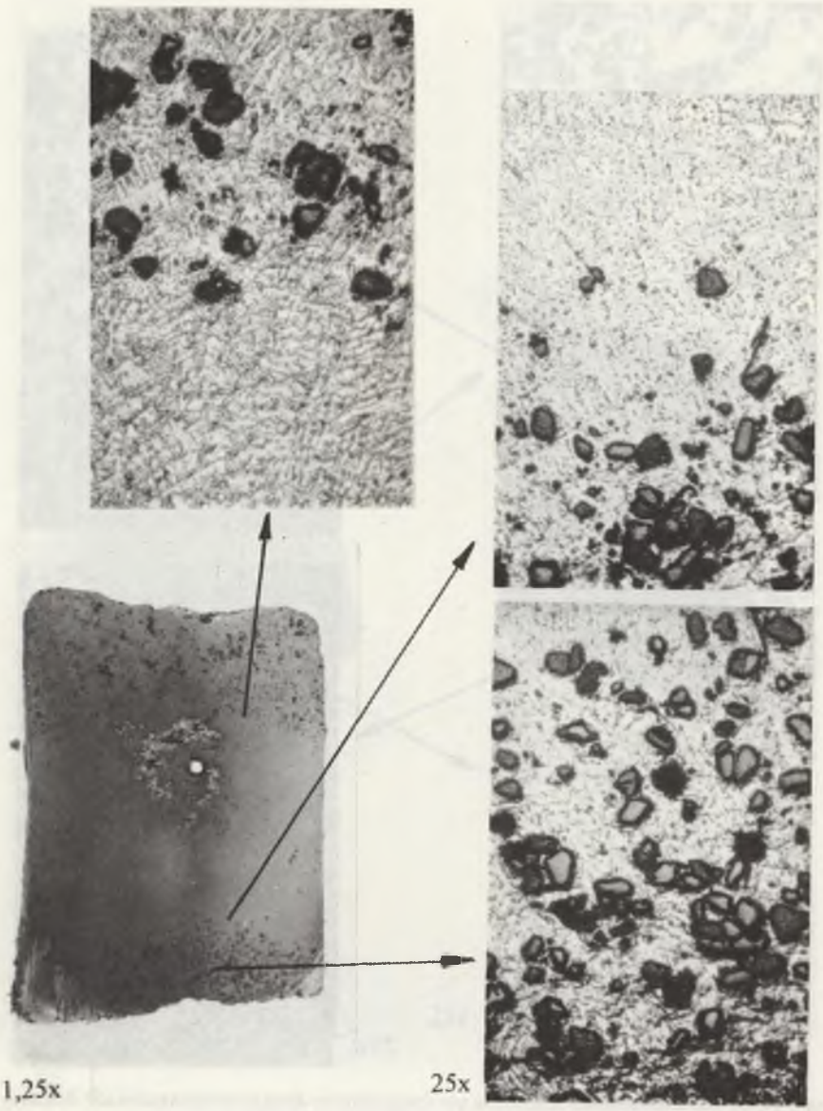
Rys.31b. Rozmieszczenie cząstek ceramicznych we wlewkach kompozytowych: AlSi11Mg + 15% Al_2O_3 (30 μm)

Fig.31b. Distribution of ceramic particles on the cross section of AlSi11Mg+15% Al_2O_3 (30 μm) ingot



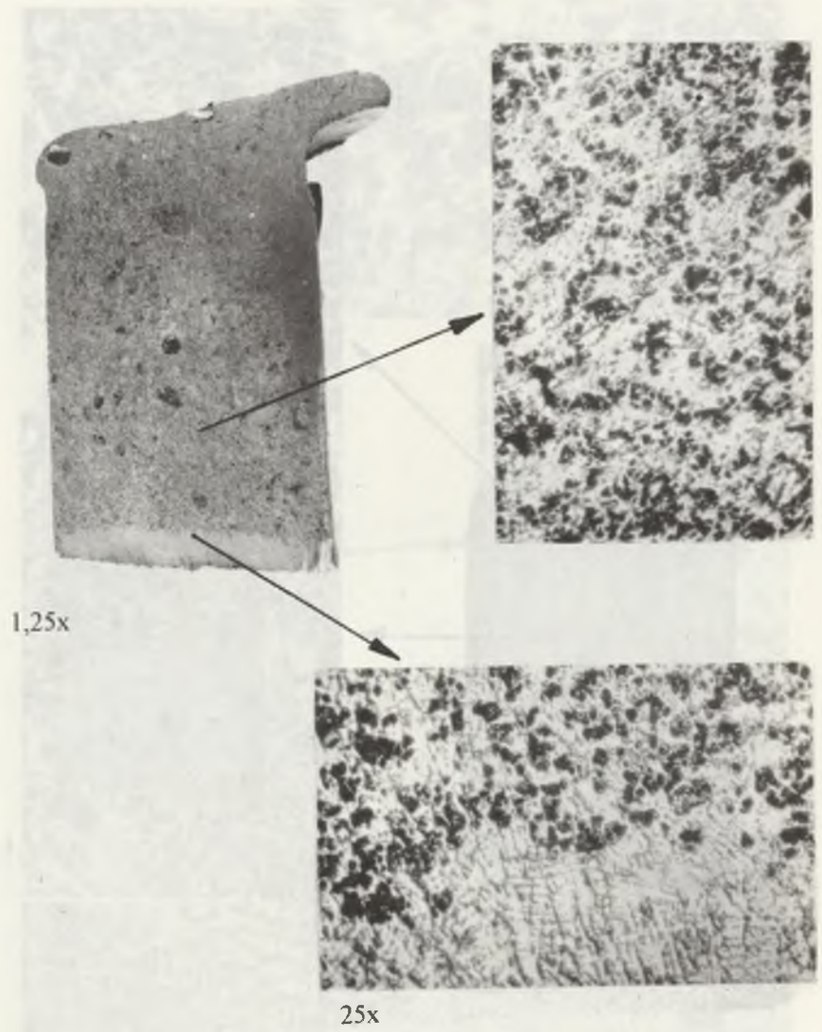
Rys.31c. Rozmieszczenie cząstek ceramicznych we wlewkach kompozytowych: AlSi11Mg + 15% SiC (63 μm)

Fig.31c. Distribution of ceramic particles on the cross section of AlSi11Mg + 15% SiC (63 μm) ingot



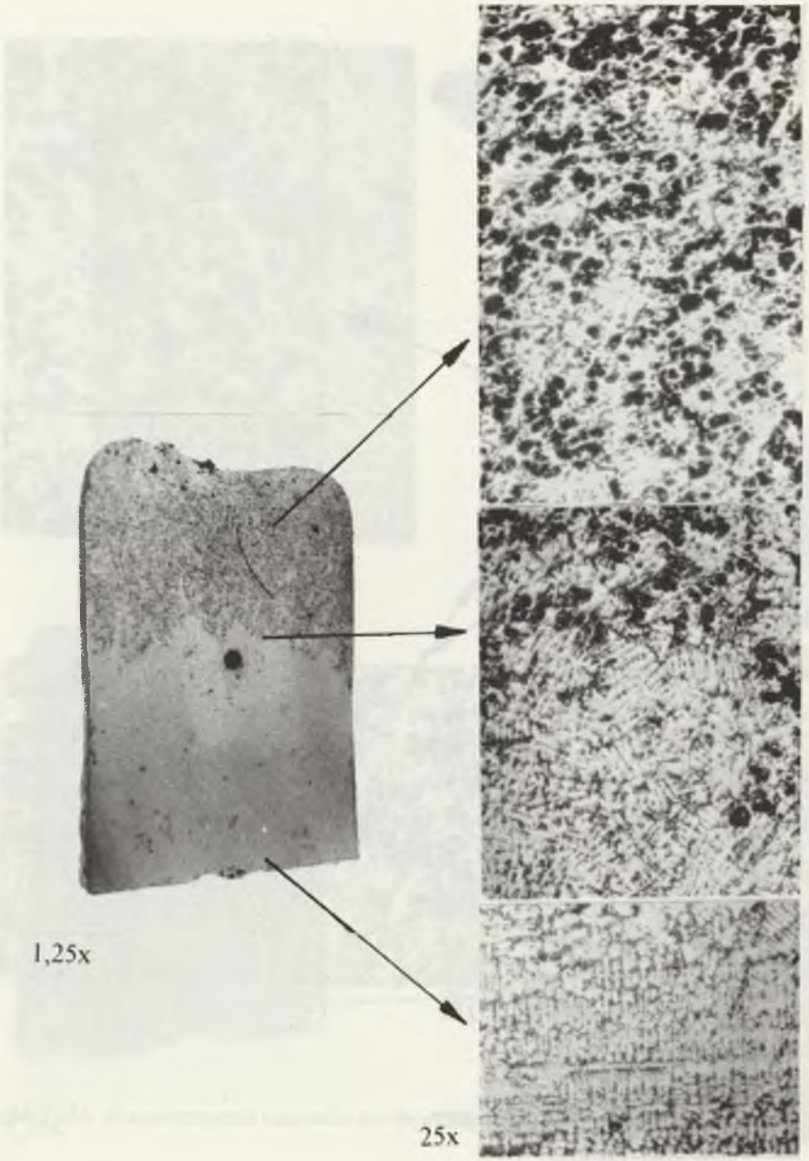
Rys.31d. Rozmieszczenie cząstek ceramicznych we wlewkach kompozytowych: AlSi11Mg + 10% SiC (320 μm)

Fig.31d. Distribution of ceramic particles on the cross section of AlSi11Mg + 10% SiC (320 μm) ingot



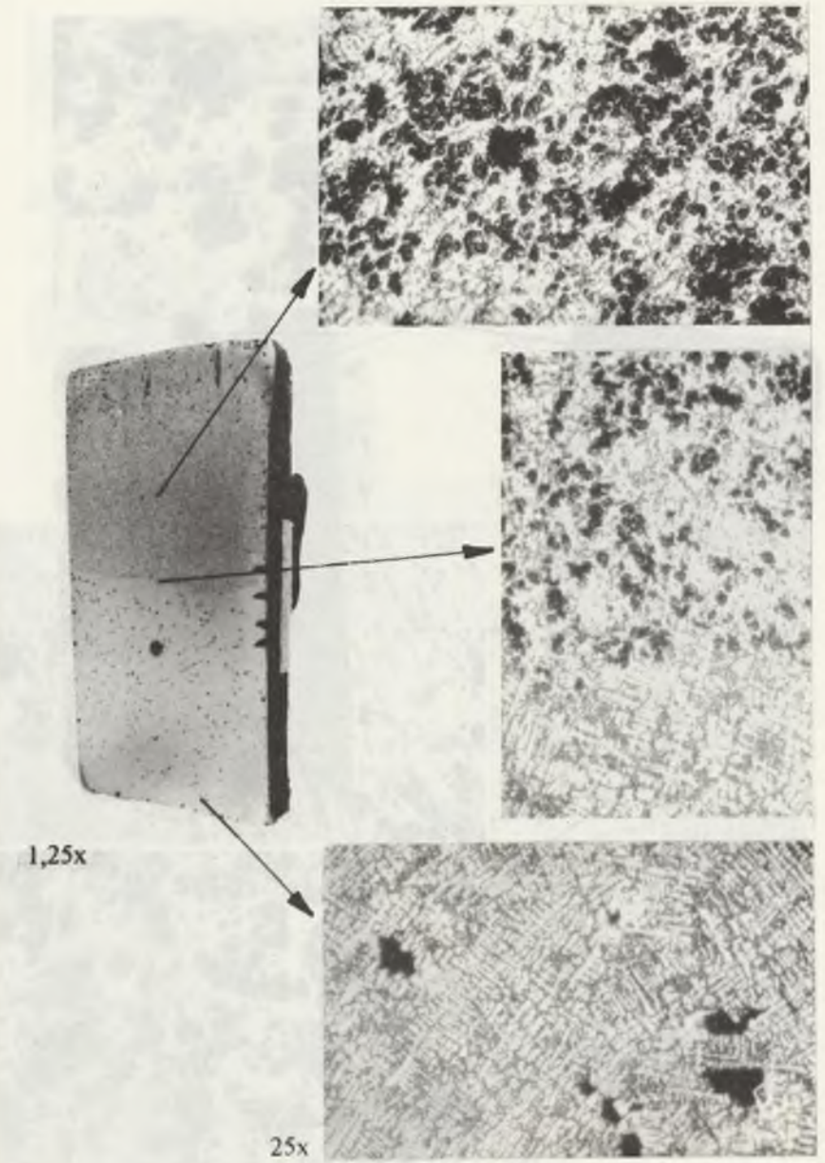
Rys.31e. Rozmieszczenie cząstek ceramicznych we wlewkach kompozytowych: AlSi11Mg+ 10% Al_2O_3 (30 μm)

Fig.31e. Distribution of ceramic particles on the cross section of AlSi11Mg+10% Al_2O_3 (30 μm) ingot



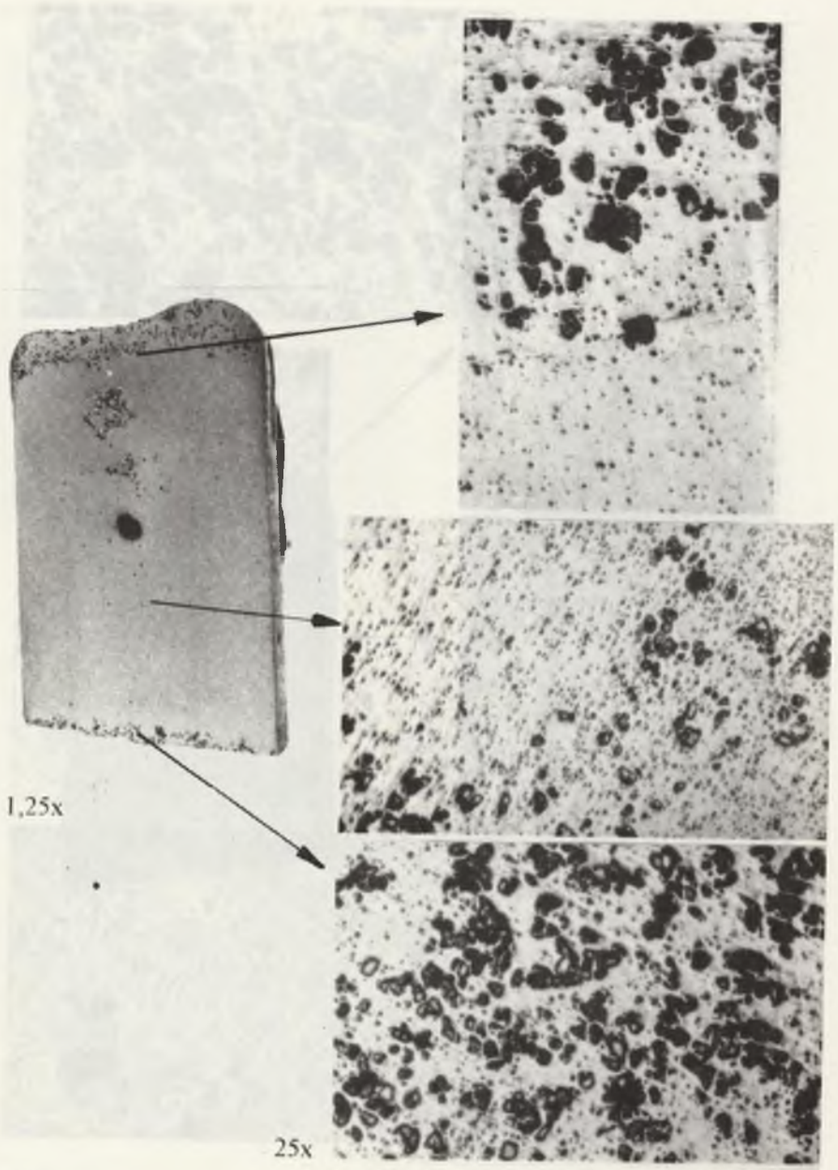
Rys.31f. Rozmieszczenie cząstek ceramicznych we wlewkach kompozytowych: AlSi11Mg + 7,5% SiC (30 μm)

Fig.31f. Distribution of ceramic particles on the cross section of AlSi11Mg +7.5% SiC (30 μm) ingot



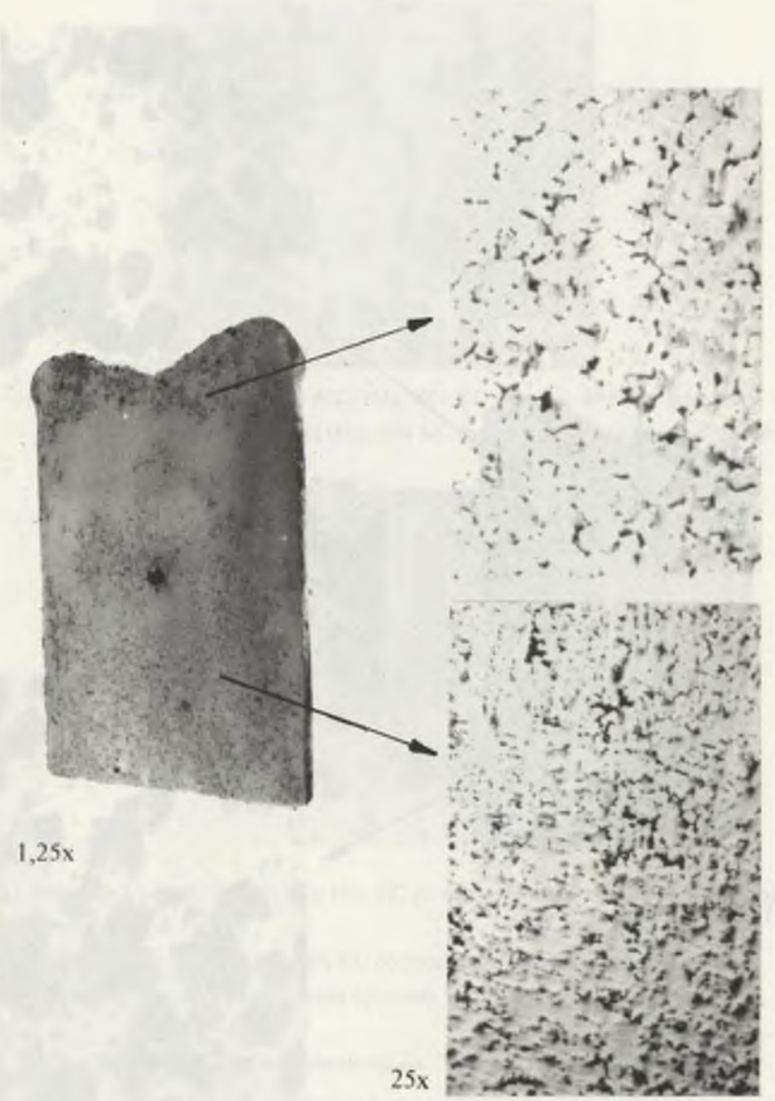
Rys.31g. Rozmieszczenie cząstek ceramicznych we wlewkach kompozytowych: AlSi11Mg + 15% SiC (100 μm)

Fig.31g. Distribution of ceramic particles on the cross section of AlSi11Mg + 15% SiC (100 μm) ingot



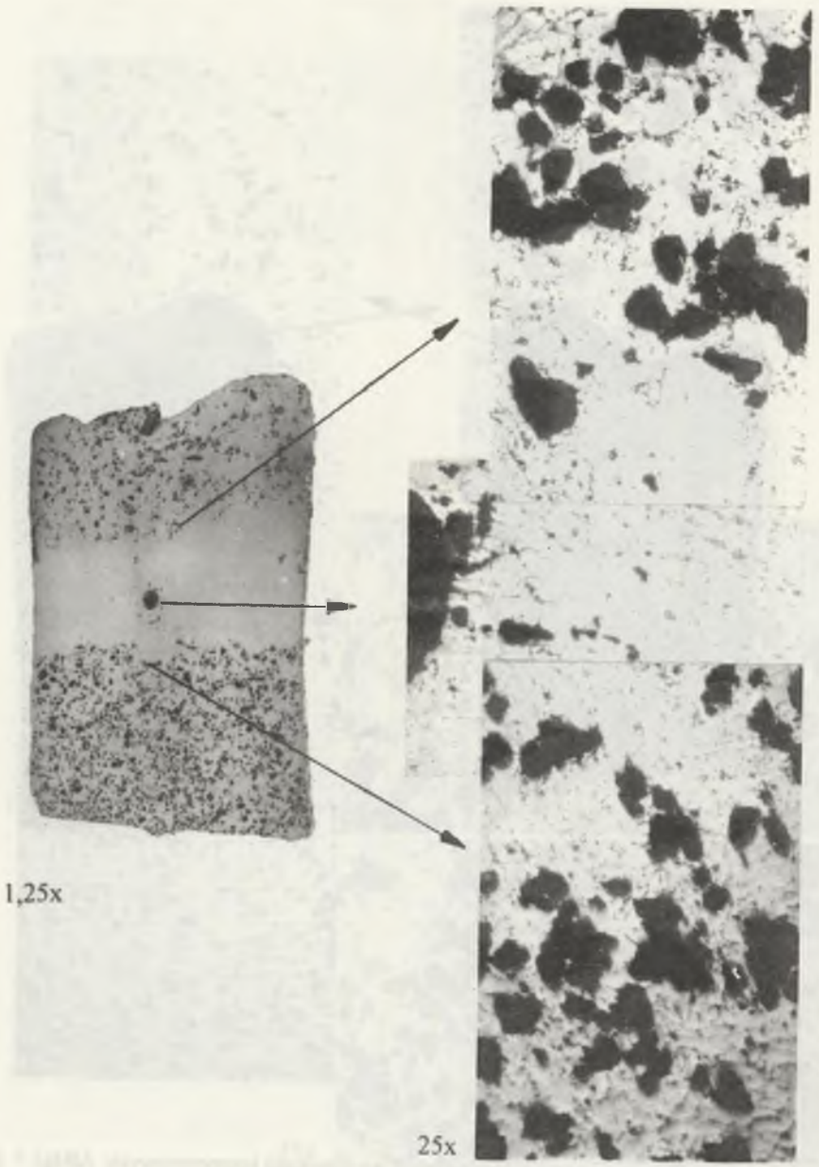
Rys.31h. Rozmieszczenie cząstek ceramicznych we wlewkach kompozytowych: AlMg1 + 7,5% Al_2O_3 (30 μm)

Fig.31h. Distribution of ceramic particles on the cross section of AlMg1+7.5% Al_2O_3 (30 μm) ingot



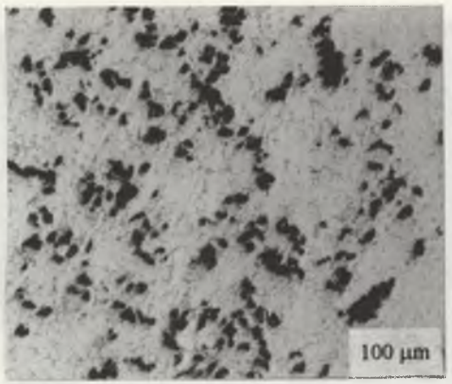
Rys.31i. Rozmieszczenie cząstek ceramicznych we wlewkach kompozytowych: AlMg1 + 10% Al_2O_3 (3 μm - cząstki pochodzące z utlenionego aluminium)

Fig.31i. Distribution of ceramic particles on the cross section of AlMg1+10%Al_2O_3 (3 μm) ingot



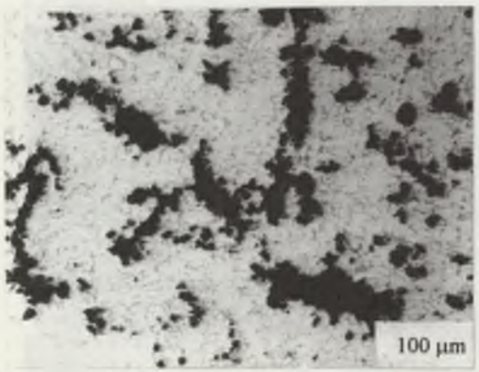
Rys.31j. Rozmieszczenie cząstek ceramicznych we wlewkach kompozytowych: AlMg1+10% TiC (160 μm)

Fig.31j. Distribution of ceramic particles on the cross section of AlMg1+10% TiC (160 μm) ingot



Rys.32. Struktura kompozytu AlSi11Mg-10% SiC odlanego do formy grafitowej

Fig.32. Microstructure of AlSi11Mg-10% SiC composite cast into the graphite mould

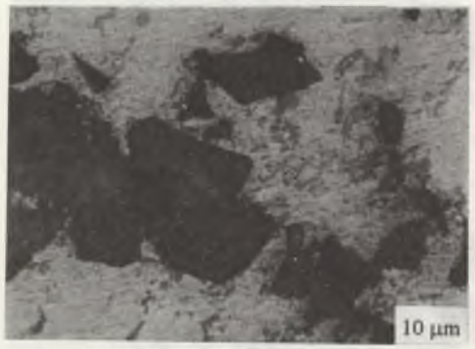


Rys.33. Struktura kompozytu AlSi11Mg-10% SiC po odlaniu do formy grafitowej. Obecność skupisk cząstek i porów

Fig.33. Microstructure of AlSi11Mg-10% SiC composite cast into the graphite mould. Presence of pores and agglomerates (clusters)

4.5.4. Granica rozdziału osnowa-zbrojenie

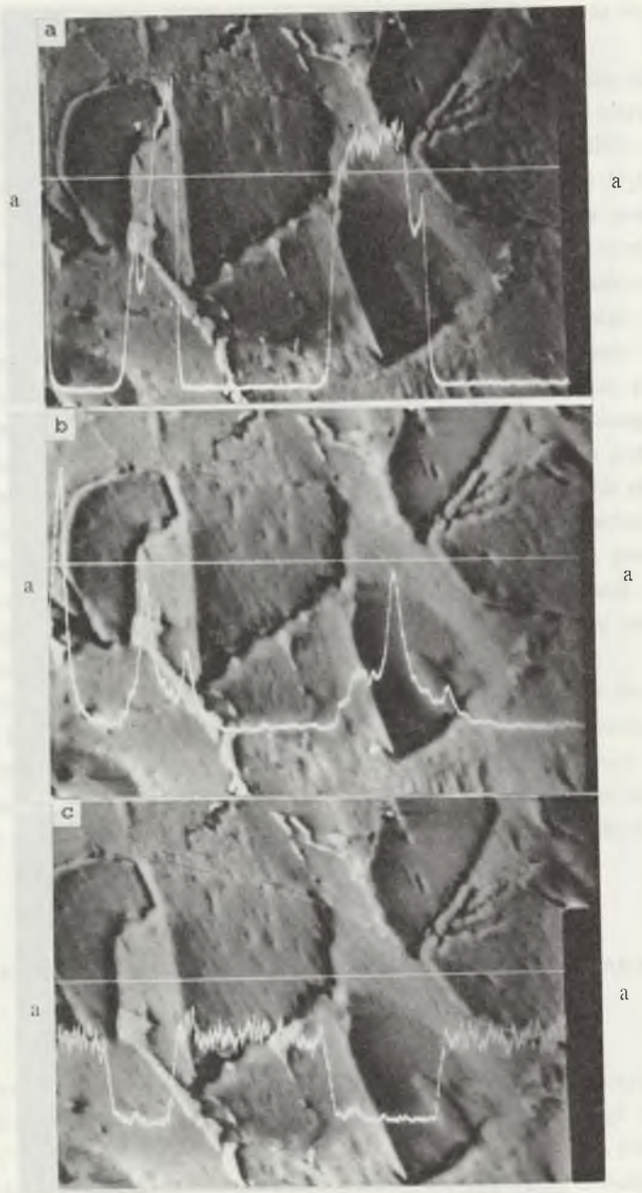
Jak wykazano wcześniej,w strukturze kompozytu po odlaniu występują pory, które są prawdopodobnie wynikiem skurczu odlewniczego i zjawisk zachodzących na froncie krystalizacji (rozdz. 2.4). Pojawiają się one najczęściej w obszarze skupisk cząstek (rys. 33) jako wynik odpychania cząstek przez przemieszczający się front krystalizacji. Po powtórnym odlaniu kompozytu w jego strukturze pory już zasadniczo nie występują, a jeżeli się pojawiają, to ich wielkość odpowiada wielkości cząstek zbrojących. Na granicy rozdziału osnowa-zbrojenie nie obserwuje się w takich kompozytach obecności wad i porów.



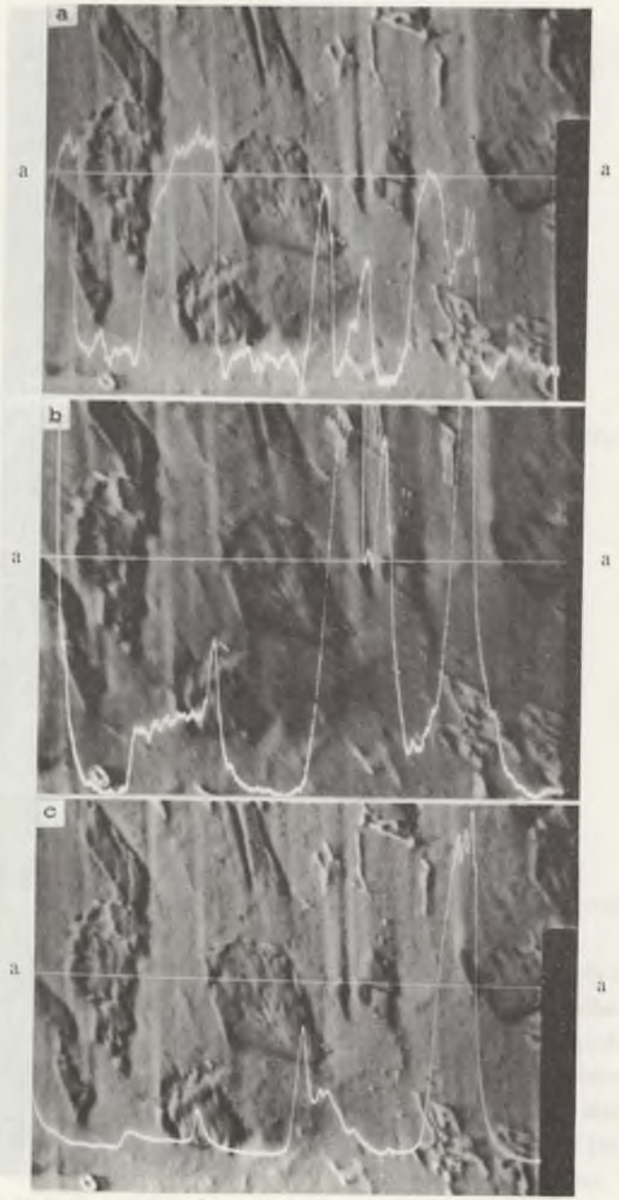
Rys.34. Struktura granicy rozdziału AlSi11Mg - Al_2O_3
Fig.34. Microstructure of the boundary layer (interface) in the AlSi11Mg-Al_2O_3 composite

Rys.35. Struktura granicy rozdziału AlSi11Mg -SiC
Fig.35. Microstructure of the boundary layer (interface) in the AlSi11Mg-SiC composite

Na podstawie obserwacji granicy rozdziału komponentów można stwierdzić, że po odlaniu połączenie między stopem aluminium a ceramiką jest typu adhezyjnego. Nie stwierdzono, nawet przy bardzo dużych powiększeniach (1000x) obecności produktów reakcji chemicznych (rys.34,35). Z punktu widzenia procesu krzepnięcia, jak i oddziaływania między komponentami istotny jest przede wszystkim skład chemiczny stopu w obszarze granicy rozdziału osnowa-cząstka, który według przewidywań teorii zarodkowania [46,55,64] jak i wyników badań [7,35] powinien odbiegać od składu chemicznego osnowy. W badanych kompozytach Al-Al_2O_3 i Al-SiC efekt taki związany jest z faktem adsorbowania magnezu na powierzchni cząstek zbrojących, który następnie wchodzi w reakcję chemiczną typu (9-18). Potwierdzałyby to obliczenia termodynamiczne (rys.18-21) oraz zmiany występujące w przebiegu procesu krzepnięcia, jakie stwierdzono porównując krzywe krzepnięcia dla kompo-



Rys.36. Zmiana stężenia Al(a), Mg(b), Si(c) wzdłuż linii cięcia a-a w kompozycie AlSi11Mg - SiC (600x)
Fig.36. Change of Al(a), Mg(b), Si(c) concentration along a-a line in AlSi11Mg-SiC composite (600x)



Rys.37. Zmiana stężenia Al(a), Mg(b), Si(c) wzdłuż linii cięcia a-a w kompozycie AlSi11Mg - Al_2O_3 (600x)

Fig.37. Change of Al(a), Mg(b), Si(c) concentration along a-a line in AlSi11Mg-Al_2O_3 composite (600x)

zytów z krzywą krzepnięcia osnowy niezbrojonej (rys.28-30). Zmiany te wiążą się między innymi z faktem występowania w kompozytach zarodkowania heterogenicznego.

W celu potwierdzenia przytoczonych wniosków przeprowadzono analizę mikrorentgenowską granicy rozdziału komponentów, analizując rozkład liniowy pierwiastków stopowych wzdłuż granicy osnowa-cząstka (mikroanalizator rtg firmy JEOL JSM-5). Analizowano rozkład aluminium, krzemu i magnezu przy zbrojeniu cząstkami Al_2O_3 i SiC (rys.36 i 37). Stwierdzono istotne różnice w składzie chemicznym granicy rozdziału w stosunku do wnętrza osnowy, objawiające się wzrostem koncentracji magnezu i to niezależnie od typu osnowy jak i cząstek zbrojących. Wzrost koncentracji magnezu na granicy rozdziału występuje zarówno w kompozycie o osnowie ze stopu AlSi11Mg, jak i AlMg1. Podobne zmiany koncentracji magnezu w pobliżu granicy osnowa-cząstka stwierdzono w pracy [35,44,47]. Potwierdza się zatem korzystny wpływ magnezu na tworzenie połączenia aluminium-ceramika, ponieważ obecność tego dodatku prowadzi do bardzo znacznego zmniejszenia kąta zwilżania i utworzenia połączenia chemicznego. Przeprowadzone próby wielokrotnego przetapiania kompozytu (dwu-, trzykrotne) nie powodowały usuwania zbrojenia z osnowy. Stwierdzono jedynie, że cząstki gromadzą się w warstwie przypowierzchniowej, bez wypływania na powierzchnię. Zastosowanie mieszania (200-300 obr./min) powodowało ponowne równomierne rozprowadzenie cząstek w osnowie. Takie zachowanie się stopu kompozytowego świadczy o tym, że kąt zwilżania metal-ceramika wynosi około 90^o, ponieważ (zgodnie z równaniem (78)) cząstki będą wypływały.

Uzyskane odlewy po kilkakrotnym przetopie nie wykazywały różnic w strukturze w porównaniu z kompozytami otrzymanymi po jednokrotnym przetopieniu. Takie zachowanie się kompozytu podczas przetapiania stwierdzono również w pracy [14]. Całkowite usunięcie cząstek zbrojących ze stopu aluminium można uzyskać poprzez rafinację stopu np. sześciochloroetanem. Proces taki może być zatem wykorzystany przy próbach odzysku metalu osnowy.

4.6. KOMPOZYTY O OSNOWIE ZE STOPU ODLEWNICZEGO AK11

4.6.1. Własności wytrzymałościowe

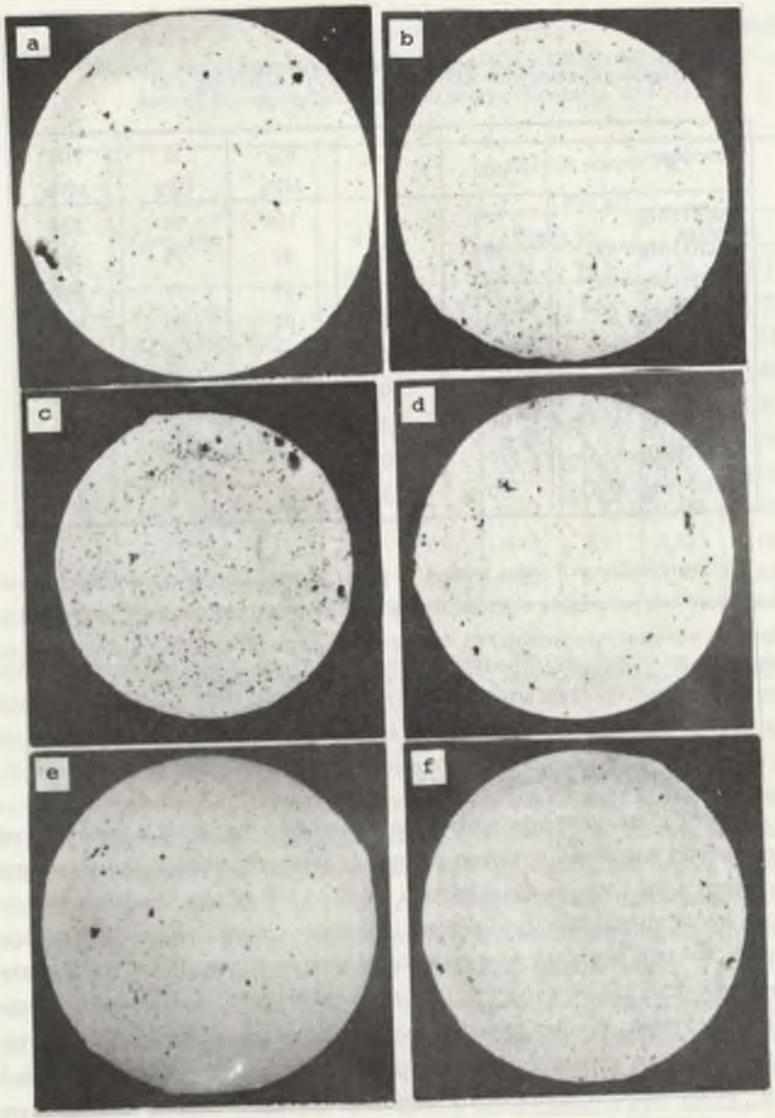
Dla oceny wpływu zbrojenia cząstkami na własności mechaniczne kompozytu wykonano wytopy kompozytów AK11Mg-SiC i AK11Mg-Al_2O_3 według technologii opisanej w rozdziale 4.3, uwzględniając zalecenia wynikające z analizy procesu krzepnięcia (rozdz.4.5.3). Wykonano wlewki o średnicy 50 mm i wysokości 240 mm we wlewnicy grafitowej, oceniono rozmieszczenie cząstek w stopie wlewka, głowie i w części środkowej. Stwierdzono, że stosując cylindryczny kształt wlewnicy o stosunku wysokości do średnicy równym 5, uzyskuje się strukturę równomiernie rozmieszczonych cząstek w badanych częściach wlewka. Ponadto

stwierdzono, że niezależnie od typu cząstek i ich wielkości wszystkie wlewki wykazywały obecność porów. Przeprowadzona ocena porowatości wg BN-67/0804-03 wykazała, że w badanych częściach wlewków pory miały średnicę co najmniej 0,5 mm, co odpowiada wzorcowi porowatości nr 5. Przykładowe makrostruktury kompozytów, odlanych do wlewnicy grafitowej, pokazano na rysunku 38. Tak duże pory stanowią wady materiałowe, które w znaczny sposób wpływają na obniżenie własności kompozytów. W celu ich wyeliminowania wszystkie wlewki poddano powtórnemu przetopieniu i ponownym badaniom porowatości. Stwierdzono bardzo znaczne zmniejszenie porów (największe pory miały średnicę 0,1 mm). W pięciopunktowej skali porowatości odpowiadały wzorcowi nr 1.

Badania własności wytrzymałościowych wytypowanej grupy kompozytów wykonano na próbkach wytoczonych z prętów o średnicy 16 mm. Pręty uzyskano z wlewków po ich przetopieniu i odlaniu do formy grafitowej podgrzanej do temperatury 250^{o}C. Dla każdej partii prętów wykonano badania metalograficzne rozkładu cząstek w osnowie. Ocenę wytrzymałości na rozciąganie dokonano tylko dla tych próbek, w których rozmieszczenie cząstek było równomierne (rys.32). Własności wytrzymałościowe oceniano dla próbek o średnicy 8 mm i długości bazy pomiarowej 50 mm, wytoczonych z prętów o średnicy 16 mm. Wykonano pomiar wytrzymałości na rozciąganie, określono moduł sprężystości i twardość HB. Wartości średnie z uzyskanych pomiarów zestawiono w tablicy 9.

W czasie obróbki skrawaniem stwierdzono bardzo dużą odporność kompozytów na ścieranie. Ostrza noży ulegały bardzo szybkiemu zużyciu, a na powierzchni wytoczonych próbek nie stwierdzono wyrywania cząstek (ostrza noży z węglików spiekanych ulegały stępieniu po wykonaniu jednej próbki).

Jak wykazały badania, wprowadzenie do stopu odlewniczego AlSi11Mg twardych cząstek ceramicznych typu SiC lub Al_2O_3 o wielkości od 30-320 μm, w ilości do 15% powoduje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie. Przedstawiony na rysunku 5 wykres wytrzymałości teoretycznej (wg równania (27) i (30)) z naniesionymi wynikami pomiarów wytrzymałości badanych kompozytów, jak i danych literaturowych [22], pokazuje dobrą zgodność opisu teoretycznego z wynikami eksperymentalnymi. Najmniejszy spadek wytrzymałości stwierdzono dla kompozytów zbrojonych cząstkami dużymi (320 μm). Wzrost udziału obj. cząstek dużych powoduje znacznie mniejsze obniżenie wytrzymałości na rozciąganie aniżeli ma to miejsce w przypadku cząstek małych. Świadczy to o wpływie na wytrzymałość kompozytu nie tylko udziału cząstek w osnowie, ale również ich wielkości. Można zatem przypuszczać, że podobnie jak w przypadku lejności na wytrzymałość kompozytu może wpływać wielkość powierzchni rozdziału osnowa-zbrojenie. Podobny wpływ wielkości cząstek i ich udziału w osnowie stwierdzono w przypadku modułu sprężystości i twardości, przy czym twardość kompozytów jest znacznie wyższa od twardości osnowy. W tablicy 9 nie podano wartości odkształcenia całkowitego, gdyż wartość jej, niezależnie od typu kompozytu, była zawsze poniżej 1%, a zniszczenie kompozytów następowało zawsze w zakresie sprężystym.



Rys.38. Struktura wlewków kompozytowych o osnowie stopu AlSi11Mg (zgłady poprzeczne) po odlaniu do wlewnicy grafitowej zbrojonych cząstkami SiC(10%) o wielkości cząstek: (a)-63 μm, (b)-100 μm, (c)- 320 μm, i cząstkami Al_2O_3(30μm) o udziale wagowym: (d)-7,5%,(e)-10%, (f)-15% (nietrawione), pow.1,0x

Fig.38. Microstructure of AlSi11Mg-SiC(10%) composite ingots; a)- 63 μm,(b)-100 μm, (c)- 320 μm and AlSi11Mg- Al_2O_3(30μm) d)-7.5%,(e)-10%, (f)-15% cast into graphite mould, 1.0 x

Tablica 9

Własności kompozytów AlSi11Mg - Al_2O_3 i AlSi11Mg - SiC

Kompozyt	d µm	V_p %	R_m MPa	E GPa	HB MPa
AlSi11Mg	-	-	180	76	520
AlSi11Mg - SiC	30	10	82	79	700
AlSi11Mg - SiC	63	10	98	76	810
AlSi11Mg - SiC	63	15	97	80	820
AlSi11Mg - SiC	100	10	96	78	720
AlSi11Mg - SiC	320	10	162	80	680
AlSi11Mg -Al_2O_3	30	7,5	122	80	620
AlSi11Mg -Al_2O_3	30	10	101	81	670
AlSi11Mg -Al_2O_3	30	15	86	86	740

Z przeprowadzonych badań wynika, że przy zbrojeniu stopów odlewniczych cząstkami ceramicznymi, których udziały objętościowe ze względów technologicznych są niewielkie, nie uzyskuje się wzrostu wytrzymałości na rozciąganie kompozytu, a wzrost modułu sprężystości uzależniony jest od rodzaju cząstek zbrojących oraz ich ilości i wielkości.

4.6.2. Odporność na zużycie ścierne

Zużycie ścierne kompozytów określono na próbkach wyciętych z prętów o średnicy 16 mm. Badania ścieralności wykonano wg metody Schoppera stosując jako przeciwpróbkę papier ścierny nr 46 i 60 oraz drogę ścierania od 40 do 200 m, przy obciążeniu od 5-10 N. Wartości średnie zużycia ściernego, mierzone jako ubytek objętości próbki, przedstawiono w tablicy 10. Wskazują one na to, że zużycie ścierne kompozytu pozostaje w ścisłej zależności zarówno od rodzaju cząstek zbrojących, jak i ich wielkości i ilości. Wpływ materiału zbrojenia na ścieralność kompozytu wiąże się przede wszystkim z twardością cząstek oraz wytrzymałością połączenia ich z osnową. Porównując ścieralność obu rodzajów kompozytów dla Vp= 10%, d = 30 µm widać, że cząstki Al_2O_3 korzystniej wpływają na obniżenie zużycia ściernego aniżeli cząstki SiC. Efekt ten może być związany z wyższą wytrzymałością połączenia cząstek Al_2O_3 z osnową w wyniku tworzenia się w procesie technologicznym warstw przejściowych typu Al_2O_3 MgO.

Analizując wpływ wielkości cząstek zbrojących na ścieralność kompozytu można stwierdzić, że odporność na ścieranie rośnie wraz ze wzrostem wielkości cząstek zbrojących. Wpływ cząstek małych (30 µm) na obniżenie zużycia ściernego jest znikomy. Wprowadzenie natomiast do osnowy cząstek dużych (320 µm), przy zachowaniu takiego samego udziału

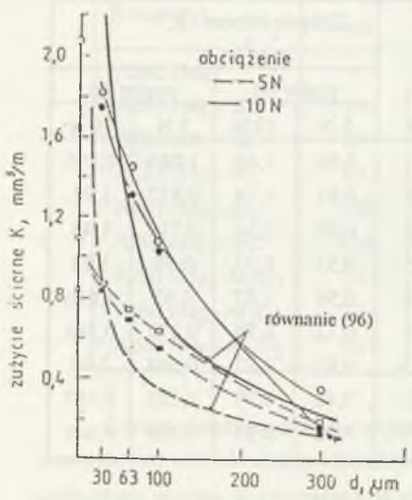
Tablica 10

Zużycie ścierne kompozytów AlSi11Mg-Al_2O_3 i AlMg1-SiC mierzone metodą Schoppera na drodze 200 m przy obciążeniu 5N i 10N

	Kompozyt	d µm	V_p %	Zużycie ścierne K, mm^3/m			
				papier 60		papier 46	
				5 N	10 N	5 N	10 N
1	AlSi11Mg	-	-	0,86	1,64	1,085	2,195
2	AlSi11Mg - SiC	30	10	0,83	1,74	0,857	1,91
3	AlSi11Mg - SiC	63	10	0,69	1,31	0,719	1,46
4	AlSi11Mg - SiC	63	15	0,53	0,97	0,70	1,23
5	AlSi11Mg - SiC	100	10	0,56	1,07	0,63	1,016
6	AlSi11Mg - SiC	320	10	0,12	0,16	0,173	0,348
7	AlSi11Mg -Al_2O_3	30	7,5	0,62	1,27	0,648	1,47
8	AlSi11Mg -Al_2O_3	30	10	0,48	0,97	0,525	1,167
9	AlSi11Mg -Al_2O_3	30	15	0,32	0,87	0,374	0,849

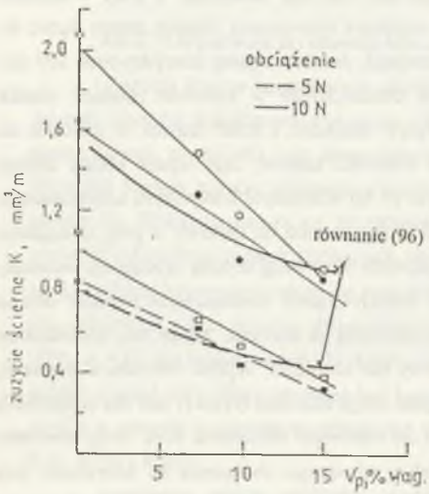
objętościowego jak w przypadku cząstek małych, bardzo istotnie wpływa na obniżenie zużycia ściernego. Otóż przy obciążeniach małych (5 N) kompozyt zbrojony cząstkami dużymi wykazuje siedmiokrotnie niższą ścieralność niż jego osnowa bez zbrojenia, a przy większym obciążeniu (10 N) występuje nawet 10-krotne obniżenie ścieralności. Należy zatem dążyć do stosowania cząstek ceramicznych o większej granulacji, przekraczającej zdecydowanie 100 µm (rys. 39). Wzrost udziału wagowego cząstek ceramicznych w osnowie również obniża ścieralność kompozytu (rys.40). Porównując wpływ wielkości i ilości cząstek w osnowie na ścieralność można stwierdzić, że zwiększenie wielkości cząstek daje lepsze efekty aniżeli zwiększenie ich udziału. Przy obciążeniach małych (5 N) ścieralność kompozytu zawierającego 15% cząstek zbrojących obniża się o około 100 % w stosunku do osnowy, a przy obciążeniu większym (10 N) tylko o około 60%. Z poczynionych obserwacji można wyciągnąć wniosek, że wprowadzając do osnowy dostateczną ilość dużych cząstek ceramicznych uzyskać można kompozyt charakteryzujący się bardzo dobrą odpornością na ścieranie. Może ona wielokrotnie przewyższać odporność na ścieranie samej osnowy bez zbrojenia. Wpływ warunków pomiaru, takich jak wielkość obciążenia (rys.41) czy długość drogi ścierania (rys.42) jest dla wszystkich badanych grup kompozytów podobny, tj. wraz ze wzrostem obciążenia oraz drogi ścierania ścieralność rośnie według funkcji liniowej. Wpływ rosnącego obciążenia na ścieralność jest najsłabszy w grupie kompozytów zbrojonych dużymi cząstkami (320 µm). Przy zwiększeniu obciążenia od 5 N do 10 N zużycie ścierne tego kompozytu wzrasta o około 0,04 mm^3/m (tj. o około 30%). W kompozytach zbrojonych mniejszymi cząstkami zmiany te utrzymują się na

wyższym poziomie, zbliżonym do poziomu osnowy niezbrojonej i wynoszą około 100%. Efekt ten w pewnym niewielkim zakresie może zakłócić granulacja cząstek ściernych przeciwpróbki (papier ścierny).



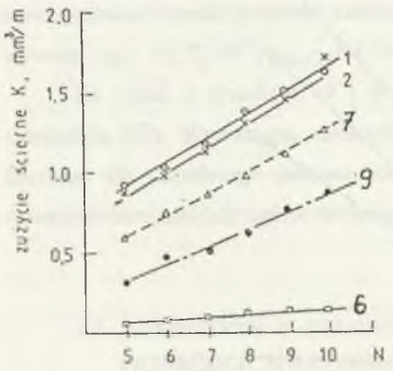
Rys.39. Wpływ wielkości cząstek SiC na zużycie ścierne kompozytu AlSi11Mg-10% SiC, mierzone metodą Schoppera na papierze ściernym nr 60 (punkty zaciemnione) i nr 46 (punkty jasne)

Fig.39. An influence of SiC particle size on the abrasive wear of AlSi11Mg-10% SiC composite obtained by Schopper method on sand papier 60 (dark points) and 46 (light points)



Rys.40. Wpływ udziału wagowego cząstek Al_2O_3 o wielkości 30 µm na zużycie ścierne kompozytu AlSi11Mg-Al_2O_3, mierzone metodą Schoppera na papierze ściernym nr 60 (punkty ciemne) i nr 46 (punkty jasne)

Fig.40. An influence of weigth fraction of Al_2O_3 particles of 30 µm size on the abrasive wear of AlSi11Mg-Al_2O_3 composites obtained by Schopper method on the sand papier 60 (dark points) and 46 (ligth points)



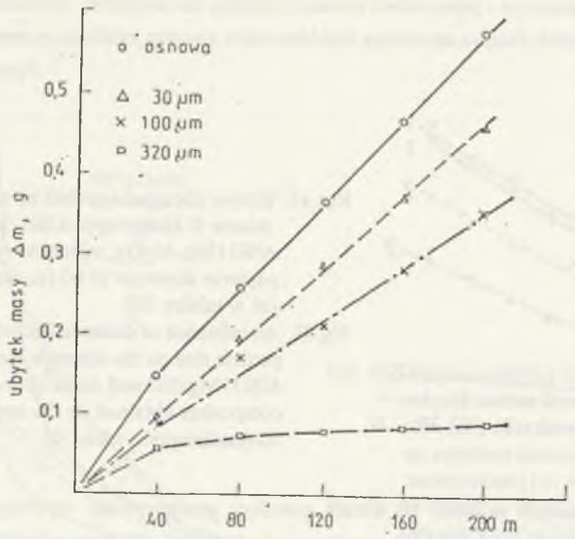
Rys.41. Wpływ obciążenia próbki na zużycie ścierne K kompozytu AlSi11Mg-SiC i AlSi11Mg-Al_2O_3, mierzone na papierze ściernym nr 60 (oznaczenia jak w tablicy 10)

Fig.41. An influence of distance friction and particle size on the abrasive wear of AlSi11Mg-SiC and AlSi11Mg-Al_2O_3 composites obtained on the sand papier 60 (marking: see table 10)

Jak widać z danych w tabeli 10 wzrost granulacji przeciwpróbki wywołuje wzrost zużycia ściernego przede wszystkim dla osnowy bez zbrojenia. W kompozytach różnice między wielkościami zużycia ściernego przy zastosowaniu papieru ściernego 60 i 46 nie przekraczają 10 %. Zużycie ścierne kompozytów występujące przy użyciu papieru ściernego jako przeciwpróbki zachodzi w wyniku mikroskrawania. Obecność w warstwie powierzchniowej cząstek ceramicznych w różny sposób wpływa na wartość tego zużycia. W przypadku cząstek dużych (powyżej 100 µm) w pierwszym okresie ścierania (do około 40 m) zachodzi mikroskrawanie osnowy aż do chwili bezpośredniego kontaktu twardych cząstek z powierzchnią papieru. Wówczas zużycie ścierne kompozytu bardzo mocno spada (rys.42). W przypadku małych cząstek (30 µm) zużycie ścierne jest znacznie większe zarówno w pierwszym okresie ścierania, jak i następnym, ponieważ obok mikroskrawania osnowy zachodzi kruszenie i wyrywanie cząstek zbrojących.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że ubytek masy próbki Δm wywołany ścieraniem jest proporcjonalny do obciążenia P, czasu ścierania t, drogi tarcia l, udziału powierzchniowego osnowy jako materiału mniej odpornego na ścieranie A_o, natomiast odwrotnie proporcjonalny do średnicy cząstek d. Ogólne równanie określające wpływ tych parametrów na zużycie ścierne kompozytu zapisać można zatem w postaci:

$$\Delta m = c \cdot \frac{p^a \cdot t^b}{d^e} \cdot A_o \qquad (94)$$



Rys.42. Wpływ drogi tarcia i wielkości cząstek na ścieralność kompozytu AlSi11Mg - SiC pod obciążeniem 5 N, mierzone na papierze ściernym nr 46

Fig.42. An influence of friction distance and particle size on the abrasive wear of AlSi11Mg - SiC composites obtained on the sand papier 46; load 5N

Wykorzystując analizę wymiarową ustalono, że zależność (94) przyjmuje postać:

$$\Delta m = c \cdot \frac{p \cdot t^2}{d} \cdot A_o \qquad (95)$$

Ponieważ zużycie ścierne wyrażane jest często jako ubytek objętości próbki na jednostkę drogi tarcia dla określonej powierzchni ścierania, równanie (95) przekształcić można do postaci:

$$K = \frac{\Delta m}{\gamma_k \cdot l} = c \cdot \frac{p \cdot t^2}{\gamma_k \cdot d \cdot l} \cdot A_o \qquad (96)$$

lub:

$$K = c \cdot \frac{p \cdot l}{\gamma_k \cdot v \cdot d} \cdot A_o \qquad (97)$$

Uwzględniając następujące wartości z próby ścierania wg Schoppera: P=10 N, l=200 m, v=0,01 m/s, wyznaczono stałą c dla kompozytów AlSi11Mg-SiC i AlSi11Mg-Al_2O_3 i aproksymowano wyniki pomiarów zależnością (98). Wyznaczone wartości współczynnika c wynoszą: $c_{SiC} = 2{,}77\ 10^{-14}$, $c_{Al_2O_3} = 5{,}76\ 10^{-18}$.

Jak widać z rysunków 39 i 40 istnieje dobra zgodność wyników pomiarów z zależnością (97). Wyznaczona zależność daje zatem możliwość przewidywania zużycia ściernego dla określonego zestawu komponentów. Wartość współczynnika c wskazuje również na korzystniejszy wpływ zbrojenia cząstkami Al_2O_3 aniżeli SiC.

4.7. KOMPOZYTY O OSNOWIE ZE STOPU AlMg1 PODDANE PRZERÓBCE PLASTYCZNEJ

Materiały kompozytowe w układzie stop AlMg1-cząstki ceramiczne, odlane w postaci prętów o średnicy 16 mm, według technologii opisanej w pkt.4.4, mają własności zbliżone do kompozytów na osnowie stopu odlewniczego AlSi11Mg. Wykazują niższe własności wytrzymałościowe od osnowy i całkowity brak odkształcenia plastycznego (tablica 11).

Otrzymane wlewki kompozytowe AlMg1-cząstki Al_2O_3 o udziale cząstek zbrojących 5, 10 i 15% wagowo, o średniej wielkości 30 μm oraz AlMg1-cząstki $\gamma'Al_2O_3$ o udziale cząstek 5, 6,5 i 8% wagowo i wielkości 2-3 μm i AlMg1-10%SiC wagowo o wielkości 30 μm poddano procesowi przeróbki plastycznej.

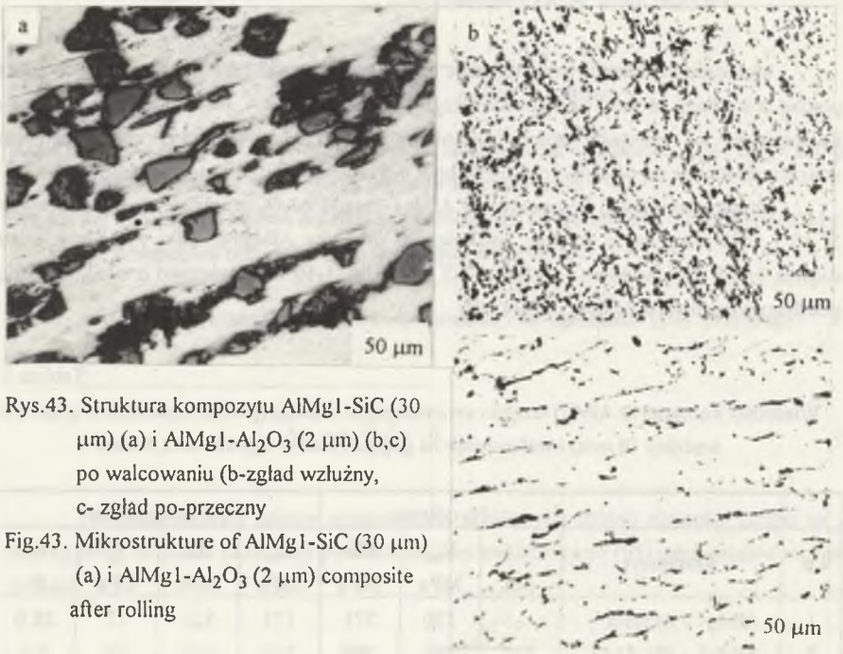
Tablica 11

Własności kompozytu AlMg1-cząstki ceramiczne po odlaniu (próbki wykonane z prętów o średnicy 16 mm) i walcowaniu na gorąco (blacha o grubości 2,5 mm)

		Po odlaniu			Po walcowaniu			
Lp.	Kompozyt	d μm	R_m MPa	HB MPa	R_m MPa	HB MPa	E GPa	A_5 %
1	AlMg1 - osnowa	-	120	371	171	520	73	28,0
2	AlMg1 - 5% Al_2O_3	2÷3	108	386	212	635	76	7,0
3	AlMg1 - 15% Al_2O_3	30	110	374	169	855	74	2,6
4	AlMg1 - 10% SiC	30	106	343	196	850	74	2,8

Odlane wlewki walcowano na walcarce duo ϕ 300 mm z temperatury 450°C, uzyskując blachę o grubości 2,5 mm. Gniot sumaryczny wynosił 70%. Ocenę właściwości mechanicznych kompozytów prowadzono w temperaturze 20°C na próbkach wyciętych z blachy wzdłuż

kierunku walcowania. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 12. Wytrzymałość na rozciąganie wszystkich badanych kompozytów po odlaniu była bardzo mała i nie przekraczała odpowiednio 110 MPa i 390 HB (tablica 11). Odkształcenie całkowite utrzymywało się na poziomie 2-3%. Niski poziom właściwości mechanicznych odlanych kompozytów wynika z ich dużej porowatości, która w skali pięciopunktowej wg BN-67/0804-03 osiąga wartość 4-5. Dopiero proces przeróbki plastycznej tych kompozytów powoduje usunięcie porowatości i uporządkowanie zbrojenia poprzez jego ukierunkowanie (pasmowe ułożenie cząstek, rys.43). Obok uprządkowania walcowanie powoduje również rozdrobnienie cząstek Al_2O_3, tak że ich wielkość jest porównywalna z małymi cząstkami. Zjawisko rozdrobnienia nie zachodzi przy zbrojeniu stopu AlMg1 cząstkami SiC. Można zatem przypuszczać, że cząstki SiC są bardziej wytrzymałe na działanie naprężeń ściskających aniżeli cząstki Al_2O_3. Wpływ zbrojenia cząstkami ceramicznymi stopu AlMg1 na jego właściwości po walcowaniu przedstawiono na rysunku 44.



Rys.43. Struktura kompozytu AlMg1-SiC (30 μm) (a) i AlMg1-Al_2O_3 (2 μm) (b,c) po walcowaniu (b-zgład wzłużny, c- zgład po-przeczny

Fig.43. Mikrostrukture of AlMg1-SiC (30 μm) (a) i AlMg1-Al_2O_3 (2 μm) composite after rolling

Przedstawione w tabeli 11 wyniki pomiarów, jak również ilustracja graficzna wpływu udziału zbrojenia na właściwości mechaniczne wskazują, że w badanych grupach kompozytów występuje maksimum właściwości (σ_k , σ_{ck}) przy V_p = 5-6,5%. Dalsze zwiększenie udziału cząstek w osnowie powoduje obniżenie wytrzymałości i granicy plastyczności (rys.44 a,b). Właściwości te dla kompozytów charakteryzujących się udziałem cząstek V_p = 5-6,5% są w stosunku do właściwości mechanicznych osnowy w obu przypadkach o 50 % wyższe.

Tablica 12

Właściwości kompozytów AlMg1-Al_2O_3 po walcowaniu na gorąco

(temp. początku walcowania 450°C, blacha o grubości 2,5 mm)

Lp.	Kompozyt	d mm	HB MPa	R_m MPa	$R_{0.2}$ MPa	A_{50} %
1	AlMg1 - osnowa	-	520	171	145	28
2	AlMg1 +5% Al_2O_3	2 ÷3	635	212	180	7,0
3	AlMg1+6,5% Al_2O_3	2 ÷3	710	273	242	5,0
4	AlMg1+8% Al_2O_3	2 ÷3	741	171	150	5,0
5	AlMg1+5% Al_2O_3	30	695	255	214	2,8
6	AlMg1+10% Al_2O_3	30	795	209	181	2,6
7	AlMg1+15% Al_2O_3	30	855	169	155	2,6
8	SAP1	1	500	300	210	10
9	AlMg1 - 10%SiC	30	850	196	183	2,8

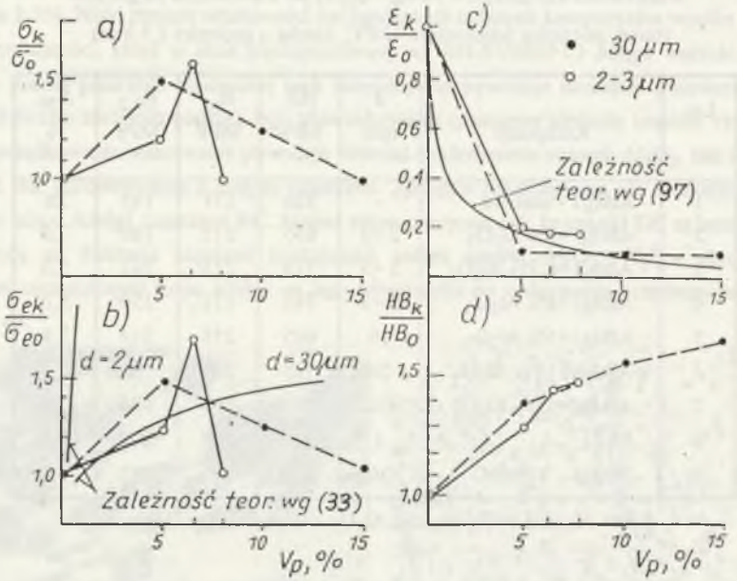
SAP1 zawiera 6÷9% cząstek Al_2O_3 o wielkości poniżej 1μm

Zamieszczone na rysunku 44 krzywe teoretyczne zmian granicy plastyczności kompozytów σ_{ck} w funkcji udziału zbrojenia, wg zależności (33), odbiegają znacznie od wyników pomiarów, zwłaszcza w przypadku cząstek małych. Przewidują jednak charakter zmian granicy plastyczności kompozytów w funkcji udziału cząstek. Do obliczeń przyjęto G_o =50 GPa i G_p = 160 GPa.

Wprowadzenie cząstek Al_2O_3 do plastycznej osnowy AlMg1 wywołuje bardzo znaczny spadek odkształcenia, który dla V_p=5% spada do poziomu 10÷20% odkształcenia osnowy. Dalszy wzrost udziału cząstek w osnowie powyżej 5% nie wywołuje już spadku odkształcenia. Utrzymuje się ono na poziomie 5% w przypadku cząstek małych i 2,5% w przypadku cząstek dużych (rys.44b). Taki przebieg zmian odkształcenia sugeruje, że jego wartość jest proporcjonalna do udziału powierzchniowego osnowy na przekroju próbki. Zakładając, że cząstki są nieodkształcalne, odkształcenie do zniszczenia kompozytu zbrojonego cząstkami, wywoływane rozciąganiem, jest zatem również funkcją udziału objętościowego zbrojenia. W przypadku rozciągania średnie odkształcenie całkowite oszacować można z zależności empirycznej [22]:

$$\frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_o} = \left[1 - \sqrt[3]{\alpha \cdot V_p}\right]^3, \qquad (98)$$

gdzie: α - współczynnik rozmieszczenia cząstek w osnowie. Dla modelowego sześciennego rozkładu można przyjąć α = 1,24.

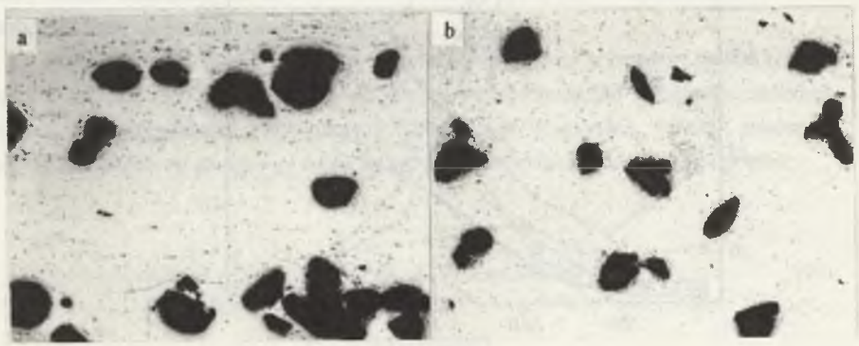


Rys.44. Wpływ udziału cząstek ceramicznych na własności kompozytu AlMg1-Al_2O_3 po walcowaniu (blacha o grubości 2,5 mm); a- wytrzymałość na rozciąganie, b- granica plastyczności, c- odkształcenie całkowite, d- twardość HB, wyznaczone jako stosunek właściwości kompozytu do właściwości osnowy

Fig.44. An influence of vol. fraction of particles in composites AlMg1-Al_2O_3 (sheet 2.5 mm) on; a- tensile strength, b- yield stress, c- elongation, d- hardness

Jak pokazano na rysunku 44c, oszacowanie odkształcenia całkowitego kompozytu wg zależności (98) jest możliwe do przyjęcia. Twardość kompozytów (rys.44d) wzrasta ze zwiększeniem w nich udziału objętościowego cząstek. Wzrost HB jest podobnego rzędu jak w przypadku wytrzymaości na rozciąganie σ_k i granicy plastyczności σ_{ck}, czyli o około 50%. Wszystkie analizowane wielkości świadczą o umacniającym wpływie cząstek na właściwości stopu AlMg1. Uwzględniając analizowane właściwości kompozytów AlMg1-Al_2O_3, stosowanie zbrojenia w postaci cząstek ceramicznych powyżej 5-6% udziału wagowego nie daje oczekiwanych efektów,stosowanie zatem większych udziałów zbrojenia w osnowie korzystne może być jedynie z punktu widzenia innych właściwości, np. twardości lub odporności na ścieranie. Zachodzi zatem pytanie, czy istnieje możliwość uzyskania kompozytu Al-cząstki ceramiczne o wysokich własnościach wytrzymałościowych. Jedną z przyczyn obniżania się

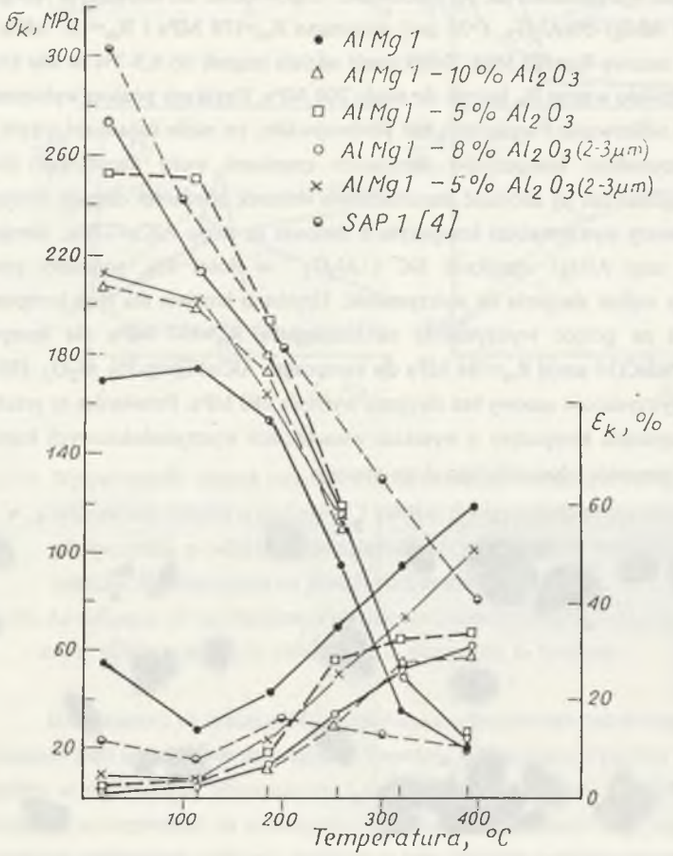
wytrzymałości kompozytu przy wzroście udziału cząstek Al_2O_3 może być pękanie cząstek podczas walcowania z dużym gniotem. Ten niekorzystny wpływ wyeliminowano stosując wyciskanie kompozytu na gorąco (temperatura początku wyciskania 500°C). Z wlewka o średnicy 40 mm wyciskano pręty o średnicy 10 mm stosując prędkość wyciskania 50 mm/min. W przypadku tej technologii nie stwierdzono pękania cząstek, ale jedynie pasmowe ich ułożenie zgodne z kierunkiem wyciskania (rys. 45). Wykonane pomiary wytrzymałości na rozciąganie dla kompozytów AlMg1-5%SiC(30 μm) i AlMg1-5%Al_2O_3 (>30 μm) wykazały podobny poziom wytrzymałości jak po walcowaniu. Odpowiednio dla kompozytu AlMg1-5% SiC (30 μm) i AlMg1-5%Al_2O_3 (>30 μm) otrzymano R_m=178 MPa i R_m=187 MPa, przy wytrzymałości osnowy R_m=120 MPa. Zwiększenie udziału cząstek do 6,5-7% w obu kompozytach spowodowało wzrost R_m jedynie do około 200 MPa. Uzyskany poziom wytrzymałości kompozytu po walcowaniu i wyciskaniu jest porównywalny, co może świadczyć o tym, że o wartości wytrzymałości kompozytów zbrojonych cząstkami może decydować również osnowa, szczególnie zaś jej zdolność do umacniania wskutek obecności cząstek zbrojących. Wykonane pomiary wytrzymałości kompozytu o osnowie ze stopu AlCu4TiMg, zbrojonego podobnie jak stop AlMg1 cząstkami SiC i Al_2O_3 w ilości 5%, wykazały znacznie intensywniejszy wpływ zbrojenia na wytrzymałość. Uzyskano bowiem dla tych kompozytów po wyciskaniu na gorąco wytrzymałość na rozciąganie R_m=457 MPa dla kompozytu AlCu4TiMg-5%SiC(30 μm) i R_m=384 MPa dla kompozytu AlCu4TiMg-5% Al_2O_3 (30 μm), podczas gdy wytrzymałość osnowy bez zbrojenia wynosiła 280 MPa. Potwierdza to przekonanie, że dla uzyskania kompozytu o wysokich własnościach wytrzymałościowych konieczne jest również stosowanie odpowiedniego stopu osnowy.



Rys. 45. Struktura kompozytu AlMg1-5%SiC(30 μm) po wyciskaniu na gorąco; a- zgład wzdłużny (pasmowe ułożenie cząstek, b- zgład poprzeczny, pow. 63x

Fig. 45. Microstructure of AlMg1-5%SiC(30 μm) composite after hot extruction; a- longitudal section, b- cross-section, 63x

Uwzględniając przedstawione dane przeprowadzono badania wpływu temperatury na wytrzymałość na rozciąganie σ_k, i odkształcenie całkowite A_5, przy czym dla celów porównawczych dodatkowo uwzględniono kompozyt SAP1 [90] oraz niezbrojoną osnowę (rys.46). Stwierdzono, że niezależnie od ilości i wielkości cząstek, powyżej temperatury 100°C następuje gwałtowny spadek σ_k, a w temperaturze powyżej 200°C wpływ udziału cząstek i ich wielkości na wytrzymałość jest niewielki. Wytrzymałość kompozytów jest jednak zawsze wyższa od wytrzymałości osnowy. Istotne różnice występują natomiast w przypadku odkształ-



Rys.46. Wpływ temperatury badania na wytrzymałość i odkształcenie całkowite kompozytu AlMg1-Al_2O_3

Fig. 46. An influence of temperature on the tensile strength and strain of AlMg1-Al_2O_3 composites

cenia całkowitego. Odkształcenie w całym zakresie temperatury dla wszystkich badanych kompozytów jest znacznie mniejsze od odkształcenia osnowy. Do temperatury 200°C odkształcenie kompozytów nie przekracza 15 %. Tylko przy zbrojeniu cząstkami małymi w ilości 5 % wag. odkształcenie w temperaturze 400°C jest porównywalne z odkształceniem osnowy (ε_k=52%, ε_o=60%). Natomiast w przypadku większej ilości zbrojenia bądź większej średnicy cząstek odkształcenie w temperaturze 400°C nie przekracza 35 %. Najkorzystniejsze z punktu widzenia wpływu temperatury na odkształcenie jest zbrojenie cząstkami SiC (30 μm), gdyż do temperatury 300°C zachowuje stały poziom odkształcenia, wynoszący w temperaturze 300°C, 5%. Ma to istotne znaczenie praktyczne, ponieważ pozwala na zastosowanie tych kompozytów na elementy pracujące w podwyższonej temperaturze. Porównanie własności kompozytów AlMg1-Al_2O_3 z kompozytami typu SAP okazało się korzystne dla tych ostatnich, zwłaszcza w temperaturach powyżej 250°C.

4.8. WŁASNOŚCI CIEPLNE KOMPOZYTÓW Al - CZĄSTKI CERAMICZNE

Uzyskiwany przez kompozyty aluminium - cząstki ceramiczne zespół własności mechanicznych predysponuje te materiały do pracy w podwyższonej temperaturze. Dotyczy to zwłaszcza zastosowań na elementy silników spalinowych (tłoki, tuleje, korpusy). Z tego też względu znajomość wpływu cząstek zbrojących na własności cieplne kompozytów jest istotna. Biorąc pod uwagę własności cieplne komponentów, tj. przewodność cieplną i rozszerzalność liniową, stwierdza się, że zachodzą pomiędzy nimi następujące relacje: $\lambda_o > \lambda_p$ i $\alpha_o > \alpha_p$. Należy zatem oczekiwać, że zarówno przewodność cieplna, jak i rozszerzalność liniowa kompozytu będą niższe od materiału osnowy.

Przewodność cieplną kompozytów zbrojonych cząstkami wyznaczyć można między innymi z zależności (93). Herman [91], przyjmując model kompozytu zbrojonego cząstkami kulistymi o równomiernym rozmieszczeniu sześciennym w osnowie, uzyskał zależności pozwalające oszacować górną, λ_g i dolną, λ_d wartość przewodnictwa cieplnego w postaci:

$$\lambda_d = \lambda_o \left\{ 1 + \frac{\pi}{2} \frac{1}{L \cdot L' V^2} \left[L' - \frac{1}{2} L \cdot L' V^2 - \ln(1 + L') \right] \right\} \tag{99}$$

$$\lambda_g = \lambda_o \left\{ 1 + \frac{\pi}{2} \frac{V}{L \cdot L'} \left[L' - \frac{1}{2} L \cdot L' - \ln(1 + L') \right] \right\} . \tag{100}$$

gdzie: $L = \frac{\lambda_o}{\lambda_p} - 1$; $L' = \frac{L}{1 + R_k}$ (101)

$$V = \frac{6 \cdot V_p}{\pi}$$

R_k - opór warstwy kontaktowej o grubości δ dla cząstki o średnicy d wyznaczany z zależności:

$$R_k = \frac{\delta}{d} \cdot \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_p} - 1 \right)$$

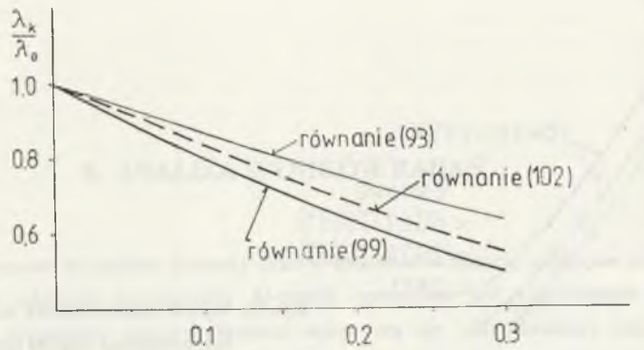
W przypadku chaotycznego ułożenia cząstek w osnowie, co ma miejsce w kompozytach rzeczywistych, zwłaszcza po odlaniu, przewodność cieplną obliczyć można z zależności podanej przez Zariczniaka [91]:

$$\lambda = \lambda_o \left(1 - V_p\right)^2 + \lambda_p V_p^2 + \frac{4\lambda_o \lambda_p}{\lambda_o + \lambda_p} V_p \left(1 - V_p\right) \qquad (102)$$

Dla kompozytu Al-Al_2O_3 wyznaczono wartości przewodnictwa cieplnego w funkcji udziału zbrojenia z zależności (92),(99) i (102), (rys. 47). W obliczeniach przyjęto λ_o = 200 W/m K, λ_p = 12,7 W/m K [87]. Jak widać z rysunku 47, zależność (92) daje najwyższe wartości przewodnictwa cieplnego, natomiast zależność (99) najniższe. Pośrednie wartości przewodnictwa cieplnego daje zależność (102). Wszystkie analizowane zależności przewidują dość znaczne zmniejszenie przewodnictwa cieplnego stopów aluminium zbrojonych cząstkami ceramicznymi w porównaniu z przewodnictwem cieplnym osnowy. Przy udziale objętościowym cząstek 15% wynosi on od 20 do 30%. Dla rzeczywistych kompozytów Al cząstki ceramiczne, dla których udział masowy cząstek nie przekracza 15% (co odpowiada udziałowi objętościowemu np. cząstek Al_2O_3 10%), współczynnik przewodności cieplnej wynosi 160-172 W/m K i jest mniejszy od współczynnika przewodności cieplnej osnowy o około 50 W/mK.

Rozszerzalność cieplną kompozytów zbrojonych cząstkami wyrażoną poprzez współczynnik rozszerzalności obliczyć można z wielu zależności teoretycznych jak i empirycznych [92]. Jedną z prostszych zależności przydatnych do wyznaczania współczynnika rozszerzalności liniowej podał Turner [92]. Dla kompozytu o równomiernym rozmieszczeniu cząstek w osnowie ma ona postać:

$$\alpha_k = \frac{\alpha_o V_o K_o + \alpha_p V_p K_p}{V_o K_o + V_p K_p} \qquad (103)$$



Rys.47. Wpływ zbrojenia aluminium cząstkami Al_2O_3 na wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego wyznaczonego wg różnych zależności

Fig.47. An influence of rewinforcement with Al_2O_3 particle on the thrtmal conductivity of Al-Al_2O_3 composites obtained from different equations

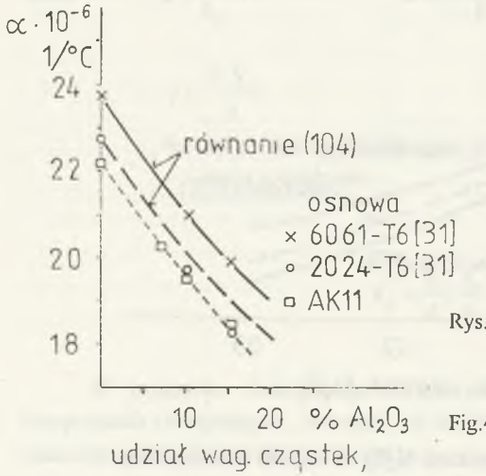
Jeśli osnowa i cząstki posiadają zbliżone wartości współczynników Poissona $\nu_o = \nu_p$, to zależność (103) upraszcza się do postaci:

$$\alpha_k = \frac{\alpha_o V_o E_o + \alpha_p V_p E_p}{V_o E_o + V_p E_p} , \qquad (104)$$

gdzie: $\alpha_{o,p}$ - współczynnik roszerzalności cieplnej osnowy i cząstki,

$E_{o,p}$ - moduł sprężystości osnowy i cząstki.

Na rysunku 48 przedstawiono wpływ udziału cząstek Al_2O_3 na zmiany współczynnika rozszerzalności cieplnej kompozytów o osnowie ze stopu 6061, 2024 [31] i AlSi11Mg oraz zmiany współczynnika rozszerzalności wyznaczone z zależności (104). W obliczeniach przyjęto wartość współczynnika rozszerzalności ciepnej cząstki $\alpha_p = 8{,}5 \cdot 10^{-6}$ 1/K i moduł sprężystości Al_2O_3 E_p=150 GPa. Wyniki pomiarów współczynnika rozszerzalności kompozytów wykazują dobrą zgodność z obliczonymi wg zależności (104). Można zatem wnioskować, że zależność ta jest w pełni przydatna do oszacowania rozszerzalności cieplnej kompozytów zbrojonych cząstkami. Podobnie jak w przypadku przewodności cieplnej, wraz ze wzrostem udziału objętościowego cząstek w osnowie aluminiowej zmniejsza się współczynnik rozszerzalności cieplnej.



Rys.48. Wpływ udziału cząstek Al_2O_3 na rozszerzalność cieplną kompozytów zbrojonych cząstkami

Fig.48. An influence of Al_2O_3 particles on the coefficient of thermal expansion of Al-Al_2O_3 composites

Dla badanej grupy kompozytów AlSi11Mg-Al_2O_3 wykonano pomiary współczynników roszerzalności cieplnej na dylatometrze firmy Leitz. Uzyskane wyniki pomiarów dla zakresu temperatury 20÷200°C, przedstawione na rys. 48, również potwierdzają zmniejszenie się współczynnika rozszeralności cieplnej do $\alpha=18{,}6\cdot10^{-6}$ 1/°C, podczas gdy dla stopu osnowy $\alpha=22{,}2\cdot10^{-6}$ 1/°C. Można zatem na podstawie równania (104) z dużą dokładnością prognozować rozszerzalność cieplną kompozytów zbrojonych cząstkami.

5. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Jak wykazano w studium literatury oraz w badaniach własnych, uzyskanie odpowiedniego zespołu własności kompozytów Al-cząstki ceramiczne jest zagadnieniem bardzo złożonym. Na uzyskiwany poziom własności wpływ ma nie tylko struktura kompozytu (rozmieszczenie w osnowie cząstek o określonej wielkości i określonym udziale objętościowym) ale również własności osnowy i zbrojenia oraz wytrzymałość połączenia komponentów. Z kolei struktura, a także poziom wytrzymałości połączenia komponentów zależą od parametrów wytwarzania kompozytów, tj. warunków wprowadzania cząstek do osnowy, temperatury procesu i czasu mieszania oraz warunków krzepnięcia.

O poprawnej realizacji procesu wytwarzania kompozytu decyduje umiejętne wykorzystanie zjawisk fizykochemicznych zachodzących podczas wprowadzania cząstek do ciekłej osnowy oraz możliwość wpływania na proces tworzenia połączenia metal-ceramika. Głównym celem realizacji procesu jest bowiem stworzenie warunków prowadzących do znacznego obniżenia kąta zwilżania poniżej wymaganej wartości 108°. Z punktu widzenia uzyskania zawiesiny cząstek ceramicznych w ciekłym aluminium konieczne jest stosowanie procesu, który wymusza wnikanie cząstek do ciekłego metalu, bowiem przy kącie $\theta>90^\circ$ cząstki nie będą samorzutnie przechodzić do cieczy. Wykorzystując proces mieszania oraz zjawisko adsorbcji magnezu na powierzchni ceramiki uzyskano pozytywne efekty technologiczne, tj. obniżenie kąta zwilżania i uzyskanie trwałej zawiesiny. Zgodnie z przewidywaniami wynikającymi z analizy oddziaływania chemicznego (rozdział 4.2) założono, że pomiędzy metalem osnowy a ceramiką w zakresie temperatury prowadzonego procesu ($T<800^\circ$ C) winna rozpoczynać się reakcja pomiędzy metalem a ceramiką. Przebieg tej reakcji potwierdzono analizując rozkład pierwiastków na granicy osnowa-cząstka. Stwierdzono kilkakrotny wzrost koncentracji magnezu w tym obszarze w stosunku do zawartości Mg w osnowie. Świadczy to o początkowej fazie reakcji pomiędzy metalem a zbrojeniem. Uzyskanie efektu zwilżania po wprowadzeniu ceramiki do metalu potwierdza również fakt trwałości stopu kompozytowego podczas kilkakrotnego przetapiania (odlewanie próbek, badanie procesu krzepnięcia). Najistotniejszym zatem problemem podczas wytwarzania kompozytu jest wprowadzenie cząstek ceramicznych do ciekłego metalu, które w tej fazie procesu są niezwilżalne.

Na podstawie obliczeń teoretycznych dla układów modelowych (rozdział 4.2.2) wykazano, że przy braku zwilżania ($\theta>90^{\circ}$) wprowadzenie cząstek do osnowy jest możliwe w procesie mieszania, ale jedynie w obszarze tzw. wiru centralnego. Istotną informacją uzyskaną na podstawie przeprowadzonej analizy jest również to, że o przejściu cząstek do ciekłego metalu decyduje położenie cząstek względem osi wiru, a nie ich wielkość. A zatem, co jest zgodne z danymi literaturowymi [20], do osnowy można wprowadzić również cząstki bardzo małe. Ma to znaczenie przede wszystkim przy wytwarzaniu kompozytów o wysokich własnościach wytrzymałościowych, wymagających stosowania bardzo małych cząstek (cząstki o średnicy ziaren poniżej 20 μm). Przykładem takiego kompozytu jest kompozyt A356-20%SiC o wielkości cząstek 15 μm, produkowany przez firmę Dural Aluminium Composite Co.,[31,92].

Na podstawie analizy teoretycznej stabilności zawiesiny wykazano, że o zachowaniu się cząstek w cieczy metalicznej decyduje przede wszystkim wartość kąta zwilżania i kształt cząstek. Jak wynika z wyprowadzonej zależności (85), cząstki wprowadzane do ciekłego metalu powinny mieć jak najmniej rozwiniętą powierzchnię, a więc kształt zbliżony do kulistego. Zgodnie z zależnością (85) teoretycznie możliwe jest wytworzenie zawiesiny cząstek niezwilżanych przez ciekły metal. Taki materiał po skrzepnięciu nie wykazywałby jednak cech kompozytu, gdyż wytrzymałość połączenia osnowa-ceramika byłaby bliska zeru. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym wprowadzeniu cząstek do ciekłego metalu jest proces rafinacji stopu osnowy, usuwający z niej zanieczyszczenia stałe i gazowe. Oczyszczony metal łatwiej przyjmuje "nowe zanieczyszczenia", którymi są cząstki zbrojące, a wprowadzony magnez adsorbuje się na ich powierzchni. Taki przebieg procesu tworzenia połączenia metal - ceramika potwierdzają również obliczenia termodynamiczne. Połączenie chemiczne osnowa-zbrojenie w układzie aluminium-ceramika uzyskuje się tylko wtedy, gdy osnowa zawiera dodatki stopowe, a materiał zbrojenia, oprócz tlenku bazowego, również inne związki chemiczne. W przypadku aluminium najbardziej pożądanym pierwiastkiem stopowym jest magnez wprowadzany do kąpieli metalowej bezpośrednio przed wprowadzeniem cząstek. Świeżo wprowadzony magnez koncentruje się na powierzchni kąpieli, a jego aktywność jest bardzo duża. Umożliwia to szybszą reakcję Mg z materiałem cząstek. Jak wykazano na podstawie obliczeń termodynamicznych (rozdz.4.3), materiał cząstek zbrojących powinien zawierać takie tlenki, jak: CuO, NiO, MnO, TiO_2, SiO_2. Wykorzystując te przesłanki fizykochemiczne uzyskano kompozyt o trwałym połączeniu metal-ceramika. Porównując krzywe krzepnięcia osnowy i kompozytu obserwuje się istotny wpływ obecności cząstek na temperaturę początku krzepnięcia. Cząstki znajdujące się w ciekłym metalu stanowią miejsca zarodkowania fazy krystalicznej.

Porównując zatem krzywe krzepnięcia można stwierdzić, że cząstki ceramiczne nie stanowią dla metalu ciała obcego, lecz podłoże do krystalizacji. Biorąc z kolei pod uwagę fakt, że przy udziale zbrojenia mniejszym od 10% występują zjawiska zarówno sedymentacji, jak i wypływania cząstek należy przypuszczać, że wartość kąta zwilżania wynosi około 90°. Jest to

wartość wystarczająca dla uzyskania wytrzymałości połączenia osnowa-ceramika o wartości maksymalnej (rys.2).

Proces krzepnięcia kompozytu jest równie istotny jak proces wytwarzania zawiesiny. W okresie tym zachodzą bowiem procesy kształtujące rozmieszczenie cząstek w osnowie. Mały udział cząstek w osnowie i mała prędkość krzepnięcia powodują powstawanie struktury warstwowej, tzn. cząstki w tym okresie podlegają procesom sedymentacji i wypływania. O zjawiskach tych w ciekłym metalu, zgodnie z zależnością (78), decyduje nie tylko zwilżanie, wielkość cząstek ale również ich położenie w odlewie. Przy dużym udziale cząstek zbrojących (V_p=15%) nie występuje zjawisko segregacji zbrojenia . Duża ilość cząstek zbrojących wpływa natomiast na wzrost lepkości kompozytu, pogarszając znacznie jego lejność.

Na powyższe zmiany wpływ może mieć również podwyższenie temperatury początkowej krystalizacji kompozytu. Zjawisko wzrostu temperatury początkowej krzepnięcia można tłumaczyć katalitycznym oddziaływaniem cząstek zbrojących, które adsorbują magnez, przyspieszając tworzenie się zarodków krystalizacji. Zjawisko segregacji zbrojenia nie występuje w przypadku odlewania kompozytów do form grafitowych, w których prędkość chłodzenia wynosi około 20 K/s. Segregacja pojawia się natomiast przy odlewaniu do form piaskowych, w których prędkość chłodzenia jest o wiele mniejsza i wynisi około 1 K/s. Poprzez dobór odpowiednej prędkości chłodzenia istnieje zatem możliwość kształtowania struktury odlewu kompozytowego (rozmieszczenie cząstek). Na powstającą strukturę kompozytu wpływ ma wielkość cząstek. W przypadku małej prędkości krzepnięcia cząstki o małej granulacji mogą być odpychane przez front krystalizacji i tworzyć w osnowie skupiska wpływające negatywnie na własności odlewu. Z kolei duża prędkość krzepnięcia, mimo że zapewnia uzyskanie równomiernego rozłożenia cząstek w osnowie, powoduje tworzenie się porowatości. Porowatość odlewu kompozytowego powstaje na skutek znacznego hamowania skurczu przez wytworzony w wyniku heterogenicznego działania cząstek szkielet fazy stałej. Pojawiają się tym samym niedobory osnowy do zapełnienia powstałych przestrzeni. Bardzo małe własności wytrzymałościowe (tablica 11) kompozytów po odlaniu są zatem spowodowane między innymi porowatością. Odpowiednio wysoki poziom własności uzyskują kompozyty dopiero po ponownym przetopieniu i odlaniu, w wyniku czego zmniejsza się porowatość i wzrasta wytrzymałość połączenia osnowa-zbrojenie. W wyniku przetopienia wlewków następuje również usunięcie pęcherzy gazowych, będących ubocznym efektem mieszania i równoczesnego wprowadzania ich z cząstkami do ciekłego metalu. Takie zmiany zachodzą zarówno w przypadku kompozytów o osnowie stopu AlMg1 jak i AlSi11Mg.

Poziom własności uzyskiwany dla kompozytów stop Al-cząstki ceramiczne jest nie tylko funkcją udziału objętościowego poszczególnych komponentów ale również ich własności. Dlatego też przystępując do realizacji procesu technologicznego należy ustalić, jakie cechy dla danego kompozytu są pożądane. Odpowiednie zestawienie układu: stop osnowy (odlewniczy, przerabiany plastycznie) - cząstki zbrojące może zapewnić uzyskanie materiału o

wysokiej odporności na ścieranie lub materiału o wysokich własnościach wytrzymałościowych. Decydujące znaczenie o możliwości kształtowania i uzyskiwania określonych właściwości w przypadku tego rodzaju kompozytów ma osnowa. Przykładowo, jeśli osnową jest stop odlewniczy, nie należy oczekiwać przyrostu wytrzymałości na rozciąganie. Cząstki zbrojące zapewniają w tym przypadku dużą odporność na ścieranie, przy czym ich udział musi być większy od 10%. Im cząstki są większe, tym zużycie ścierne jest mniejsze. Duże cząstki stanowią dla przeciwpróbki (papier ścierny) znacznie większe przeszkody (większe od grubości skrawanej warstwy kompozytu). W efekcie zużyciu ściernemu podlega tylko osnowa, a duże cząstki stanowią twarde odporne na ścieranie przeszkody. Dla badanej grupy kompozytów (AlSi11Mg-SiC) najmniejsze zużycie ścierne wykazały kompozyty zbrojone cząstkami o wielkości 320μm, przy czym w ogóle korzystny wpływ na obniżenie zużycia ściernego zaznacza się dopiero dla cząstek o wielkości powyżej 63 μm.

Porównując wpływ zbrojenia cząstkami SiC i Al_2O_3 na zużycie można stwierdzić, że korzystniej na obniżenie zużycia ściernego wpływają cząstki Al_2O_3 aniżeli SiC. Zależność empiryczna (97) opracowana na podstawie wyników pomiarów zużycia ściernego i wpływu warunków ścierania pozwala na projektowanie struktury kompozytu (wielkość cząstek, ich udział masowy) odpornego na ścieranie dla określonych warunków pracy (obciążenie, czas i prędkość). Badania trybologiczne kompozytu Al-cząstki ceramiczne w warunkach tarcia na sucho, w układzie par trących: kompozyt - żeliwo i kompozyt - stal węglowa, wykazały, że szybszemu zużyciu ulega materiał przeciwpróbki (stal, żeliwo). Przykładowo kompozyt AlSi11Mg-10%SiC(63μm) na drodze tarcia 15000m, przy obciążeniu 5 N/cm^2, wykazał zużycie 0,015g, podczas gdy zużycie przeciwpróbki wyniosło 2g.

Wysokie właściwości wytrzymałościowe kompozytów aluminium-cząstki ceramiczne uzyskać można dopiero po ich obróbce plastycznej, przy czym zależą one również od własności stopu osnowy. Kompozyty o osnowie stopu AlMg1 po walcowaniu jak i po wyciskaniu wykazują podobny poziom własności. Przyrost wytrzymałości ze wzrostem udziału zbrojenia występuje tylko do około 6,5% (przyrost wytrzymałości o 50%). Dalszy wzrost udziału cząstek nie powoduje wzrostu wytrzymałości, co może być związane z wielkością cząstek stosowanych do zbrojenia, które nie wpływają tak efektywnie na umocnienie osnowy jak cząstki dyspersyjne (kompozyty SAP). Znacznie wyższe przyrosty wytrzymałości uzyskano dla kompozytu o osnowie ze stopu AlCu4TiMg, zbrojonego zarówno cząstkami SiC jak i Al_2O_3 poddanego wyciskaniu. Cząstki o wielkości 30 μm znacznie silniej umacniają ten stop aniżeli stop AlMg1. Można zatem wnioskować, że dla uzyskania wysokich własności wytrzymałościowych konieczne jest stosowanie osnowy, która byłaby podatna na umacnianie. Kompozyty po obróbce plastycznej wykazują predyspozycje do pracy w podwyższonej temperaturze, gdyż zbrojenie cząstkami znacznie zmniejsza ich odkształcenie. W tej grupie kompozytów przy wzroście temperatury do 200°C odkształcenie do zniszczenia nie przekracza 10%, a w

temperaturze 350 °C - 20%. Natomiast osnowa wykazuje odkształcenie do zniszczenia odpowiednio 22% i 50%.

Na podstawie wniosków uzyskanych z analizy teoretycznej, jak i części eksperymentalnej można stwierdzić, że poprzez odpowiedni wybór układu stop Al - cząstki ceramiczne oraz stworzenie warunków uzyskiwania dobrego połączenia komponentów możliwe jest wytworzenie kompozytu o pożądanych własnościach, które można poprawić poddając kompozyt dalszym zabiegom obróbki plastycznej. Sterując zatem odpowiednio procesem wprowadzania cząstek do ciekłego aluminium jak i w dalszym etapie procesem krzepnięcia i obróbki plastycznej uzyskać można materiały o prognozowanych właściwościach.

Dla pełnego rozeznania możliwości zastosowania badanej grupy kompozytów wydaje się celowe określenie mechanizmów tworzenia połączenia aluminium-ceramika, jego stabilności w podwyższonej temperaturze oraz możliwości podwyższenia jego wytrzymałości. Wydaje się również celowe wykonanie badań kompozytów stop aluminium-cząstki ceramiczne z punktu widzenia mechaniki umocnienia. Powinny one wyjaśnić wpływ cząstek o wielkości powyżej 30 μm na zjawiska umocnienia i zniszczenia kompozytów w temperaturze pokojowej i podwyższonej.

6. WNIOSKI

1. W fazie wprowadzania niezwilżalne cząstki ceramiczne mogą przejść do ciekłego metalu w procesie mieszania w obszarze tzw. wiru centralnego. W celu uzyskania trwałej zawiesiny kom-pozytowej konieczne jest zmniejszenie kąta zwilżania poniżej wartości 108^{o}. Możliwy do uzyskania udział objętościowy cząstek ceramicznych wprowadzonych do ciekłego metalu zależy od kąta zwilżania i kształtu cząstek. Wzrost lepkości i obniżenie lejności stopu kompozytowego, wywołane wprowadzeniem cząstek, ograniczają ich udział objętościowy do około 15%.

2. Wytworzenie dobrego połączenia pomiędzy osnową a zbrojeniem jest warunkiem niezbędnym uzyskania kompozytu o dobrych właściwościach mechanicznych. Uzyskać można go w wyniku obróbki powierzchni cząstek oraz w wyniku wprowadzenia do osnowy magnezu w ilości około 1%. Adsorpcja magnezu na powierzchni ceramiki przyczynia się do zwilżania cząstek przez metal. Obecność magnezu na powierzchni międzyfazowej prowadzi do powstania połączenia metal-ceramika z utworzeniem międzywarstwy $MgAl_2O_4$.

3. Równoczesne występowanie zjawiska sedymentacji i wypływania cząstek jak i obecność magnezu na granicy rozdziału osnowa-zbrojenie świadczą o zmniejszeniu kąta zwilżania do wartości poniżej 108^{o}. Zgodnie z pracą Nicholsa [56] obniżenie kąta zwilżania poniżej wartości 108^{o} umożliwia uzyskanie połączenia metal-ceramika o wartości maksymalnej dla danego układu.

4. Właściwa struktura kompozytu (rozmieszczenie cząstek w osnowie) kształtowana jest w okresie krzepnięcia stopu. W tym okresie cząstki podlegają procesom wypływania (cząstki gromadzą się w warstwie przypowierzchniowej odlewu) i sedymentacji. O uzyskanej strukturze (rozmieszczeniu cząstek w osnowie) decyduje prędkość krystalizacji i wielkość cząstek ceramicznych. Przy dużej prędkości krystalizacji uzyskuje się strukturę równomiernie rozmieszczonych cząstek w osnowie, natomiast przy małej prędkości i małym udziale cząstek

występuje zjawisko segregacji zbrojenia i powstawania struktury warstwowej. Wpływ warunków krzepnięcia na rozmieszczenie cząstek w osnowie można wykorzystać do odlewania kompozytów zbrojonych cząstkami o strukturze warstwowej.

5. W wyniku wprowadzenia do osnowy aluminiowej cząstek ceramicznych typu tlenków lub węglików uzyskać można kompozyty odporne na ścieranie. Wielkość zużycia ściernego jest funkcją właściwości zarówno materiału osnowy i zbrojenia, jak również udziału objętościowego i wielkości cząstek. Dużą odporność na ścieranie zapewniają cząstki o wielkości co najmniej 100 μm w ilości przynajmniej 10%.

6. Odporność na ścieranie kompozytów Al-SiC i $Al-Al_2O_3$ kształtować można w szerokich granicach. Dużą odporność na ścieranie kompozytu Al-cząstki ceramiczne uzyskuje się dla cząstek dużych (powyżej 100μm). Możliwy jest taki stan, w którym po okresie docierania kompozyty nie ulegają dalszemu zużyciu (występuje tylko bezpośredni kontakt między cząstkami i materiałem przeciwpróbki).

7. Wykonane próby walcowania i wyciskania kompozytów $AlMg1-Al_2O_3$ i AlMg1-SiC w pełni potwierdzają możliwość przeróbki plastycznej kompozytów, a uzyskany poziom właściwości zarówno w temperaturze otoczenia jak i podwyższonej pozwala sądzić, że tego typu materiały posiadają korzystny zespół właściwości, predysponujący je do pracy w złożonych warunkach obciążeń, szczególnie w podwyższonej temperaturze. Dotyczy to zwłaszcza możliwości zachowania w wysokiej temperaturze przez kompozyty zbrojone cząstkami niskiego wydłużenia całkowitego.

8. Wyniki badań własności kompozytów $AlCu4TiMg-5\% Al_2O_3$ i AlCu4TiMg-5%SiC, które po wyciskaniu wykazują 70% przyrost wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do wytrzymałości osnowy, potwierdzają możliwość wytworzenia kompozytów o niewielkim udziale zbrojenia i wytrzymałości około 500 MPa.

9. Uzyskanie kompozytów w wyniku wprowadzenia do ciekłej osnowy aluminiowej cząstek ceramicznych, charakteryzujących się dobrym połączeniem pomiędzy komponentami, potwierdza, że wykorzystując przesłanki fizykochemicznego oddziaływania komponentów w fazie ciekłej i stałej można sterować procesem, w wyniku którego wytworzyć można kompozyty o prognozowanych właściwościach.

LITERATURA

1. Tuczynski L.I.: Kompozicionnyje materiały połuczajemyje metodam propitki, Metallurgia, Moskva, 1983
2. Matusievicz A.S.: Kompozicionnyje materiały na metaliczeskoj osnovie, Nauka i Technika, Minsk 1978
3. Hyla I., Śleziona J.: Wytwarzanie kompozytów włóknistych metodami odlewniczymi [w:] Krzepnięcie Metali i Stopów, z.11, Ossolineum, Wrocław 1987
4. Śleziona J.: Optymalizacja parametrów technologii otrzymywania kompozytu AK11-drut H25N20S2 z uwzględnieniem mechanizmu oddziaływania na granicy faz. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1981
5. Hyla I., Śleziona J.: Podstawy procesów fizykochemicznych w wybranych technologiach wytwarzania kompozytów metalicznych. Skrypt Politechniki Śląskiej nr 1751, Gliwice 1993
6. Śleziona J.: Oddziaływanie cząstek ceramicznych z ciekłymi stopami Al, Inżynieria Materiałowa, 5, 1988, s.117
7. Śleziona J.: Czynniki kształtujące strukturę i własności kompozytów Al - cząstki ceramiczne, Archiwum Nauki o Materiałach, 3, t.13, 1992, s.179
8. Hyla I., Śleziona J., Myalski J.: Producing conditions and properties of Al alloys reinforced with particle of Al_2O_3 and SiC, III Międzynarodowa Konferencja "Metale'89", Zakopane 1989
9. Hyla I., Śleziona J., Myalski J.: Wytwarzanie i własności kompozytów Al - cząstki ceramiczne, XIII Konferencja Metaloznawcza "Nowoczesne materiały i technologie, Warszawa-Popowo 1992
10. Śleziona J.: Kompozyty aluminium - cząstki ceramiczne - wytwarzanie i własności, I Polska Konferencja "Metalowe materiały kompozytowe", Kraków 1992
11. Śleziona J.: Wpływ zbrojenia cząstkami na niektóre własności kompozytów o osnowie stopu AK11, I Seminarium "Kompozyty, spieki, ceramika w budowie maszyn, Politechnika Łódzka, 1993, s.25

12. Śleziona J., Hyla I.: Wear Abrasive of Al-SiC(Al_2O_3) Particle Composite, IX International Conference on Metalic Matrix Composites,Stara Lesna, CSRS, 1988, (niepublikowane)
13. Flemings M.C., Mehrabian R.: Casting semi-solid metals, 40th Intern. Foundry Congress, Moscow, September 1973
14. Surappa M.K., Rohatgi P.K.: Melting, degassing and casting characteristics of Al-11,8%Si alloys containing disperssion of copper-coated graphite particles, Metals Technology, September, 1980,s.378
15. Śleziona J., Hyla I.: Wytwarzanie i własności kompozytu AK11-Al_2O_3(SiC), Inżynieria Materiałowa,2,1990, s.27
16. Deonath, Bhat R.T., Rohatgi P.K.: Preparation of Cast Al Alloy-Mica Particle Composites, J.of Mat. Sc., 15, 1980, p.1241
17. Quigley B.F., Abbaschian G.J., Wunderlin R., Mehrabian R.: Method for Fabrication of Al - Alumina Composites. Metall. Trans., 13A, January, 1982, p.93
18. Lin.S.J., Lin K.S.: Effect of Aging on Abrasion Rate in an Al-Zn-Mg-SiC Composite, Wear, 121,1988, p.1
19. Hosking F.M., Portillo F.F., Wunderlin R., Mehrabian R.: Composites of Al - Alloys: Fabrication and Wear Behaviour, J.of Mater. Sc.,17, 1982, p.477
20. Patent USA, nr 4759995, wg Light Metals Age, April 1989, p.38
21. Chorzępa S.: Metody wytwarzania aluminiowych kompozytów odlewniczych z obcą fazą drobnodyspersyjną, Krzepnięcie Metali i Stopów, 11, Kompozyty Zbrojone, Ossolineum, Wrocław 1987 ,s.89
22. Majmudar B.S., Yegneswaran A.H., Rohatgi P.K.: Strength Fracture Behaviour of Metal Matrix Particulate Composites, Mat. Sc. and Eng., 68, 1984, p.85
23. Ghosh P.K.,Prasad P.R., Ray S.: Effect of Porosity on Strength of Particle Composites, Z.Metallkde, Bd.75, 1984, p.934
24. Chermant P.L., Osterstock F.: Creep Behaviour of SiC - Al Materials, Mat. Sc. and Eng., 71, 1985, p. 147
25. Flam Y., Arsenault R.J.: Interfacial Bond Strength in Al6061 Alloy-SiC Composite, Mat.Sc. and Eng.,77, 1986, p.191
26. Shang J.H., Yu W., Ritchie R.D.: Role of Silicon Carbid Particle in Fatique Crack Growth in SiC-particle reinforced Al Alloys Composites, Mat.Sc. and Eng., A102, 1988, p. 181

27. Friend C.M.: The Effect of Matrix Properties on Reinforcement in Short Alumina Fibre - Al Metal Matrix Composites, J.of Mater. Sc., 22,1987, p. 3005
28. Biswas S.K.,Primilla Bai B.N.: Dry Wear of Al-Graphite Particle Composites, Wear, 68, 1981, p.347
29. Chadwick G.A.: Squeeze Casting of Metal Matrix Composites Using Short Fibre Perform, Mat.Sc.Eng., A135,1991, p.23
30. Pritchet R.T.: Advanced Technology Aluminium Materials for Aerospace Applications, Light Metal Age, August,1986, p.10
31. Schuster D.M.,Skibo M.D.,Hoover W.R.: Procession and Semi -Fabrication of an Aluminium Composite Material, Light Metal Age, February, 1989,p.15
32. Prasad S.V., Rohatgi P.K.: Tribological Properties of Al Alloy Particles Composites, Journal of Metals, November,1987, p.22
33. Gibson P.R., Clegg A.J., Das A.A.: Wear of Cast Al-Si Alloys Containing Graphite, Wear, 95, 1984, p.193
34. Surappa M.K., Rohatgi P.K: Production of Al -Graphite Particle Pomposites Using Copper-Coated Graphite Particles. Metals Technology, October, 1978,p.358
35. Krishnan P.B., Surappa M.K., Rohatgi P.K.: The UPAL Process: a Direct Method of Preparing cast Aluminium Alloy - Graphite Particle Composites. J.of Mat. Sc., 16, 1981, p.1209
36. Jha A.K., Dan T.K., Prasad S.V., Rohatgi P.K.: Preparation of Cast Al Alloy-Solid Lubricant Talc Particle Composites., J.Mat. Sc. 21, 1986, p.3681
37. Sato A., Mehrabian R.: Aluminium Matrix Composite - Fabrication and Properties, Metall. Trans., 7B, 1976, p.443
38. Keshavaram B.N., Banjeri A., Surappa M.K., Rohatgi P.K.: Cast Al-Glass Composites. J. of Mat. Sc. Letters, 1, 1982, p.29
39. Banerji A., Prasad S.V., Surappa M.K., Rohatgi P.K.: Abrasive Wear of Cast Al Alloy - Zircon Particle Composites, Wear, 82, 1982, p.141
40. Banerji A., Rohatgi P.K.: Cast Al Alloy Containing Dispersions of TiO_2 and ZrO_2 particles. J.of Mat. Sc., 17, 1982, p.335
41. Pillai U.T.S., Pandey R.K., Rohatgi P.R.: Void Coalescence Mechanism in Al-Graphite and Al-Zircon Composites. J.of Mat.Sc.Letters, 6, 1987, p.999

42. Bhansli K.J., Mehrabian R.: Abrasive Wear of Al-Matrix Composites. J.of Metals, September, 1982, p.30
43. Surappa M.K., Prasad S.V., Rohatgi P.K.: Wear and Abrasian of Cast Al-Alumina Composites, Wear, 77, 1982, p.295
44. Patent USA, nr 4657065, April 14,1987, wg Light Metal Age, October, 1987
45. Gupta A.K., Dan T.K., Rohatgi P.K. Noth D.: Cast Al Alloy - Mica Composite, J.of Mat. Sc.Letters, 6, 1987,p.35
46. Izzat N., Dwarakadasa E.S., Goel S.K., Ismail A.R.: SEM Study of Fracture in an Al-Al_2O_3-MgO Cast Particles Pomposite. J.of Mat. Sc.Letters. 2, 1984, p.750
47. Pai B.C., Ray S., Prabhakar K.V., Rohatgi P.K.: Fabrication of Al-Alumina(Magnesia) Particle Composites in Foudries using Magnesium Additions to the Melts. Mat.Sc.Eng., 24, 1976, p.31
48. Uhlmann D.R., Chalmers B.: Interactions between Particles and Solid-Liquid Interface. J.of Appl.Physics,v.35,10, 1964, p.2986
49. De Bond S., Froyen L., Deruyttere A.: Sqeeze Casting of Hybrid Al-SiC Fibre Farticle Composites, Mat.Sc.Eng., A137, 1991, p.29
50. Vasudevan A.K., Richmond O., Zok F., Embuuy J.K.: The Influence of Hydrostatic Pressure on the Ductility of Al - C Composites, Mat.Sc.Eng., A107, 1989, p.63
51. Lloyd D.J., Lagace H., McLeod A., Morris P.L.: Microstructural Aspects of Al-SiC Particulate Composites Produced by a Casting Method. Mat.Sc.Eng., A107, 1989, p.73
52. Dalil N., Jahnsen T.E.: The Effect of Magnesium and Nickel as Alloying Elements in AlCu-SiC Composites, Mat.Sc.Eng., A135, 1991, p.151
53. Delannay F.,Froyen L.,Deruyttere A.: The Wetting of Solids by Molten Metals and its Relations to the Preparation of Metal-Matrix Composites. J.of Mat.Sc., 22,1987,p.1
54. Laurent V., Chatain D., Eustathpopuls N.: Wetability of SiC by Aluminium and Al-Si Alloys. J.of Mat.Sc., 22,1987, p.244
55. Rohatgi P.K., Surappa M.K.: Deformation of Graphite during Hot Extrusion of Cast Al-Si -Graphite Particle Composites, Mat.Sc. Eng., 62, 1984, p.159
56. Tressler R.: Powierchnosti rozdela w uprocznenych okislami metallach, Kompozycionnyje Materialy, t.1 pod red. A. Metcalfe'a, Metallurgia, Moskwa, 1978, p.307
57. Metelkin I.I, Pawlowa, M.A., Pozdeeva N.V.: Svarka keramiki s metallami, Metallurgia, Moskwa, 1977

58. Le Petitcorps Y., Quenisset J.M., Le Borgne G., Barthole M.: Segregation of Mg in Squeeze Cast Al Matrix Composites Reinforced with Alumina Fibres, Mat.Sc.Eng., A135, 1991, p.37

59. Eustathopoulos N., Chatain D., Coudurier L.: Wetting and Interface Chemistry in Liquid Metal-Ceramic Systems. Mat.Sc.Eng., A135, 1991, p.83

60. Laurent V., Chatain D., Eustathopouls N.: Wettability of SiO_2 and Oxidized SiC by Aluminium, Mat.Sc.Eng., A135, 1991, p.89

61. Molins R., Bartout J.D., Bienvenu Y.: Microstructural and Analytical Characterization of Al_2O_3-(Al-Mg) Composites Interfaces, Mat.Sc.Eng., A135, 1991, p.111

62. Ghosh P.K., Ray S.: Effect of Porosity and Al_2O_3 Content on the High Temper Mechanical Properties of Compocast Al Alloy-Al_2O_3 Particule Composite, J.of Mat.Sc., 22, 1987, p.4077

63. Abdull-Lattef N.I., Khedar A.R.I., Goel S.K.: Microstructure and Mechanical Properties of Al-Al_2O_3-MgO Cast Particle Composites, J.of Mat. Sc., 22,1987, p.466

64. Mortensen A.: Interfacial Phenomena in the Solidification Processing of Metal matrix Composites, Mat.Sc.Eng., A135, 1991, p.1

65. Salvo L.,Suery M.,Legoux J.G., l'Esperance G.: Influence of Particle Oxidation on Age-Hardening Behaviour of as-Fabricated and Remelted SiC Reinforced Al-1%Mg Alloys. Mat.Sc.Eng., A135,1991,p.129

66. Wertman A.A., Muszkadani Z.A., Mczediszwili W.A., Jakobson A.M.: Proces dwiżenia kapiel w żidkoj mietalliczeskoj sredje, Lit. Proizwodstwo, 2, 1970, p.26

67. Mamro K.: Odtlenianie stali. "Śląsk", Katowice 1976

68. Stręk F.: Mieszanie i mieszalniki. WNT, Warszawa 1981

69. Braszczyński J.: Wybrane czynniki fizyczne i technologiczne oddziałujące na proces wytwarzania kompozytów zbrojonych cząstkami [w:] Krzepnięcie metali i stopów, 11, Kompozyty zbrojone, "Ossolineum", Wrocław 1987

70. Missol W.: Energia rozdziału faz w metalach. "Śląsk", Katowice 1975

71. Stephenson T., Le Petitcorps Y., Quenisset J.M.: Silica Aluminium Alloy Composites: a Kinetic Study , Mat.Sc.Eng., A135, 1991, p.101

72. Metcalfe A.G.: Voprosy fiziczeskoj chimii poverchnosti razdela [w:] Poverchnosti razdela v metaliczeskich kompozitach (red. A.G.Matcalfe) "Mir", Moskva 1978

73. Fedorov B.V., Szorszorov M.Ch., Chakimova D.K.: Uglerod i jego vzaimodejstvie s metallami, Metallurgia, Moskva 1978

74. Anikeev E.F., i in.: Smaczivanie gomogennogo uglerodnogo materiala splavami sistemy Al-Ti, [w:] Adgezja metallov i splavov, Naukowa Dumka, Kijev 1977

75. Braszczyński J.: Teoria procesów odlewniczych. PWN, Warszawa 1989

76. Flemings M.C.: Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, 1974

77. Surappa M.K., Rohatgi P.K.: Fluidty of Al-Si-Alumina Composites. Metall.Trans., 12B, June, 1981, p.327

78. Bloyce A., Summers J.C.: Static and Dynamic Properties of Squeeze cast Al375-SiC Particle Durcalan Metal Matrix Composites. Mat.Sc.Eng., A135, 1991, p.231

79. Hyla I.: Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych. WNT, Warszawa 1978

80. Hyla I., Śleziona J.: Ścieralność kompozytu AK11-Al_2O_3 (SiC), Inżynieria Materiałowa, 1, 1991,s.15

81. Cottrell A.H.: Własności mechaniczne materii. PWN, Warszawa 1970

82. Koch R.: Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej. Skrypt Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1984

83. Barin I. Knacke O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin,Heidelberg, NY, 1973

84. Włosiński W.: Kompozyty ceramiczno-metalowe [w:] Materiałay I Seminarium "Kompozyty, spieki, ceramika w budowie maszyn", wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 1993, s.83

85. Arsentev P.P., Koledov L.A.: Metalliczeskije rasplavy i ich svoistva, Metallurgia, Moskva, 1976

86. Grlperin N.I., Nosov G.A.: Osnovy techniki krystalizacji rasplavov, Chimia, Moskva, 1975

87. Polubojanova D.N., Popilskij R.Ja.: Keramika iz vysokoogneupornych okislov, Metallurgia, Moskva, 1977

88. Peters J.E.: Ceramic Performs Use in Aluminium Composites, Light Metal Age, 8, 1986,p.5-8

89. Braszczyński J.: Crystallization of Metal Matrix Alloy in Composites Containing non-Metalic Particles, Mat.Sc.Eng., A135, 1991, p.105

90. Mondolfo L.F.: Aluminium Alloys: Structure and Properties, Butterworth & Co Ltd., London-Boston, 1976

91. Herman H.: Model efektywnego przewodnictwa cieplnego wybranych materiałów kompozytowych, Inżynieria Materiałowa, 2, 1981, s.72

92. Richardson M.O.W.: Polymer Engineering Composites, Applied Science Publishers Ltd. London, wyd. rosyjskie, Promyszlennyje polimiernyje kompozicionnyje materialy, Chimia, Moskva, 1980

93. Mc Kimpson M.G., Scott T.E.: Processing and Properties of Metal Matrix Composite Containing Discontinous Reinforcement. Mat.Sc.Eng., A107, p.93

94. Lloyd D.J.: Aspects of Fracture in Particles Reinforced Metal Matrix Composites, Acta Metall., vol.39, 1, 1991, pp.59-71

95. Fudzaii T., Dzako M.: Mechanika rozruszenia kompozicionnych materiałov, Mir, Moskva, 1982 (tł. z japońskiego)

96. Lim T., Kim Y.H, Lee C.S., Han K.S., Fabrication and Mechanical Properties of Aluminium Matrix Composite Materials, J.of Composite Materials,1992,v.26,no7, p.1062

97. Rozak G.A., Lewandowski J.J,Wallace J.F.,Altmisoglu A., Effects of Casting Conditions and Deformation Procesing on A356 Aluminium and A356-20%vol. SiC Composites, J. of Composite Materials, 1992 v.26,no.14, p.2076

98. Bronsztejn I.N., Siemiendiajew K.A.: Matematyka. Poradnik encyklopedyczny. PWN, Warszawa 1968

99. Guriewicz J.G.: Vydelenia tverdych niemetaliczeskich vkluczenii na ploskoj povierchnosti rozdeła faz, Izd. WuZ, Czern. Met., nr 8, 1968

100. Salvo L., Suery M.: Effect of Reinforcement na age hardening of Cast Al-SiC and 6061 Al-Al_2O_3 Particulate Composites, Mat.Sc.and Eng, A177,1994, p.19

101. Salvo L.,l'Esperance G.L., Suery M, Legoux J.G: Interfacial reactions and Age hardening in Al-Mg-Si Metal Matrix Composites Reinforced with SiC Particles, Mat.Sc.Eng., A177, 1994, p.173

KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW STOP AL - CZĄSTKI CERAMICZNE WYTWARZANYCH METODAMI ODLEWNICZYMI

Streszczenie

Opracowanie obejmuje zagadnienie wytwarzania kompozytów w układzie stop aluminium-cząstki ceramiczne Al_2O_3 i SiC metodami odlewniczymi oraz określenie możliwości kształtowania ich właściwości.

Na podstawie przeglądu literatury oraz wyników badań własnych sformułowano tezę, że w oparciu o przesłanki fizykochemicznego oddziaływania komponentów w procesie wytwarzania kompozytu oraz w wyniku odpowiedniego zestawienia układu osnowa-zbrojenie i stworzenia warunków uzyskiwania dobrego połączenia poprzez właściwe sterowanie procesem możliwe jest kształtowanie w szerokich granicach właściwości wytworzonych kompozytów.

Badania eksperymentalne zrealizowano dla kompozytów AlSi11Mg-Al_2O_3, AlSi11Mg-SiC, AlMg1-Al_2O_3 i AlMg1-SiC. Zgodnie z założeniami kompozyty o osnowie stopu AlSi11Mg powinny uzyskać dużą odporność na ścieranie, natomiast kompozyty o osnowie AlMg1 dużą wytrzymałość na rozciąganie.

Podstawowym zadaniem było ustalenie na podstawie obliczeń dla układów modelowych warunków wprowadzenia cząstek do ciekłego metalu, uzyskanie zawiesiny oraz przeprowadzenie jej krystalizacji. Udowodniono zarówno na podstawie obliczeń termodynamicznych, jak i analizy mikrorentgenowskiej granicy osnowa-ceramika, że wprowadzenie do metalu osnowy magnezu zapewnia uzyskanie trwałej zawiesiny i dobrego połączenia. W celu wprowadzenia cząstek ceramicznych do ciekłego metalu niezbędne jest stosowanie procesu mieszania. Zgodnie z przewidywaniami cząstki podczas krzepnięcia zawiesiny podlegają procesom sedymentacji i wypływania, co przy małych udziałach zbrojenia można wykorzystać do otrzymywania odlewów warstwowych. Cząstki ceramiczne zbrojące osnowę aluminiową, zarówno z SiC jak i z Al_2O_3, zapewniają uzyskanie kompozytu odpornego na ścieranie, przy czym odporność kompozytu na ścieranie rośnie wraz ze wzrostem udziału i wielkości cząstek.

Wykazano, że dla otrzymania kompozytów o wysokich własnościach wytrzymałościowych konieczne jest nie tylko odpowiednie prowadzenie procesu wytwarzania kompozytu, ale również właściwy wybór układu osnowa-zbrojenie. Istotny wpływ na poziom wytrzymałości kompozytu ma nie tylko udział cząstek zbrojących, ale również materiał osnowy. Korzystny zespół własności mechanicznych kompozyty Al-cząstki ceramiczne wykazują w temperaturze podwyższonej (w zakresie 100-300 °C).

ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ СПЛАВ Al – КЕРАМИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ ПОЛУЧАЕМЫХ ЛИТЕЙНЫМИ МЕТОДАМИ

Резюме

Работа охватывает проблемы получения композитов в системе сплав Алюминий – керамические частицы Al_2O_3 и SiC литейными методами и определение возможностей формирования их свойств. На основе анализа литературы и собственных исследований был сформулирован тезис, что на основе физикохимического влияния компонентов в процессе производства композита, а также в результате соотстветствующего составления компонентов и создания условий для получения хорошего соединения, при помощи правильного управления процессом, возможно формирование в широких диапазонах свойств получаемых композитов.

Экспериментальные исследования были осуществлены для композитов AlSi11Mg - Al_2O_3, AlSi11Mg - SiC, AlMg1 - Al_2O_3 и AlMg1 - SiC. Согласно с предпосылками композиты на основе сплава AlSi11Mg должны отличаться хорошим сопротивлением на истирание, зато композиты на основе AlMg1 должны иметь хорошее сопротивление на растяжение. Основной задачей было установление, на основе вычисления для модельной системы, условий введения частиц в жидкий металл, получение суспензии и ее кристализации. Доказано, на основе термодинанических вычислений как и микрорентгеновского анализа границы матрица- керамика, что введение в металл матрицы магния гарантирует получение стабильной суспензии и хорошего соединения компонентов.

Для введения керамичесих частиц в жидкий металл необходимо применить процесс смешивания. Согласно с предпосылками частицы во время затвердевания суспензий подвергаются процессам седиментации и вытекания, что при малых долах армирования можно использовать для получения слоистых отливок. Керамические частицы армирующие алюминевую матрицу, Al_2O_3 и тоже SiC гарантирую получение композита с хорошей износостойкостью. Износостойкость композита возрастает с ростом объёмной доли и диаметра частиц. Установлено, что для получения композитов высокой прочности нужно не только соотственно реализовать процесс производства композита а также соответственно выбрать систему матрица-армирование. Существенное влияние на прочность композитов имеет не только объёмная доля упрочняющих частиц но и матерал основы.

Хороший состав механических свойств композиты алюминий керамические частицы проявляют в повышенной температуре (в диапазоне 100-300 ^oC).

FORMING PROPERTIES OF THE AL CERAMIC PARTICLE COMPOSITE PRODUCED BY THE CASTING METHODS

Abstract

The work deals with the problems of the production of the composites in the aluminium alloy-Al_2O_3 and SiC ceramic particles system by casting methods and determining possibilities of forming their properties. On the basis of the literature a survey and my own investigations a thesis was formulated that it was possible to form properties of the produced composites in the wide ranges, basing on the phisical-chemical interaction of components in the composite production process, as the result of an appropiate choice of the matrix - reinforcement system and creating conditions to obtain a good bond by a proper control of the process.

The experimental tests were made for AlSi11Mg-Al_2O_3, AlSi11Mg-SiC, AlMg1-Al_2O_3 and AlMg1-SiC composites. According to the assumptions composites with the AlSi11Mg alloy matrix should have high abrasion resistance, whereas composites with the AlMg1 matrix high tensile resistance.

The main aim of the work was to determine on the basis of calculations for the model systems, conditions to introduce particles into the liquid metal, to obtain suspension and to carry out its crystallization. It has been confirmed on the basis of both thermodynamic calculations and X-ray microanalysis of the matrix-ceramic boundary, that the introduction of the magnesium into metal matrix guarantees to obtain stable suspension and good bond. However, in order to introduce ceramic particles into the liquid metal, stirring process shoud be used. According to the predictions particles undergo process of sedimentations and floating during the suspension solidification, what at the small fractions of the reinforcement can be used to obtain laminar casts. The ceramic particles reinforcing the aluminium matrix,both from SiC and Al_2O_3, guarantee to obtain the abrasion resistance composite, but the abrasion resistance of the composite increases with the increase in the volume fraction and size of particles.

It has been shown, that in order to obtain a composite with high strength properties, it is necessary not only to conduct the process of the composite production propertly but to match the matrix-reinforcement system appropiately as well. Both the volume fraction of the reinforcing particles and the matrix material have an essentiel influence on the level of the composite strength. The Al-ceramic particle composites show advantageous properties at eleveted temperature.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P. 3353/94/47