

## ODLEWANE ALUMINIOWE KOMPOZYTY „IN SITU”, UMACNIANE WĘGLIKAMI TYTANU

Edward FRAŚ\*, Andrzej JANAS\*, Stanisław WIERZBIŃSKI\*\*, Andrzej KOLBUS\*

\* Wydział Odlewnictwa AGH, Kraków, Reymonta 23

\*\* Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków, Reymonta 25

### Wprowadzenie

Kompozyty na osnowie metalicznej MMCs – (metal matrix composites) do których zaliczane są kompozyty na osnowie aluminium wzmacniane węglikiem tytanu (Al+TiC) postrzegane są jako perspektywiczne materiały konstrukcyjne o szerokim spektrum zastosowań ze względu na korzystny stosunek wytrzymałości do gęstości, znaczną sztywność i stabilność własności, jak również odporność na korozję chemiczną w warunkach długotrwałej eksploatacji w podwyższonych temperaturach. Przykładem zastosowań tych kompozytów mogą być bloki silników spalinowych [1], wkładki do tłoków oraz korbowody [2].

Szczególnie interesującą grupą materiałów MMCs stanowią kompozyty drugiej generacji otrzymywane metodą „in situ”, przy wytwarzaniu których cząstki wzmacniające powstają w trakcie reakcji chemicznych przebiegających wewnątrz ciekłego metalu [3]. Proces „in situ” pozwala na wytworzenie fazy wzmacniającej, która zarodkując bezpośrednio w kąpieli metalowej posiada bardzo dobry kontakt z osnową, ze względu na wysoką zwilżalność wytwarzanych faz przez ciekły metal. W omawianym procesie eliminuje się zatem skomplikowane problemy zwilżalności, typowe dla innych metod wytwarzania kompozytów.

O wyborze węglika tytanu w charakterze fazy wzmacniającej przesądzały takie właściwości TiC jak wysoka twardość, wytrzymałość, wysoki moduł sprężystości, dobra stabilność termodynamiczna w aluminium, a także znaczna odporność na ścieranie przy relatywnie niskiej gęstości. Z kolei o wyborze aluminium jako osnowy zdecydowała jego niska gęstość i wysoka odporność na korozję.

W odróżnieniu od kompozytów wytwarzanych metodą „in vitro”, w której fazę wzmacniającą wprowadza się jako obce ciało, w kompozytach wytwarzanych metodą „in situ, faza wzmacniająca powstaje w trakcie reakcji chemicznych, przebiegających w ciekłym metalu, bezpośrednio w procesie metalurgicznym. Do niezaprzeczalnych zalet metody „in situ” zaliczyć należy:

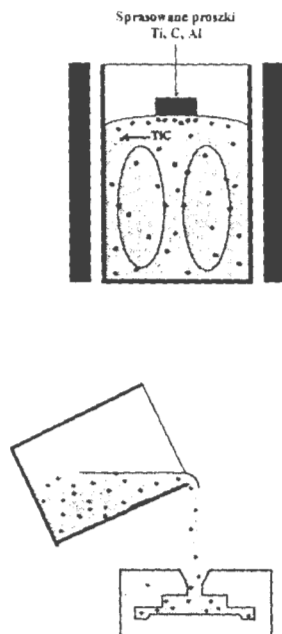
- wysoką stabilność termodynamiczną kompozytu, związaną z brakiem reakcji chemicznych w podwyższonych temperaturach, na granicy cząstka wzmacniająca – osnowa,
- zarodkowanie fazy wzmacniającej w kąpieli osnowy zapewniające czystość powierzchni międzyfazowych oraz poprawę zwilżalności. Powierzchnie międzyfazowe pozostają nie utlenione, bez zaadsorbowanych gazów, co zwiększa ich spójność z osnową,
- małe rozmiary cząstek wzmacniających oraz możliwość sterowania ich wymiarami za pomocą parametrów kinetyki reakcji w czasie syntezy kompozytów. Zmieniając udział objętościowy oraz wielkość cząsteczek wzmacniających w kompozycie można uzyskać własności mechaniczne kompozytu na poziomie nieosiągalnym przez inne klasyczne materiały,
- możliwość nadawania metodami odlewniczymi kształtów detalom oraz częściom maszyn wytwarzanych z kompozytów.

Wykorzystywanych jest kilka metod syntezy TiC w kąpieli ciekłego aluminium lub stopów aluminium. W metodzie RGI [4,5] (Reactive Gas Injection) stosuje się przedmuchiwanie metanem ciekłego stopu aluminium – tytan w czasie którego zachodzi dysocjacja metanu na wodór i węgiel. Otrzymany węgiel reaguje z tytanem w wyniku czego w kąpieli powstają węgliki tytanu. W innej metodzie, opisanej przez Nakatę [5], źródłem węgla jest reakcja rozpadu węglika krzemu w ciekłym stopie aluminium-tytan. Uwolniony węgiel reaguje z tytanem tworząc drobnodispersyjną fazę TiC. Kolejna metoda opracowana przez Martin Marietta Corporation (XD™), nie została dotychczas opublikowana w literaturze, wiadomo tylko, że polega ona na zmieszaniu proszków metalu z niemetalem i podgrzaniu otrzymanej mieszaniny do temperatury wyższej od temperatury topnienia czystego metalu [6].

Klasyczna metoda SHS (self-propagating high-temperature synthesis) polega na wytworzeniu mieszaniny proszków metali z niemetalami, a następnie lokalnym podgrzaniu powierzchni w celu zainicjowania samorzutnie rozprzestrzeniającej się silnej reakcji egzotermicznej zachodzącej w temperaturze adiabatyckiej [7].

### Zasada metody SHSB

Na podstawie analizy klasycznej metody SHS można założyć, że proces syntezy fazy wzmacniającej zachodzi także wówczas, gdy sprasowany brykiet proszków metali i niemetalu umieszczony zostanie na powierzchni kąpieli metalowej lub też wprowadzony do jej wnętrza. Założenie to legło u podstaw idei modyfikacji metody otrzymywania kompozytów „in situ”, określonej mianem SHSB, gdzie B oznacza bath (kąpiel) [8]. Schemat tej metody pokazano na rys. 1.



Rys. 1. Schemat metody syntezy SHSB  
Fig. 1 Schematic representation of SHSB process

Zmodyfikowana metoda SHSB polega na tym, że zamiast inicjowania reakcji za pomocą podgrzewania zewnętrznego, brykiety sporządzone z wybranych proszków umieszcza się na powierzchni lub wprowadza do ciekłego metalu osnowy znajdującego się w tyglu umieszczonym w piecu. W tym przypadku ciekły metal spełnia zarówno rolę medium chłodzącego reakcję egzotermiczną, jak i rozcieńczalnika, przy czym proces mieszania kąpieli, np. siłą elektrodynamyczną cewki pieca indukcyjnego, powoduje erozję brykiety i rozproszczenie produktów reakcji w ciekłym metalu.

Podstawową wadą klasycznej metody SHS, podobnie jak i metalurgii proszków, jest niemożność otrzymania wyrobu finalnego o skomplikowanych kształtach, nadto pozbawionego porowatości. Metoda SHSB eliminuje te wady, bowiem po przeprowadzeniu syntezy faz wzmacniających uzyskuje się suspensję, którą można dowolnie kształtować wykorzystując klasyczne lub specjalne metody odlewnicze.

Stosując różne czasy syntezy, jak również zmienne masy wsadów w brykietach można sterować wielkością cząstek fazy wzmacniającej, a także jej udziałem objętościowym w kompozycie.

## Metodyka badań

W badaniach wykorzystano następujące materiały: proszek tytanu o czystości 99,99% (ziarno <math>< 40 \mu\text{m}</math>), dostarczony przez firmę Alfa, proszek węgla o czystości spektralnej (ziarno <math>< 40 \mu\text{m}</math>) oraz proszek aluminium o czystości 99,99% (ziarno <math>< 44 \mu\text{m}</math>) dostarczony przez Zakłady Metalurgiczne w Skawinie. Ponadto wykorzystano wlewki aluminium posiadające skład chemiczny (w % wag.): Si <math>< 0,02</math>, Fe <math>< 0,0023</math>, Cu <math>< 0,0185</math>, Mn <math>< 0,0002</math>, Mg <math>< 0,067</math>, Cr <math>< 0,0002</math>, Ni <math>< 0,0016</math>, Zn <math>< 0,0016</math>, Pb <math>< 0,005</math>, Sn <math>< 0,0013</math>, Ti <math>< 0,0016</math>, B <math>< 0,001</math>, Al – reszta, tytan granulowany o czystości 99,99% (granulki 1- 3 mm) oraz argon o czystości 99,95 % z firmy Linde.

Odważone proszki (tablica 1), wsypywano do mieszadła o dwóch stopniach swobody i 700 obr/min w celu ujednorodnienia mieszaniny. Ustalony eksperymentalnie czas mieszania wynosił 2 godz., po czym proszki bez lepiszcza, poddawano prasowaniu pod ciśnieniem 600 MPa..

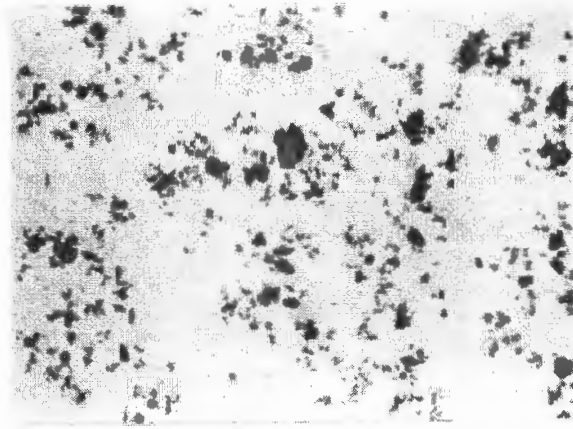
Warunki wykonania wytopów

Założony udział TiC w kompozycie	Skład stosowanych brykietów	Masa wprowadzanego TiC do kompozytu	Objętość ciekłego aluminium	Założona objętość TiC w kompozycie
% obj.	g	g	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
4	Ti = 23.66 C = 5.92 Al = 15.00	29.58	142.6	6.0
6	Ti = 35.48 C = 8.89 Al = 22.00	43.7	137.8	9.1
8	Ti = 47.31 C = 11.85 Al = 30.00	59.16	137.0	12.0
10	Ti = 59.14 C = 14.81 Al = 37.00	73.95	13.4	15.0

Wytopy wykonano w piecu próżniowym firmy Balzers VSG 02. Umieszczone w tyglu kawałki aluminium stapiano, po czym przegrzając do temperatury 1473 K kapiel, pod ciśnieniu 6,6 Pa, poddawano odgazowaniu w czasie 5 min. Po zabiegu odgazowania komorę pieca wypełniano czystym argonem, utrzymując ciśnienie na poziomie  $4 \cdot 10^4$  Pa. Następnie na powierzchni kąpieli umieszczano sprasowane brykiety. Po czasie 5 min odlewano suspensję do kokili metalowej odtwarzającej wałki o średnicy 18 mm i wysokości 100 mm. Z otrzymanych odlewów pobierano próbki do badań strukturalnych i wytrzymałościowych. Przykładową strukturę otrzymanego kompozytu pokazano na rys.2.

Dla kompozytu Al-6%TiC wykonano badania metalograficzne, w celu określenia średniego wymiaru cząstek węgla tytanu w zależności od czasu wytrzymywania kąpieli metalowej w temperaturze 1473 K po zakończeniu reakcji egzotermicznej. Wyniki tych pomiarów zestawiono w tablicy 2.

Funkcyjną zależność średniego wymiaru „r” węgla tytanu od czasu pokazano na rys.3. Jak wynika z zamieszczonych krzywych w miarę upływu czasu zwiększa się wymiar węglików, podczas gdy prędkość wzrostu cząstek ulega zmniejszeniu.

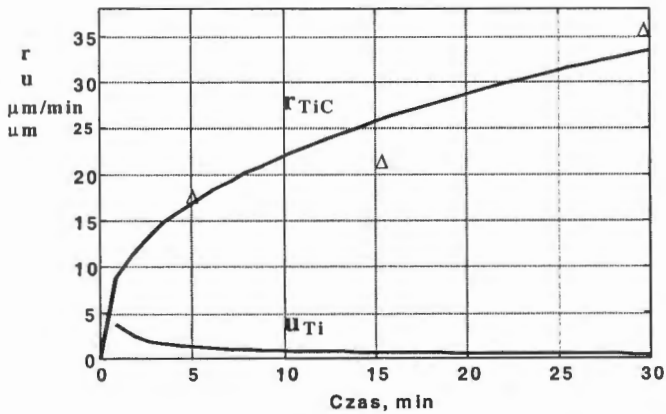


Rys. 2. Struktura kompozytu Al + 8%TiC. Pow. 250x woryginalie  
Fig. 2. Example of composite structure Al.+8%TiC. Magn.250x

tablica 2

Wpływ czasu na średni wymiar cząstek TiC

Czas, min	0	5	15	30
Średni wymiar węglików, $\mu\text{m}$	0	18	22	37



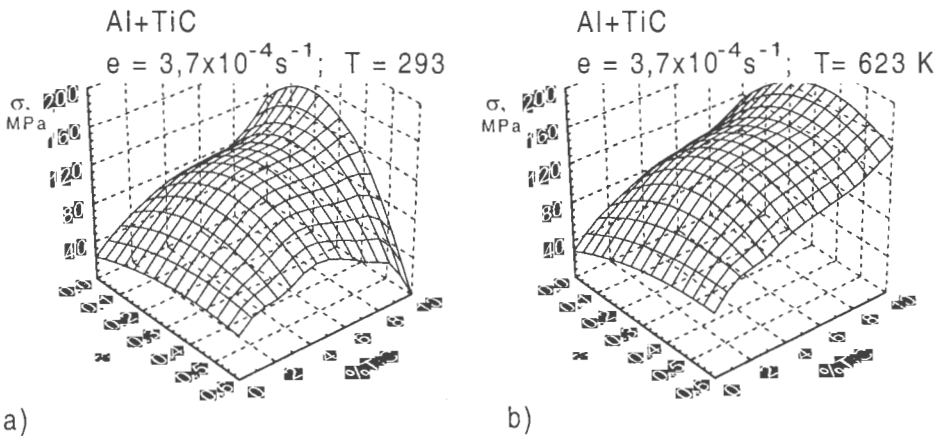
Rys. 3. Kinetyka wzrostu cząstek TiC w funkcji czasu  
Fig. 3. The kinetics of TiC particle growth in function of time

## Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów określono w testach jednoosiowego, izotermicznego ściskania, prowadzonych w temperaturach 293 i 623 K z prędkościami odkształcania różniącymi się o rząd wielkości ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$ s $^{-1}$ ); udział objętościowy fazy wzmacniającej TiC w kompozytach wynosił odpowiednio: 4, 6, 8, 10%.

Na rys.4 pokazano charakterystyki mechaniczne ( $\sigma - \epsilon - \text{TiC vol.}\%$ ) kompozytów odkształczanych ze stałą prędkością  $3,7 \times 10^{-4}$ s $^{-1}$  w temperaturach 293 (a) i 623 K (b). Stwierdzono znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych kompozytów w stosunku do czystego aluminium (wartości  $\sigma$  i  $\epsilon$  dla osnowy Al usytuowane są na zerowym poziomie zawartości TiC).

Wyznaczono także umowne granice plastyczności  $R_{02}$  dla osnowy i kompozytów o różnym udziale objętościowym fazy TiC. Przykładowo względne przyrosty wartości  $R_{02}$  ( $R_{02}^K/R_{02}^{Al} \times 100\%$ ) dla stałej prędkości odkształcania  $3,7 \times 10^{-4}$ s $^{-1}$  wyniosły odpowiednio: 369% dla temperatury odkształcania 293 K oraz 470% dla temperatury odkształcania 623 K. Analiza wpływu temperatury i prędkości odkształcania kompozytów na poziom naprężeń płynięcia plastycznego wykazała, że tak wzrost prędkości odkształcania jak i obniżenie temperatury powodują podwyższenie naprężeń płynięcia.

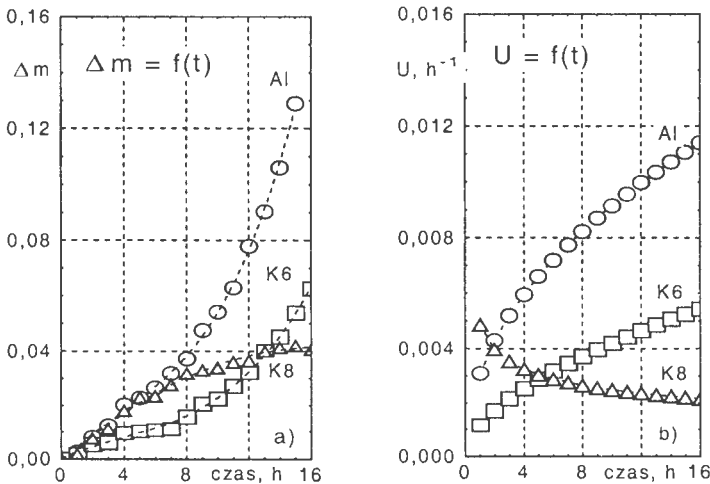


Rys. 4. Charakterystyki mechaniczne kompozytów K4, K6, K8, K10 i osnowy Al ( $\sigma - \epsilon - \text{TiC vol.}\%$ ), odkształczanych w testach ściskania z prędkością odkształcania  $3,7 \times 10^{-4}$ s $^{-1}$  w temperaturach: a) 293 K i b) 623 K.

Fig. 4. Mechanical characteristics ( $\sigma - \epsilon - \text{TiC vol.}\%$ ) of K4, K6, K8, K10 composites and Al matrix, compressed at strain rate  $3,7 \times 10^{-4}$ s $^{-1}$  at constant temperature: a) 293 K and b) 623 K.

Uzupełniające badania dotyczyły oszacowania w testach ścieralności względnego ubytku masy próbki w funkcji czasu na podstawie zależności:  $\Delta m = (m_0 - m)/m_0$ , gdzie

$m_0$  i  $m$  – masa próbki w czasie  $t = 0$  i po czasie  $t$  trwania testu, odpowiednio. Test ścieralności przeprowadzono na kompozytach K6, K8 oraz na próbkach osnowy (Al) w czterech cyklach, z których każdy trwał 4 godz. Uzyskane wyniki eksperymentalne przedstawiono na rys.5a jako zależność względnego ubytku masy próbki ( $\Delta m$ ) w funkcji czasu testu ścieralności ( $t$ ) oraz na rys.5b jako zależność podatności na ścieranie wyrażonej szybkością ścierania ( $U$ ) w funkcji czasu testu ścieralności ( $t$ ). Szybkość ścierania  $U$  wyliczano z zależności różniczkowej względnego ubytku masy próbki w postaci  $U = Abt^{b-1}$ , gdzie  $a$  i  $b$  – stałe. Przykładowo stwierdzono, że podatność na ścieranie w kompozycie K6 jest o 200% niższa w porównaniu do osnowy Al.



Rys. 5. Wpływ czasu ścierania na względny ubytek masy próbki (a) oraz podatność na ścieranie (b).

Fig. 5. The effect of abrasion time on the sample mass (a) and relative loss of mass (b) for K6, K8 composites and Al matrix.

## Wnioski

- opracowano oryginalną, prostą metodę otrzymywania kompozytów „in situ” określaną skrótem SHSB, która aktualnie jest przedmiotem rozpatrywanego wniosku patentowego,
- opisana metoda umożliwia otrzymywanie kompozytów Al + TiC, w których cząstki wzmacniające TiC w przeważającej ilości posiadają wymiar nie przekraczający 10  $\mu\text{m}$ .
- wykazano, że optymalne umocnienie kompozytów przewidzianych do pracy w podwyższonych temperaturach kształtuje się na poziomie 10% obj. TiC.

**Literatura**

1. Nukami T., Flemings M.: In situ synthesis of TiC particulate-reinforced aluminium matrix composites. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, vol, 26A, s. 1877.
2. Nukami T.: The growth of TiC particles in an Al matrix. Journal of Materials Science Letters, 1998, vol. 17, s. 267.
3. Froyen L.: In-Situ Processing of Metal Matrix Composites: An Overview, Proceedings of the International Conference Light Alloys and Composites, Zakopane, 1999, May, s.15.
4. Khatri S., Koczak M.: Formation of TiC in in situ processed composites via solid – gas, solid – liquid and liquid – gas reaction in molten Al. – Ti. Materials Science and Engineering, vol.A162 (1993), s.153.
5. Nakata H., Choh T Kanetake N.: J. Jap. Inst. Light Met. 1993, vol. 43, s.152.
6. Westwood A.R.C.: Materials for advanced studies and devices, Metallurgical Transactions B, vol.19B, (1988),s. 155 .
7. Munir A., Anselmi-Tamburini U.:Self-priopagating Exothermic Reactions. The Synthesis of High – Temperature Materials by Combustion. Materials Science Reports vol 3, (1989), s.277.
8. Janas A., Podstawy wytwarzania kompozytu Al+TiC i ocena jego wybranych właściwości mechanicznych, Praca doktorska, Wydział Odlewnictwa AGH, 1999

Recenzował: prof. zw. dr hab. inż. Zdzisław Samsonowicz