https://doi.org/10.62753/ctp.2003.18.8.8

Józef Śleziona[1], Maciej Dyzia[2], Jakub Wieczorek[3]
Politechnika Śląska, Zakład Kompozytów, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

KOMPOZYTY ZBROJONE FAZAMI MIĘDZYMETALICZNYMI WYTWARZANE METODĄ *IN SITU* Z WYKORZYSTANIEM $FeO \cdot TiO_2$

Kompozyty wytwarzane metodą *in situ* o osnowie aluminium stanowią nową grupę materiałów. Metody ich wytwarzania oparte są na wykorzystaniu reakcji aluminotermicznej zachodzącej pomiędzy aluminium i tlenkami metali. W pracy przedstawiono nową koncepcję technologiczną polegającą na wytworzeniu zawiesiny cząstek złożonego tlenku żelazotytanu-ilmenitu ($FeO \cdot TiO_2$) w ciekłym aluminium metodą mechanicznego mieszania. Parametry prowadzenia procesu syntezy ustalono w oparciu o wyniki badań termograwimetrycznych (rys. 2), które wykazały, że dla zastosowanego układu proces syntezy kompozytu można realizować w warunkach reakcji dyfuzyjnej i chemicznej. Skład kompozytu ustalono na podstawie obliczeń termodynamicznych, które wykazały, że dla warunków umożliwiających wytworzenie zawiesiny optymalny udział cząstek ilmenitu w stosunku do aluminium wynosi co najmniej 1:8 (udziały molowe) (rys. 1). Dla ustalonych warunków przeprowadzono proces syntezy kompozytu, w wyniku którego otrzymano kompozyt o składzie fazowym Al_3Ti, Al_3Fe, Al_2O_3 (rys. 6). Efekty realizacji procesu wytwarzania kompozytów na poszczególnych stadiach zilustrowano strukturami materiału (rys. rys. 3-5). Rysunek 3 pokazuje strukturę ilmenitu w osnowie aluminium bezpośrednio po procesie wytworzenia zawiesiny, rysunek 4 - strukturę po procesie wygrzewania w temperaturze 900°C (proces dyfuzyjny), a rysunek 5 - po dodatkowym procesie syntezy w temperaturze powyżej 1000°C. Po tych stadiach realizacji technologii materiały nie różnią się pod względem składu fazowego, jednakże morfologia faz jest różna. Korzystną morfologię faz otrzymuje się po procesie syntezy w 1000°C, gdyż synteza kompozytu w niższej temperaturze prowadzi do tworzenia skupisk faz międzymetalicznych i cząstek tlenku glinu w obszarze pierwotnie zajmowanym przez ilmenit.

Słowa kluczowe: **kompozyty *in situ*, metoda mieszania, aluminium, ilmenit, synteza wysokotemperaturowa, fazy międzymetaliczne**

COMPOSITES REINFORCED WITH INTERMETALLIC PARTICLES PRODUCED BY *IN SITU* METHOD USING $FeO \cdot TiO_2$

Composites obtained by *in situ* method are new group of materials. Their method of producing basis on the aluminothermal reaction becomes between aluminium and metal oxides. The new technological concept consists of production of ceramics suspension of ilmenite powders in liquid aluminium by stirring method, and in the next step high temperature synthesis in this paper has been shown. Parameters of high temperatures synthesis established basis on the results of thermogravimetrical research (Fig. 2). For applied system metal-oxide the synthesis of composite may be realized in diffusion and chemical reaction of condition. Constitution of composite has been determined on the results of thermodynamic calculation which show for condition make possible creation of suspension the optimal fraction of ilmenite particles in liquid aluminium minimum 1:8 (mole fraction) (Fig. 1). For settle condition the synthesis of composites has been made. In composite the Al_3Ti, Al_3Fe and Al_2O_3 phases has been obtained (Fig. 6). The structure of composite for each step of technology has been investigated (Figs. 3-5). Figure 3 illustrates structure of ilmenite in aluminium matrix after stirring process. Figure 4 illustrates structure of composite after treatment at 900°C (diffusion process) and Figure 5 after additionally process of synthesis above 1000°C. The phase constitution of composites after these technological treatments is similar, but phase morphology is different. Preferable morphology of composites gives synthesis at 1000°C. Synthesis of composites in low temperatures led to creation of agglomeration of intermetallic phases and particles of alumina in primary areas of ilmenite.

Key words: ***in situ* composites, stirring method, aluminium, ilmenite, high temperature synthesis, intermetallic particles**

WPROWADZENIE

Nowa grupę kompozytów znajdującą coraz większe zainteresowanie stanowią kompozyty i materiały na osnowie faz międzymetalicznych. Wynika to przede wszystkim z trudności w uzyskaniu kompozytów zbrojonych cząstkami dyspersyjnymi metodami odlewniczymi. Materiały zbrojone dyspersyjnie muszą zawierać cząstki o wielkości poniżej 5 μm w ilości nawet do 15% obj. Dla uzyskania efektu umocnienia wystarczy uzyskać w osnowie zbrojenie dyspersyjne w ilości do 10% [1]. Wprowadzenie tak małych cząstek do ciekłego metalu jest praktycznie niemożliwe. Przeciwdziałają temu zjawiska zwilżania i aglomerowania cząstek. Dodatkowo pomiędzy cząstkami a osnową trudno jest uzyskać dobre połączenie adhezyjne. Duże nadzieje wiąże się obecnie z metodami *in situ* polegającymi na wytworzeniu w ciekłym metalu faz umacniających koherentnych z osnową o wielkości często poniżej 1 μm. Metody te

[1] dr hab. inż., prof. PŚ, [2,3] mgr inż.

wykorzystują reakcję *in situ* (reakcję wymiany, reakcję aluminotermiczną), zachodzącą pomiędzy wprowadzanym reagentem (w postaci gazowej ciekłej lub stałej) a metalem osnowy [2]. Rozwiązanie takie prowadzi do uzyskania w osnowie cząstek ceramicznych Al_2O_3 oraz faz międzymetalicznych. Omawiane rozwiązanie bazuje na reakcji egzotermicznej, w przypadku stopów Al często określanej jako reakcje aluminotermiczne. Reakcje te zachodzą pomiędzy aluminium i tlenkami metali, takimi jak FeO, TiO_2, SiO_2, NiO, Nb_2O_5, Fe_2O_3 [3], i przebiegają bardzo szybko. Kinetyka tych reakcji zależy od stopnia dyspersji reagentów, składu fazowego i ilościowego oraz temperatury. Mogą zatem przebiegać dyfuzyjnie lub chemicznie. Szeroki przegląd znanych rozwiązań technologicznych metod *in situ* szeroko opisano w pracach Froyena [4, 5] oraz w pracach [6-8]. Rozwiązanie technologiczne polegające na wytworzeniu zawiesiny cząstek ceramicznych (aktywnych chemicznie z aluminium) jest jednym z perspektywicznych rozwiązań umożliwiających uzyskanie materiału wsadu do reakcji syntezy kompozytów. Rozwiązanie takie opracowane przez autorów wykorzystano do wytworzenia materiału do syntezy.

Celem pracy jest ocena przydatności technologii wytwarzania zawiesiny w układzie Al-tlenek do otrzymania kompozytów zbrojonych cząstkami dyspersyjnymi uzyskanymi *in situ*.

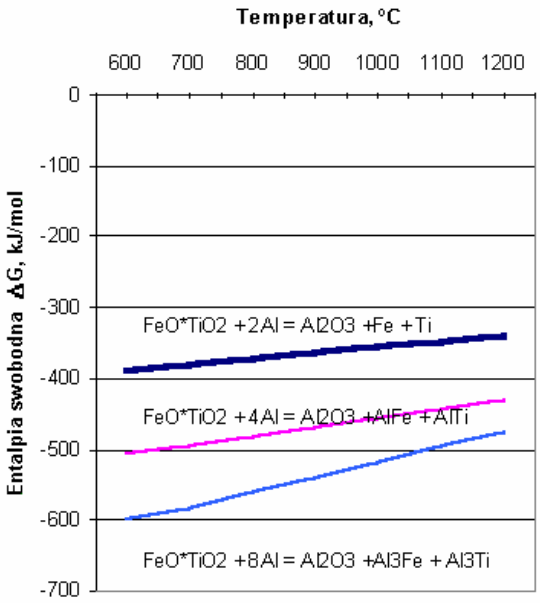
MATERIAŁY DO BADAŃ

Do wytworzenia kompozytów użyto aluminium w gatunku A0 produkcji IMN Skawina i proszku ilmenitu produkcji norweskiej. Skład chemiczny ilmenitu wg firmy Titania (Norwegia) jest następujący:
44,35% TiO_2, 2,81% SiO_2, 3,80% MgO, 0,2% V_2O_5; reszta 35,94% Fe i łącznie 0,167% (P,S).

Ilmenit (FeO · TiO_2) jest minerałem zawierającym 36,8% Fe, 31,6% Ti i 31,6% O (gęstość 4,50÷4,72 g/cm^3) (teoretycznie zawiera 52,66% TiO_2, 47,34% FeO). Krystalizuje w układzie romboedrycznym. Cechują go charakterystyczne kryształy grubotabliczkowe, niekiedy płytkowe o twardości 5÷6 w skali Mohsa [9].

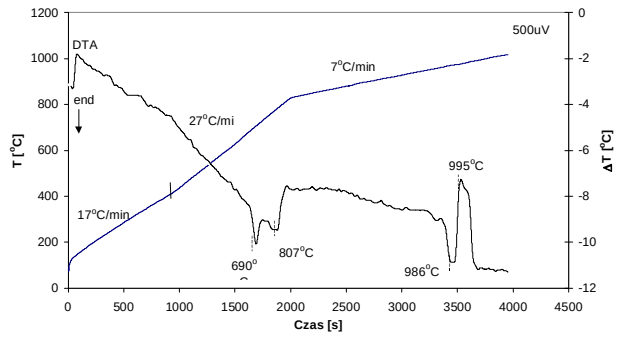
ANALIZA ODDZIAŁYWANIA ALUMINIUM Z ILMENITEM

Ilmenit wchodzi w reakcje z aluminium i podlega redukcji do żelazotytanu z utworzeniem żużla zawierającego tlenek glinu [2]. Przyjmując to założenie, wytworzenie kompozytów na osnowie Al zbrojonych cząstkami Al_2O_3 i fazami międzymetalicznymi z układu AlFe i AlTi taki przebieg reakcji jest niekorzystny. Dla określenia możliwości tworzenia w reakcji aluminium z ilmenitem związków międzymetalicznych przeprowadzono analizę termodynamiczną reakcji pomiędzy Al a FeO · TiO_2, wyznaczając entalpię swobodną reakcji. Obliczenia wykonano, korzystając z programu obliczeniowego HSC4 i danych termodynamicznych zawartych w opracowaniu Knacke'a i Barina [10]. Wyniki obliczeń przedstawiono w postaci wykresu zmian entalpii swobodnej reakcji ilmenitu z aluminium w funkcji temperatury (rys. 1). Wykonano również badania przebiegu reakcji pomiędzy aluminium i wprowadzonym do niego w procesie mieszania ilmenitem. Badania wykonano na termograwimetrze Setaram (typ GDTD16) w atmosferze helu. Wyznaczono krzywą DTA przy ogrzewaniu reagentów z prędkością 15°C/min, na podstawie której stwierdzono, że przebiega ona dwustopniowo. Dla uzyskania szczegółowych informacji przeprowadzono dodatkowe badania przy ogrzewaniu reagentów z prędkością 27°C/min do temperatury topnienia aluminium, a następnie z prędkością 7°C/min (rys. 2).



Rys. 1. Zmiana entalpii swobodnej wybranych reakcji ilmenitu FeO · TiO_2 z aluminium

Fig. 1. Change of free enthalpy of some reaction between ilmenite FeO · TiO_2 and aluminium



Rys. 2. Krzywa DTA nagrzewania układu Al-20%FeO · TiO_2 wytworzonego metodą ciekłofazową (zawiesinową w temperaturze 700°C) (hel, materiał wzorca Al_2O_3)

Fig. 2. DTA curve of Al-20% FeO · TiO_2 system during heating (helium, Al_2O_3). Composite has been obtained by stirring method at 700°C

Jak widać z wykresu (rys. 1), największe prawdopodobieństwo przebiegu reakcji daje układ ze znacznym nadmiarem aluminium prowadzący do powstania faz Al_3Ti i Al_3Fe. Wybór tego układu dla metody zawiesinowej jest odpowiedni, gdyż do ciekłego metalu łatwo udaje się wprowadzić do 20% obj. cząstek ceramicznych. W niskiej temperaturze, przy tym udziale objętościowym cząstek, otrzymuje się ciecz o właściwościach tiksotropowych. Utrudnia to kształtowanie wyrobów tradycyjnymi metodami odlewania. Z kolei przebieg reakcji egzotermicznej pomiędzy Al a ilmenitem analizowany metodą DTA wskazuje, że przebiega ona dwuetapowo (rys. 2). Od temperatury 807°C do temperatury 980°C reakcja ma charakter dyfuzyjny i nie obserwuje się intensywnego wydzielania ciepła reakcji. Dopiero po przekroczeniu temperatury 990°C widoczny jest silny efekt egzotermiczny. Taki przebieg reakcji pomiędzy aluminium a wprowadzonym do niego ilmenitem daje duże możliwości sterowania procesem syntezy kompozytów. Realizacja technologii składać musi się zatem z dwóch etapów: etapu wytworzenia zawiesiny w możliwie najniższej temperaturze, tak by uniknąć inicjacji reakcji syntezy oraz etapu właściwej syntezy, która może przebiegać również dwuetapowo. Wygrzewanie substratów następuje w temperaturze do 980°C przez określony czas (dominacja reakcji dyfuzyjnej) oraz powyżej 1000°C (reakcja egzotermiczna prowadząca do stopienia substratów i zakończenia procesu syntezy kompozytu). W zależności od stopnia przereagowania substratów w pierwszym okresie wygrzewania efekt egzotermiczny przy ogrzewaniu w temperaturze powyżej 1000°C może być różny, co w zdecydowany sposób wpływa na morfologię powstałych faz. Dotyczy to zwłaszcza uzyskania w osnowie znacznej ilości cząstek tlenku glinu, który w przypadku gwałtownego przebiegu reakcji przechodzi do żużla.

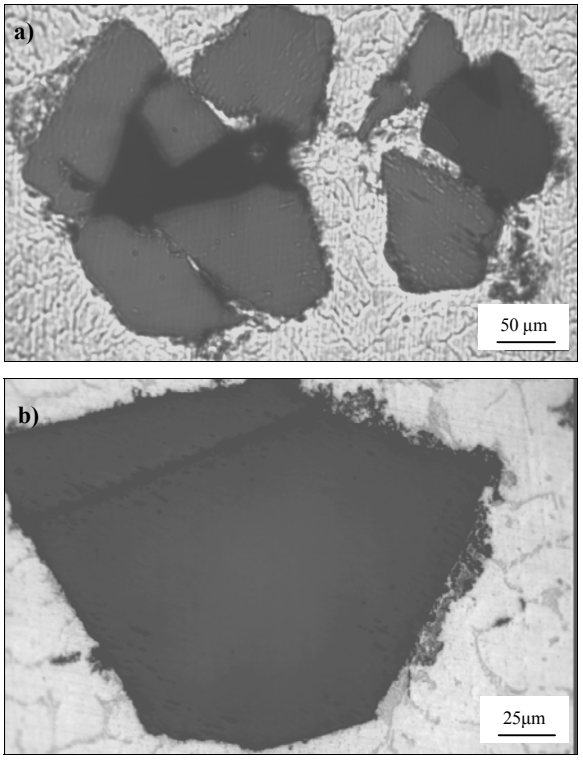
PRZEBIEG EKSPERYMENTU

Do wytworzenia zawiesiny cząstek ilmenitu w ciekłym aluminium wykorzystano stanowisko technologiczne opisane w pracy [11]. Proces wytwarzania zawiesiny polegał na odpowiednim przygotowaniu cząstek ilmenitu z następnym ich wprowadzeniem do mieszanego mechanicznie ciekłego aluminium. Do ciekłego aluminium wprowadzono 20% wag. ilmenitu o wielkości cząstek poniżej 70 μm. Parametry procesu mieszania dobrano tak, by uzyskać zawiesinę o możliwie najmniejszym stopniu zagazowania i dużej jednorodności. Po wytworzeniu zawiesiny kompozyt formowano we wlewnik o średnicy 50 mm. Materiał do syntezy pobrano z wlewków metodą mechanicznego wycinania. Syntezę kompozytów realizowano wg dwóch wariantów: wygrzewanie w temperaturze 1000°C oraz wygrzewanie dwustopniowe w temperaturze 900°C/2 h z następnym przetopieniem w piecu indukcyjnym. Po każdym etapie technologii pobierano próbki do badań metalograficznych i rentgenowskich w celu określenia stopnia przereagowania ilmenitu.

W wypadku zastosowania wygrzewania w temperaturze 1000°C zachodziła gwałtowna reakcja aluminotermiczna, prowadząca do uzyskania jedynie stopu FeTiAl z dużą ilością żużla. Natomiast wygrzewanie dwustopniowe zapewniło uzyskanie materiału o pożądanym składzie fazowym. Niemniej przebieg reakcji aluminotermicznej po uprzednim wygrzaniu substratów w temperaturze 900°C jest również gwałtowny, ale daje produkt bez żużla. Taki sposób realizacji syntezy prowadzi do uzyskania kompozytu składającego się z faz: Al_3Ti, Al_3Fe, Al_2O_3 i Al. Potwierdziły to wyniki badań rentgenowskich.

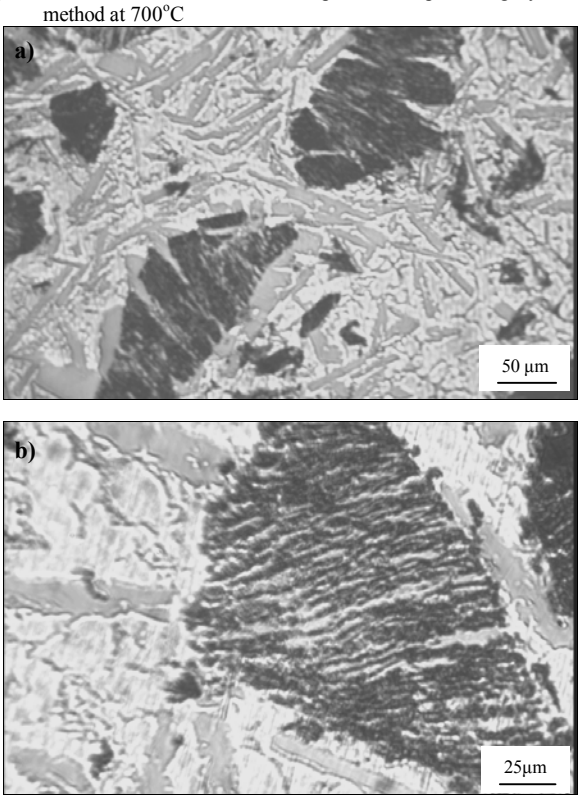
STRUKTURA MATERIAŁU

Strukturę otrzymanych materiałów badano na mikroskopie świetlnym MeF-2 firmy Reichert i elektronowym Hitachi typ S-4200 z mikroanalizatorem (Voyager 3100 firmy Noran Instruments). Skład fazowy kompozytów określono metodą rentgenowską. Badania wykonano na dyfraktometrze JDX-7S firmy JEOL z pionowym układem ogniskowania (anoda Cu, napięcie 40 kV, prąd 20 mA). Identyfikację fazową wykonano przy wspomaganiu programem komputerowym PCSIWIN wykorzystującym bazę danych w postaci kartotek JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000.



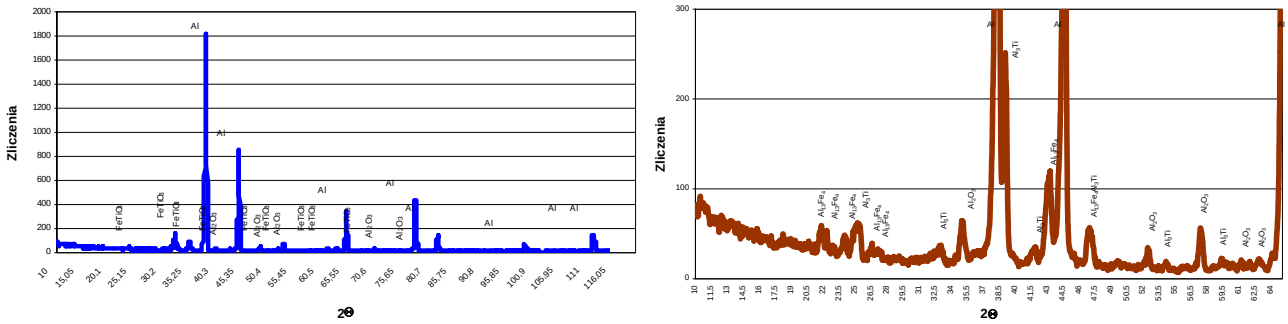
Rys. 3. Struktura kompozytu Al-FeO · TiO_2 po procesie wytworzenia zawiesiny w temperaturze 700°C

Fig. 3. Structure of Al-FeO · TiO_2 composite after producing by stirring method at 700°C



Rys. 4. Struktura odlewu kompozytowego otrzymanego po wygrzaniu zawiesiny w temperaturze 1000°C/2 h: a) pow. 100x, b) pow. 250x, podobnie jak na rys. a widoczne pasmowe ułożenie cząstek tlenku glinu w osnowie Al_3Ti w otoczeniu dużych cząstek typu Al_3Fe

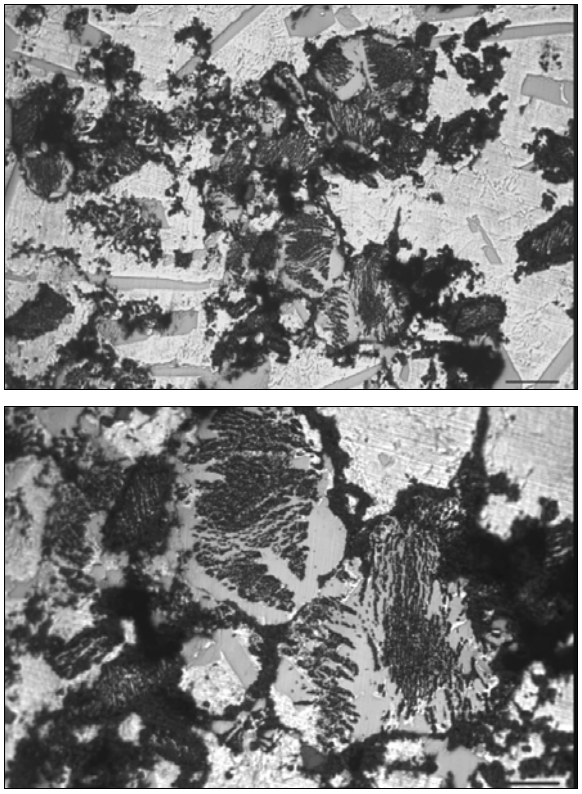
Fig. 4. Structure of cast composite obtained after heating at 1000°C/2 h, a) magn. 100x, b) magn. 250x, similarly like on the fig. a the layer displacement of alumina particles in Al_3Ti matrix in around large particles of Al_3Fe



Rys. 6. Rentgenogram kompozytu po wytworzeniu zawiesiny metodą mieszania w temperaturze 700°C (a) (układ Al-FeO · TiO_2) i po procesie syntezy (obecność faz Al_3Ti, Al_3Fe, Al_2O_3) (b)

Fig. 6. Roentgenogram of composite after producing of suspension by stirring method at 700°C (system Al-FeO · TiO_2) (a), and after synthesis of composite (presence of Al_3Ti, Al_3Fe, Al_2O_3 phases) (b)

Strukturę kompozytu po wytworzeniu zawiesiny pokazano na rysunku 3. Nie stwierdzono w osnowie produktów reakcji aluminium z ilmenitem zarówno metodą EDX, jak i metodą rentgenowską. Obok Al występuje ilmenit oraz Al_2O_3, pochodzący z utleniania. Dopiero po procesie wygrzewania w temperaturze 900°C w strukturze kompozytu stwierdzono obecność faz: Al_3Ti, Al_3Fe i Al_2O_3, bez obecności ilmenitu FeO·TiO_2. Strukturę materiału po tym etapie procesu pokazano na ry-



Rys. 5. Struktura kompozytu po uprzednim wygrzaniu w temperaturze 900°C i przetopieniu (stwierdzony efekt reakcji egzotermicznej)

Fig. 5. Structure of composite after heating at 900°C and remelting (the exothermal reaction was found)

sunku 4. Widać wyraźne pasmowe ułożenie produktów reakcji dyfuzyjnej. Przy czym obszar zajmowany pierwotnie przez ilmenit składa się z cząstek tlenku glinu i fazy Al_3Ti, natomiast faza Al_3Fe powstaje poza tym obszarem w osnowie Al. Przetopienie takiego materiału (po 2 godzinach wygrzewania w 900°C) prowadzi mimo to do reakcji aluminotermicznej (prawdopodobnie powstałe fazy nie są równowagowe). Strukturę kompozytu po przetopieniu pokazano na rysunku 5. Morfologia występujących faz jest zupełnie inna ani-żeli po wygrzewaniu w 900°C, mimo stwierdzenia metodami rentgenowskimi obecności tych samych faz. Przykładowy rentgenogram kompozytu pokazano na rysunku 6.

PODSUMOWANIE

Zastosowanie procedury technologicznej, polegającej na wytworzeniu zawiesiny cząstek ilmenitu w ciekłym aluminium z następnym procesem syntezy, pozwala wytworzyć kompozyt o zbrojeniu heterofazowym. Udział objętościowy powstałych faz zależy od udziału ilmenitu w aluminium. W wypadku zastosowania 20% udziału cząstek ilmenitu uzyskuje się 11% obj. cząstek Al_2O_3 i 16% obj. cząstek faz Al_3Fe i Al_3Ti. Powstała faza ceramiczna Al_2O_3 i międzymetaliczna Al_3Ti zajmują pierwotne obszary ilmenitu, natomiast faza Al_3Fe powstaje w osnowie Al. Zjawisko zachowania pierwotnej struktury rozmieszczenia cząstek nie jest korzystne. Synteza kompozytu z wykorzystaniem cząstek ilmenitu wymaga dalszych badań dla uzyskania jednorodnej struktury. Przeprowadzone próby syntezy wskazują, że taka możliwość istnieje.

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

LITERATURA

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

[2] Gupta M., Surappa M.K., Processing microstructure mechanical properties of Al base metal matrix composites syntethyzied using casting route, Rew. Engineering Materials 1995, 104-107, 1, 259-274.

[3] Ljakishlew N.P., Pliner Ju.L., Ignatenko G.F., Lappo S.I., Aluminotermia, Metallurgia, Moskwa 1978.

[4] Froyen L., In situ processing of MMCs end of the wetting problems? Transactions of Japan Welding Research Institute, 30 (2001) Special Issue, Proceedings of HTC-2000.

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

[6] Tjong S.C., Ma Z.Y., Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites, Mat. Sci. and Engineering 2000, 29, 49-113.

[7] Ghomashchi M.R., Fabrication of near net-shaped Al-based intermetallics matrix composites, Journal of Materials Processing Technology 2001, 112, 227-235.

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

[9] Bolewski A., Mineralogia szczegółowa, WG, Warszawa 1965.

[10] Barin I., Knacke O., Thermo-chemical properties of inorganic substances, Springler-Verlag, Berlin, Heildelberg, New York 1973.

[11] Śleziona J., Kształtowanie właściwości kompozytów stop aluminium cząstki ceramiczne wytwarzanych metodami odlewniczymi, Zeszyty Naukowe Politechniki Śl., Hutnictwo 47, Gliwice 1994.

Recenzent
Katarzyna Pietrzak