

Maciej Dyzia, Józef Śleziona*

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, Poland

* Corresponding author. E-mail: jozef.sleziona@polsl.pl

Otrzymano (Received) 11.02.2008

KOMPOZYTY O OSNOWIE ALUMINIUM ZBROJONE DYSPERSYJNYMI FAZAMI AZOTKOWYMI

Azotek aluminium (AlN) jest coraz częściej stosowany jako faza zbrojąca w kompozytach o osnowie będącej stopem aluminium. Uzyskanie efektu zbrojenia dyspersyjnego możliwe jest poprzez wykorzystanie mechanizmów reakcji *in situ* pomiędzy aluminium a reagentami zawierającymi azot. Duże znaczenie ma również dobra zwilżalność oraz brak reakcji z ciekłym aluminium powstających faz azotkowych, które są bardziej stabilne niż proszek AlN wprowadzany do osnowy metodami *ex situ*. W technologiach z ciekłą osnową metalową realizuje się najczęściej procesy w układzie ciecz-gaz lub ciecz-ciało stałe. Reakcja aluminium z azotem jest egzotermiczna i termodynamicznie prawdopodobną w szerokim zakresie temperatury. W temperaturze 700°C entalpia tworzenia (ΔH) azotku aluminium wynosi $-658,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a energia swobodna Gibbsa (ΔG) - $215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Na proces azotowania mają wpływ takie czynniki, jak: rozpuszczalność azotu w ciekłym aluminium i jego stopach, efekt pasywacji, reakcyjność gazów lub mieszanin gazów używanych do procesu (N_2 , NH_3), dodatki stopowe, atmosfera reakcji, temperatura i ciśnienie procesu. Odpowiedni dobór warunków reakcji *in situ* umożliwi uzyskanie odpowiedniego składu fazowego i morfologii zbrojenia. Praca dotyczy możliwości wykorzystania bezpośredniej reakcji pomiędzy ciekłym aluminium a azotem w warunkach podwyższonego ciśnienia tego gazu. Proces azotowania stopu aluminium z dodatkiem 3% magnezu realizowano w komorze reakcyjnej umożliwiającej uzyskanie podwyższonego ciśnienia azotu (300 kPa). W wyniku wygrzewania stopu osnowy przez jedną godzinę w temperaturze 1000°C uzyskano produkty reakcji tylko na powierzchni próbki, natomiast pięciogodzinny proces zakończył się całkowitym przereagowaniem komponentów i wytworzeniem azotków aluminium, co potwierdziły badania rentgenograficzne i analiza EDS.

Słowa kluczowe: kompozyty *in situ*, zbrojenie dyspersyjne, azotki aluminium

ALUMINIUM MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH FINE ALUMINIUM NITRIDE PARTICLES

Aluminium nitride is expected to be favourable reinforcement phase for aluminium matrix composites. Reinforcement effects could be obtained when particles formed by *in situ* process were sized less than $1 \mu\text{m}$ and disposed uniformly in the matrix. More important is good wettability obtained AlN phases, lack of reaction with liquid aluminium and better chemical stability than AlN powder introduced to matrix by *ex situ* methods. During the liquid-phase process liquid-gas and liquid-solid reactions between aluminium and reacting substance containing nitride were realized. According to thermodynamically point of view, aluminium nitriding is an exothermic process and is quite energetically favourable throughout a wide range of temperatures. At 700°C, the process enthalpy for reaction amounts to $-658.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, while free enthalpy amounts to $215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The nitriding process is influenced by factors such as nitrogen's solubility in liquid aluminium and its alloys, passivation effect, reactivity of gases or gas mixtures used for the process (N_2 , NH_3), alloying additions, reaction atmosphere, process temperature and pressure. Proper control of synthesis process leads to the formation expected reinforcement phases and they morphology. Presented results of researches concerning possibilities of obtaining ultrafine aluminium nitride particles via *in situ* reaction between liquid aluminium alloys (with 3% addition of Mg) and nitrogen gas in higher pressure (300 kPa). During 1 hour nitridation process at 1000°C the layer of reaction products was obtained, while the reaction was take 5 hours components react completely. Presence of Al-N system phases were confirmed by XRD and EDS analysis.

Keywords: *in situ* composites, fine reinforcement phase, aluminium nitride

WPROWADZENIE

Kompozyty o osnowie w postaci stopów aluminium (AIMMC) są grupą materiałów, które ze względu na swoje właściwości (wysoki moduł sprężystości, duża sztywność) coraz częściej są wykorzystywane w nowoczesnych konstrukcjach inżynierskich. Kompozyty zbro-

jone cząstkami ceramicznymi (Al_2O_3 , SiC) są stopniowo wdrażane do produkcji w przemyśle motoryzacyjnym, elektronicznym czy lotniczym przede wszystkim ze względu na dużą odporność na zużycie w warunkach tarcia. Jednak uzyskanie materiałów o podwyższonych

właściwościach mechanicznych wymaga zastosowania zbrojenia dyspersyjnego, które jest stabilne termodynamicznie, ma mniejszą skłonność do pęknięcia, a ze względu na brak warstw pośrednich jest dobrze połączona z osnową [1]. Uzyskanie tego typu zbrojenia jest możliwe dzięki reakcji *in situ*, jaka zachodzi między reagentem a materiałem osnowy. Jedną z możliwości uzyskania faz dyspersyjnych daje reakcja w układzie gaz-metal. Materiał kompozytowy powstaje w procesie, w którym można wyróżnić trzy etapy: dysocjację gazu reaktywnego, syntezę faz wzmacniających i kinetykę ich wzrostu [2]. Cząstki zbrojenia - węgliki lub azotki powstają w wyniku reakcji pęcherzy gazowych z dodatkami stopowymi metalu. Jako materiał osnowy najczęściej stosowane są metale nieżelazne (Al, Cu, Mg, Ni lub Ti). Powstająca dyspersyjna faza zbrojąca jest stabilna termodynamicznie i czysta chemicznie. Istotną zaletą tej metody jest możliwość zastosowania technik odlewniczych do formowania wyrobów. Ma ona jednak ograniczenia w postaci małego udziału fazy zbrojącej, która wykazuje tendencję do sedymentacji. Możliwość powstawania fazy zbrojącej ograniczona jest do układów, w których reagentem jest węgiel (jako reaktywny gaz może być wprowadzana mieszanina $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$) lub azot, a reakcja wymaga temperatury 1200°C i prowadzona jest z udziałem atmosfery ochronnej [3].

Ze względu na swoje właściwości: wysoką wytrzymałość i twardość ($\text{HV}_{0,5} 11 \text{ GPa}$), przewodnictwo cieplne $80 \div 260 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, współczynnik rozszerzalności cieplnej $4,5 \div 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ azotek aluminium (AlN) coraz częściej jest wykorzystywany jako dyspersyjna faza zbrojąca w osnowie w postaci stopów aluminium [4]. Zaletą tych faz jest także brak reakcji pomiędzy aluminium i AlN w przeciwieństwie do układu Al-SiC, gdzie może tworzyć się niekorzystna faza Al_4C_3 [5]. Metody otrzymywania faz azotkowych oparte są głównie na reakcji karbotermicznej, gdzie Al_2O_3 lub $\text{Al}(\text{OH})_3$ redukowane są przez węgiel w atmosferze N_2 w temperaturze 1300°C lub w reakcji proszku aluminium z azotem albo amoniakiem [6]. Wykorzystywane są także reakcje w trakcie niskociśnieniowej lub ciśnieniowej infiltracji ciekłego metalu gazem, reakcje azotowania z wykorzystaniem plazmy, a także metodami mechanicznego stopowania (MA) lub też spiekania w atmosferze azotu lub amoniaku [7].

Z termodynamicznego punktu widzenia azotowanie aluminium jest procesem egzotermicznym i energetycznie dość korzystnym w szerokim zakresie temperatury. Fazę AlN w osnowie aluminium można uzyskać metodą bezpośrednią lub pośrednią. Bezpośrednie azotowanie polegające na wprowadzeniu do ciekłego stopu aluminium pęcherzyków gazu reakcyjnego, np. azotu, przy sprzyjającej termodynamice procesu, jest utrudnione z punktu widzenia kinetyki tego procesu. Aluminium pokrywa się zwartą warstwą pasywacyjną azotków i reakcja azotowania może zostać zahamowana. Metoda pośrednia wymaga zastosowania domieszki Mg do cie-

kiego metalu i składa się z formowania pośredniego azotku Mg_3N_2 , po czym następuje reakcja wymiany z wytworzeniem AlN. W tym przypadku warunki kinetyczne powstawania pośredniego azotku i następnie reakcji wymiany są sprzyjające. Udział Mg w stopie prowadzi we wstępnej fazie do formowania zwartej, pasywacyjnej warstewki azotków na powierzchni stopu, która rozbijana jest przez parujący Mg, następnie zachodzi reakcja objętościowa, w której AlN jest rozproszony w całej objętości osnowy, a w trzecim etapie następuje całkowita konwersja Al na AlN [8-10].

BADANIA EKSPERYMENTALNE

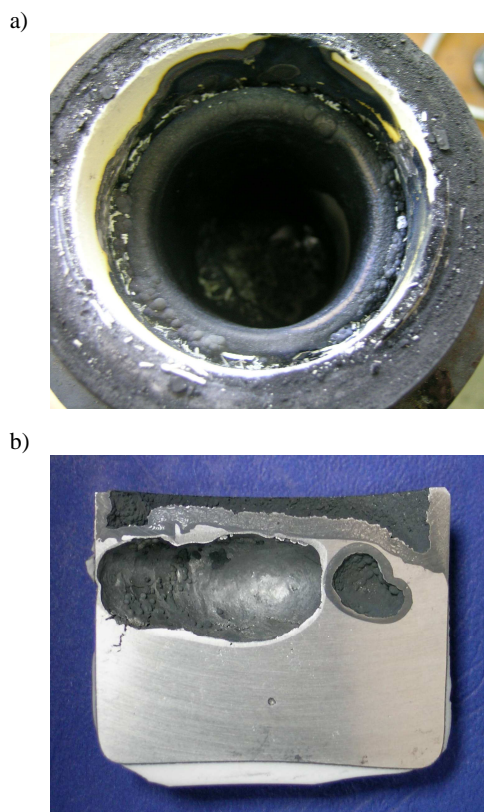
W badaniach użyto stopu aluminium z dodatkiem 3% Mg. W reakcji wykorzystano azot 5.0 o czystości 99,999% oraz argon 5.0 o czystości 99,999% dostarczane przez Messer Polska. Próbki o wadze 160 g umieszczono w tyglach korundowych.

Eksperymenty realizowano w komorze reakcyjnej, którą ogrzewano w piecu sylitowym. Po zamknięciu pokrywy wtłoczono do komory argon, wytwarzając nadciśnienie 30 kPa, następnie za pomocą pompy próżniowej odpompowano gaz z komory, obniżając ciśnienie do 30 kPa (podciśnienie). Proces ten powtórzono dwukrotnie, w celu zapewnienia w komorze atmosfery ochronnej. Po roztopieniu osnowy, w temperaturze 850°C , odpompowano argon i wprowadzono do komory azot, uzyskując jego ciśnienie na poziomie 300 kPa. Stop osnowy podgrzano do 1000°C i w tej temperaturze wygrzewano przez 1 godzinę. W drugiej próbie proces azotowania w temperaturze 1000°C prowadzono przez 5 godzin.

Materiał studzono w komorze w warunkach podwyższonego ciśnienia azotu. Po otwarciu komory reakcyjnej zauważono, że na powierzchni tygli wytworzył się żółtawy osad (rys. rys. 1, 2). Autorzy pracy [11] zaobserwowali podobne zjawisko, identyfikując powstałe produkty jako azotek magnezu Mg_3N_2 . Obecność tej fazy na powierzchni próbki potwierdza pośredni przebieg reakcji pomiędzy aluminium i azotem z udziałem Mg. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wnętrze komory po procesie azotowania. W procesie trwającym 1 godzinę reakcja miała wyraźny charakter powierzchniowy; w górnej części utworzona została warstwa produktów reakcji. W wyniku reakcji trwającej 5 godzin komponenty całkowicie przereagowały, tworząc kruchą fazę o wyraźnej warstwowej budowie. Obserwacja wnętrza komory reakcyjnej potwierdza również egzotermiczny charakter reakcji z efektem parowania fazy metalicznej i późniejszym osadzaniem się produktów reakcji na ściankach tygla i komory.

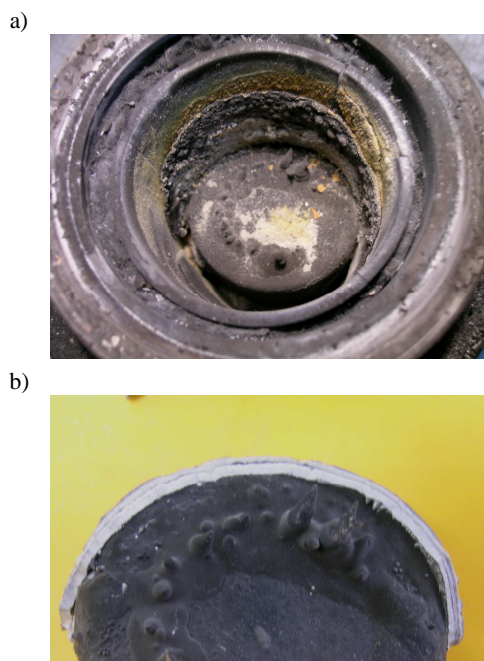
Na rysunku 3 przedstawiono strukturę powierzchniowej warstwy wytworzonej po procesie azotowania w czasie 1 godziny. Analiza fazowa wykonana została metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na poli-

kryształach przy użyciu dyfraktometru JDX-7S firmy JEOL (rys. 4).



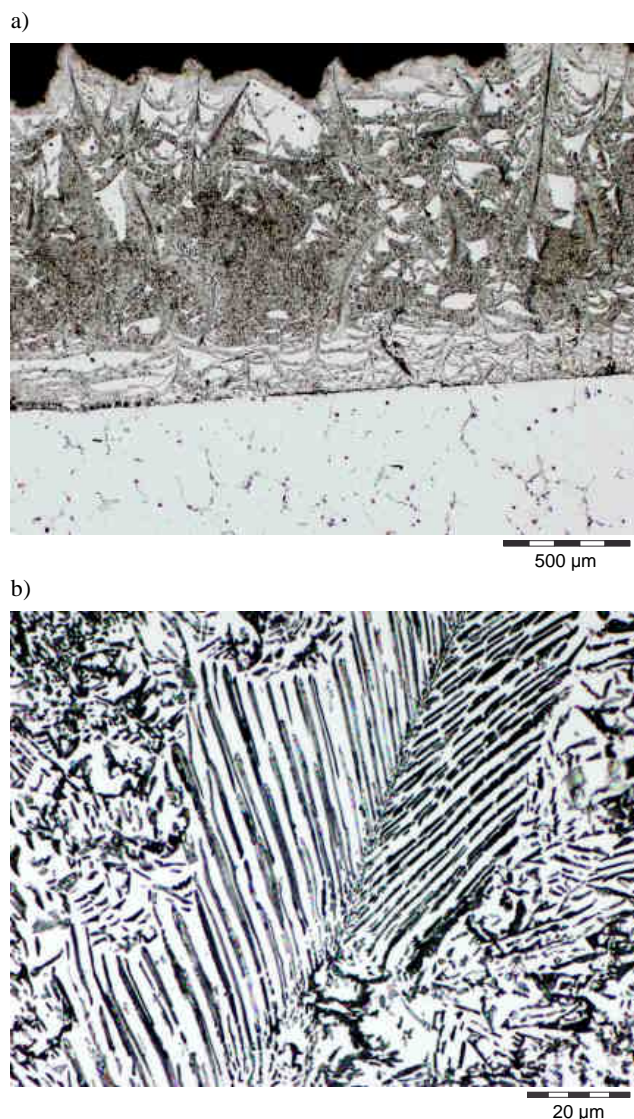
Rys. 1. Wnętrze komory reakcyjnej po procesie azotowania w czasie 1 godziny (a), przekrój próbki (b)

Fig. 1. Reaction chamber interior after 1 hour nitriding process (a), cross section of sample (b)



Rys. 2. Wnętrze komory reakcyjnej po procesie azotowania w czasie 5 godzin (a), przereagowana górna część próbki (b)

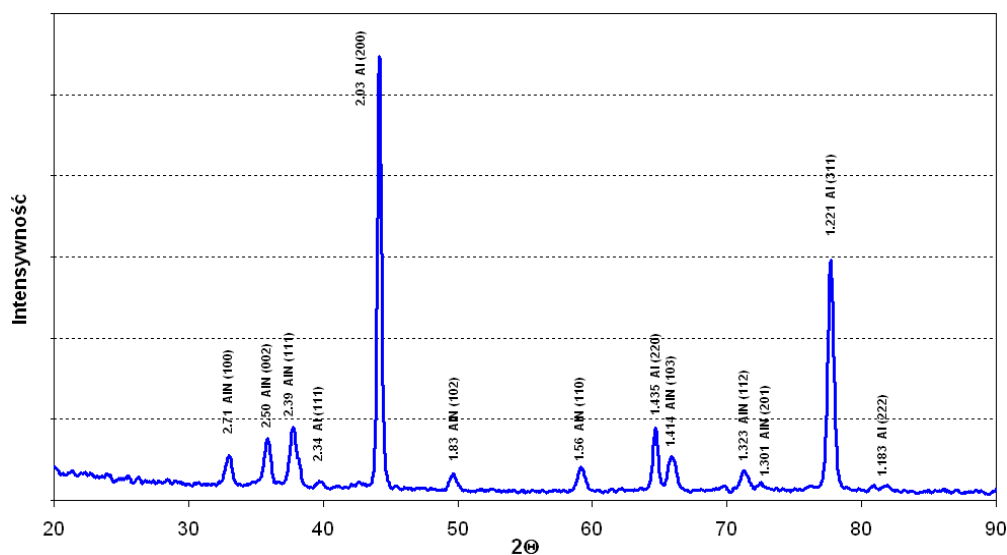
Fig. 2. Reaction chamber interior after 1 hour nitriding process (a), upper part of reacted sample (b)



Rys. 3. Struktura produktów reakcji po azotowaniu w temperaturze 1000°C w czasie 1 h

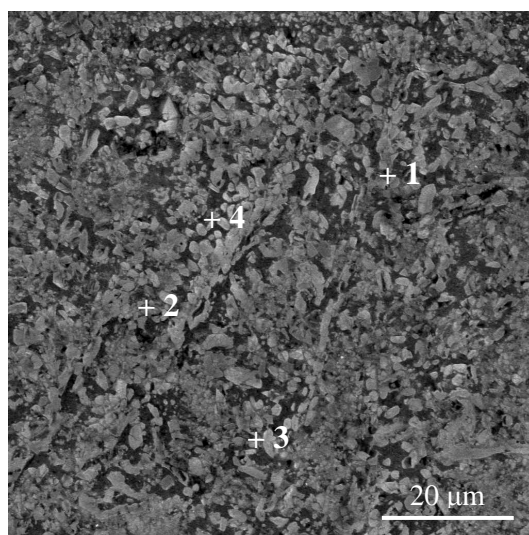
Fig. 3. Structure of reaction layer after 1 hour nitriding at 1000°C

Badania struktury z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej przeprowadzono we współpracy z IMN OML w Skawinie. Analiza EDS (rys. 5) wykonana za pomocą mikroskopu skaningowego PHILIPS XL30 TMP z systemem EDAX's potwierdziła powstanie faz zawierających azot oraz obecność faz Al-Mg w warstwie powierzchniowej. Nie zaobserwowano faz zawierających azot w osnowie metalowej. Natomiast w przypadku procesu realizowanego przez 5 godzin w temperaturze 1000°C reakcja przybrała charakter objętościowy, co doprowadziło do pełnego przereagowania komponentów. Reakcja ta miała na tyle intensywny przebieg, że doprowadziła do powstania produktów w postaci spieku o wyraźnie warstwowej budowie. Badania przeprowadzone z wykorzystaniem analizatora zawartości azotu typu ELTRA ON 900 potwierdziły, że zawartość tego gazu w próbce wynosi średnio 34,38%.



Rys. 4. Analiza rentgenowska stopu Al+3% Mg po reakcji z N_2 w temperaturze 1000°C, ciśnienie 300 kPa

Fig. 4. XRD for Al+3% Mg alloy after reaction with N_2 at 1000°C temperature, pressure 300 kPa



+1				+2				+3				+4			
Elt.	Atomic %	Conc	Error 2-sig	Elt.	Atomic %	Conc	Error 2-sig	Elt.	Atomic %	Conc	Error 2-sig	Elt.	Atomic %	Conc	Error 2-sig
N	25,404	15,086	2,153	N	33,107	20,472	2,438	N	31,586	19,480	2,418	N	32,505	20,096	2,439
O	0,502	0,340	0,207	O	0,000	0,000	0,000	O	1,278	0,900	0,356	O	0,734	0,518	0,270
Mg	1,614	1,663	0,125	Mg	1,272	1,365	0,116	Mg	1,174	1,257	0,113	Mg	1,056	1,133	0,107
Al	72,481	82,912	0,906	Al	65,621	78,163	0,887	Al	65,962	78,363	0,902	Al	65,706	78,253	0,896
	100,000	100,000	Total		100,000	100,000	Total		100,000	100,000	Total		100,000	100,000	Total

Rys. 5. Struktura produktów reakcji po azotowaniu w temperaturze 1000°C w czasie 1 h; SEM + EDS

Fig. 5. Structure of reaction layer after 1 hour nitriding at 1000°C; SEM + EDS

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły, że reakcja pomiędzy ciekłym aluminium i azotem w warunkach podwyższonego ciśnienia tego gazu może prowadzić do powstania wydzieliń AlN, a obecność w osnowie Mg przyspiesza intensywność reakcji. W początkowej fazie reakcja przebiega powierzchniowo, lecz wydłużenie czasu procesu prowadzi do całkowitego przereagowania komponentów. Ponieważ reakcja ma charakter egzo-

termiczny, jej kontrola jest utrudniona. Wykorzystanie reakcji *in situ* do wytworzenia dyspersyjnego zbrojenia AlN w osnowie stopu aluminium wydaje się możliwe przy ograniczeniu intensywności procesu np. poprzez zmniejszenie udziału Mg w osnowie czy też dobór odpowiedniego czasu reakcji. Niepublikowane jeszcze wyniki badań autorów potwierdzają jednak, że ciśnienie azotu jest jednym z istotnych czynników decydujących o zainicjowaniu reakcji pomiędzy komponentami; duże znaczenie ma również czystość gazu (w kolejnych

eksperymentach zastosowano azot 7.0). W przypadku reakcji typowo powierzchniowej zastosowanie metody mechanicznego mieszania powinno umożliwić równomierne rozproszczenie cząstek faz dyspersyjnych w osnowie.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2005-2007 jako projekt badawczy 3 T08A 005 29.

LITERATURA

- [1] Tjong S.C., Ma1 Z.Y., Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites, *Mater. Sci. Eng.* 2000, 29, 49-113.
- [2] Fraś E., Janas A., Kolbus A., Górny M., Synteza kompozytów in situ Al-TiC oraz Cu-TiC z wykorzystaniem gazu reaktywnego, *Inż. Mater.* 2000, 2, 48-55.
- [3] Prekumar M.K., Chu M.G., Al-TiC particulate composite produced by a liquid state in situ process, *Mater. Sci. Eng.* 1995, A202, 172-178.
- [4] Lee J.G., Ma H.A., Lee X.L., Zheng Y.J., Zuo G.H., Jia X., Preparation and characterization of Al/AlN composites sintered under high pressure, *J. Mater. Sci.* 2007, 42, 9460-9464.
- [5] Vicens J., Chedru M., Chermant J.L. New Al-AlN composites fabricated by squeeze casting: interfacial phenomena, *Composites: Part A* 2002, 33, 1421-1423.
- [6] Kameshima Y., Irie M., Yasumori A., Okada K., Mechanochemical effect on low temperature synthesis of AlN by direct nitridation method, *Sol. State Ion.* 2004, 172, 185-190.
- [7] Cintas J., Cuevas F.G., Montes J.M., Herrera E.J., High-strength PM aluminium by milling in ammonia gas and sintering, *Scr. Mater.* 2005, 53, 1165-1170.
- [8] Huashun Y., Kim J.D., Kang S.B., The formation of AlN and TiN particles during nitrogen bearing gas injection into Al-Mg-Ti melt, *Mater. Sci. Eng.* 2004, A386, 318-325.
- [9] Hou Q., Muthharasan R., Koczak M., Feasibility of aluminium nitride formation in aluminium alloys, *Mater. Sci. Eng.* 1995, 195, 121-129.
- [10] Scholz H., Greil P., Nitridation reactions of molten Al-(Mg, Si) alloys, *J. Mater. Sci.* 1991, 26, 669-677.
- [11] Sercombe T.B., Schaffer G.B., On the role of magnesium and nitrogen in the infiltration of aluminium by aluminium for rapid prototyping applications, *Acta Mater.* 2004, (52).