

Andrzej Zyska¹

Politechnika Częstochowska, Katedra Odlewnictwa, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Katarzyna N. Braszczyńska-Malik²

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

STRUKTURA KOMPOZYTÓW $Al-(TiB_2+Al_2O_3)_P$ WYTWARZANYCH METODĄ *IN SITU*

Przedstawiono wyniki badań strukturalnych i rentgenowskich kompozytów aluminiowych wytwarzanych metodą syntezy z tlenków. Fazy zbrojące TiB_2 i Al_2O_3 otrzymano, stosując trzy mieszanki proszków reaktywnych: $Al-TiO_2-B_2O_3$, $Al-TiO_2-B$, $Al-Ti-B_2O_3$. Wykonano obliczenia termodynamiczne zmiany entalpii swobodnej (ΔG_T^0) reakcji chemicznych mogących występować w procesie syntezy i oszacowano skład poszczególnych mieszanek na podstawie przebiegu prognozowanych reakcji. Kompozyty *in situ*, o jednakowym udziale fazy zbrojącej 15% wag., wytwarzano w temperaturze 1323 K, następnie mieszano mechanicznie w temperaturze 923 K i prasowano pod naciskiem 50 MPa. Badania strukturalne i rentgenowskie wykazały, że w dwóch układach reaktywnych: $Al-TiO_2-B_2O_3$, $Al-TiO_2-B$ proces syntezy faz zbrojących nie został w pełni zrealizowany. W strukturze kompozytu otrzymanego z mieszanki $Al-TiO_2-B_2O_3$ występowały duże wydzielenia nieprzereagowanego substratu - B_2O_3 - oraz faza tytanowa Al_3Ti . Kompozyt wytworzony z układu $Al-TiO_2-B$ charakteryzował się małą ilością cząstek zbrojących oraz obecnością faz pośrednich Al_3Ti i AlB_2 . Prawidłowy przebieg syntezy cząstek TiB_2 i Al_2O_3 stwierdzono w układzie $Al-Ti-B_2O_3$. Uzyskano tylko pożądane fazy zbrojące o wielkości rzędu 1÷5 μm równomiernie rozmieszczone w całej objętości osnowy.

Słowa kluczowe: kompozyty metalowe, cząstki ceramiczne, metoda *in situ*, mikrostruktura

STRUCTURE OF THE $Al-(TiB_2+Al_2O_3)_P$ COMPOSITES PRODUCED BY *IN SITU* METHOD

The results of structural and X-ray examination of aluminium composites produced of powder mixes with the reinforcing phase synthesized of oxides have been presented. The TiB_2 and Al_2O_3 reinforcement has been generated by using three types of reactive powder mixes: $Al-TiO_2-B_2O_3$, $Al-TiO_2-B$, $Al-Ti-B_2O_3$. Thermodynamic calculations concerning the free enthalpy change (ΔG_T^0) for chemical reactions possible to proceed in these systems have been performed (Table 1, Fig. 1) and the composition of individual mixes has been estimated on the basis of the predicted reaction courses (Table 2). The *in situ* composites with the same percentage of the reinforcing phase (15 wt.%) have been produced in the temperature of 1323 K, then subjected to mechanical mixing at 923 K and next to the applied pressure of 50 MPa. Structural and X-ray analyses have revealed that the process of the reinforcing phase generation have not been fully realized in two of the reactive systems i.e. where $Al-TiO_2-B_2O_3$, $Al-TiO_2-B$ mixes have been applied. Large inclusions of unprocessed B_2O_3 substrate have been found along with Al_3Ti phase (Fig. 2, 3) in the structure of composite made of the $Al-TiO_2-B_2O_3$ mix. Despite the fact, the reinforcement achieved in this composite is relatively evenly distributed in the matrix volume, and the size of the reinforcing particles is of the order 1÷3 μm . The composite obtained from the $Al-TiO_2-B$ system is characterized by a small quantity of the reinforcing particles and the presence of intermediate phases Al_3Ti and AlB_2 (Figs. 4, 5). The reinforcement is dispersed throughout the matrix volume and found mainly inside the grains of aluminium phase. The proper reaction course for generating TiB_2 and Al_2O_3 particles has been stated for $Al-Ti-B_2O_3$ system. Only the desired reinforcing phases evenly distributed throughout the matrix volume have been obtained, their particle size being of the order of 1÷5 μm (Figs. 6, 7).

Key words: metal matrix composites, ceramic particles, *in situ* method, microstructure

WPROWADZENIE

Kompozyty metalowe wytwarzane metodami *in situ* stanowią konkurencyjną grupę tworzyw konstrukcyjnych w stosunku do kompozytów otrzymywanych konwencjonalnymi technikami *ex situ*. Konwencjonalne metody, zwłaszcza z ciekłą osnową, stosowane do produkcji kompozytów zbrojonych cząstkami obarczone są bowiem wadami, które powodują dużą niejednorodność strukturalną oraz porowatość. Głównymi przyczynami powstawania aglomeratów cząstek ceramicznych w ta-

kich materiałach są zła zwilżalność fazy zbrojącej przez ciekły metal oraz różnica gęstości między cząstkami a osnową. Cząstki umacniające wytwarzane w procesach *in situ* charakteryzują się wysoką stabilnością termodynamiczną i czystą powierzchnią, co zapobiega ewentualnym reakcjom na granicach międzyfazowych oraz zapewnia dobrą zwilżalność przez ciekły metal osnowy. Ułatwia to uzyskanie jednorodnego ich rozkładu w kompozycie. Te zalety procesu *in situ* umożliwiają

^{1,2} dr inż.

wytwarzanie kompozytów o wysokich własnościach wytrzymałościowych, dużej sztywności, odporności na pękanie, odporności na zużycie ścierne, odporności korozyjnej itp.

Kompozyty umacniane cząstkami *in situ* wywarza się głównie metodami metalurgii proszków, ale w ciągu ostatnich kilkunastu lat, ze względów ekonomicznych dołączyły do nich metody odlewnicze. Wśród metod metalurgii proszków najbardziej rozpowszechnione są metody: SHS (self-propagating high-temperature synthesis) samorzutnej syntezy wysokotemperaturowej [1], XD (exothermic dispersion) egzotermicznej dyspersji [2] oraz RHP (reactive hot pressing) reaktywnego prasowania na gorąco [3]. Metodami tymi wytwarza się kompozyty na osnowach ceramicznych, metalowych i intermetalicznych umacniane dyspersyjnymi cząstkami: TiC, TiB₂, Al₂O₃, BN, B₄C o wielkości w zakresie 0,1÷5 μm i udziałach objętościowych do 75% [1-5]. W grupie metod odlewniczych obserwuje się rozwój takich technik, jak: DRS (direct reaction synthesis) bezpośredniej reakcji syntezy [6], FAS (flux-assisted synthesis) syntezy w asyście topnika [7-9], RGI (reactive gas injection) przedmuchiwanie gazem reaktywnym [10-12]. Obecnie, metodami odlewniczymi otrzymuje się kompozyty na osnowie: Al, Ti, Cu, NiAl, TiAl, z dyspersyjnymi cząstkami: TiC, TaC, ZrC, B₄C, SiC, TiB₂, Si₃N₄, AlN, BN, Al₂O₃ [6-15]. Wielkość faz umacniających w zależności od techniki wytwarzania kształtuje się na poziomie 0,1÷10 μm, a ich udział objętościowy wynosi 5÷55%.

W niniejszej pracy do otrzymywania kompozytów aluminiowych z cząstkami TiB₂ i Al₂O₃ zastosowano metodę DSR. Poddano badaniom trzy układy reaktywne do wytworzenia cząstek umacniających oraz oceniono pod względem mikrostruktury otrzymanych kompozytów efektywność zastosowanych procesów syntezy.

METODYKA WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW

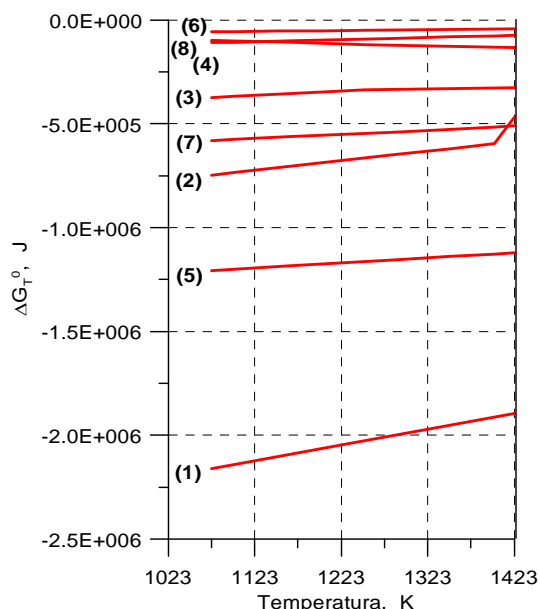
W badaniach nad wytwarzaniem kompozytów na osnowie aluminium umacnianych cząstkami tlenku glinu i borku tytanu zastosowano metodę bezpośredniej reakcji syntezy z tlenków (DSR). W celu wytworzenia fazy zbrojącej użyto mieszaniny proszków: B₂O₃, TiO₂, B, Ti oraz Al. Na bazie wymienionych składników przygotowano trzy układy reaktywne, w których synteza fazy umacniającej może zachodzić w wyniku reakcji chemicznych zestawionych w tabeli 1.

W pierwszym etapie badań wykonano obliczenia zmiany entalpii swobodnej (ΔG_T^0) reakcji (1)-(8) w celu oszacowania prawdopodobieństwa ich zachodzenia. Analizy przeprowadzono z zastosowaniem programu ThermoCalc. Uzyskane wyniki tych obliczeń przedstawiono na rysunku 1.

W wyniku wykonanych analiz termodynamicznych prognozowano, że w pierwszym analizowanym układzie substratów Al-TiO₂-B₂O₃ będzie zachodzić reakcja (1), w układzie Al-TiO₂-B reakcja (5), natomiast w układzie Al-Ti-B₂O₃ reakcja (7). W eksperymentach zaplanowano wytworzenie kompozytów o jednakowym udziale cząstek wynoszącym 15% wag. Na podstawie reakcji chemicznych (1), (5) i (7) oszacowano w odpowiednim stosunku stechiometrycznym ilość poszczególnych substratów potrzebnych do wytworzenia założonego udziału fazy zbrojącej (tab. 2).

TABELA 1. Reakcje chemiczne występujące w trzech analizowanych układach reaktywnych
TABLE 1. Chemical reactions proceeding in three analyzed reactive systems

Typ układu reaktywnego	Reakcja	Nr reakcji
Al-TiO ₂ -B ₂ O ₃	$3\text{TiO}_2 + 3\text{B}_2\text{O}_3 + 10\text{Al} \rightarrow 3\text{TiB}_2 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	(1)
	$3\text{TiO}_2 + 13\text{Al} \leftrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_3\text{Ti}$	(2)
	$3\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{AlB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	(3)
	$\text{AlB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti} \leftrightarrow \text{TiB}_2 + 4\text{Al}$	(4)
Al-TiO ₂ -B	$3\text{TiO}_2 + 6\text{B} + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{TiB}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	(5)
	$2\text{B} + \text{Al} \leftrightarrow \text{AlB}_2$ oraz reakcje (2) i (4)	(6)
Al-Ti-B ₂ O ₃	$2\text{Al} + \text{Ti} + \text{B}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ $3\text{Al} + \text{Ti} \leftrightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$ oraz reakcje (3) i (4)	(7) (8)



Rys. 1. Zmiany entalpii swobodnej (ΔG_T^0) reakcji (1)-(8)

Fig. 1. Changes of the free enthalpy (ΔG_T^0) of (1)-(8) reactions

Proces topienia i wytwarzania kompozytów przeprowadzono w piecu indukcyjnym przy zastosowaniu ochronnej atmosfery argonu. W pierwszej fazie topiono aluminium (odlewnicze A00) i przegrzewano do tempe-

ratury 1323 K. Następnie, na powierzchnię ciekłego metalu wprowadzano substraty proszkowe służące do wytworzenia fazy zbrojącej. W kontakcie z ciekłym metalem została wyzwolona samorzutna inicjacja reakcji egzotermicznych. Po zakończeniu reakcji chemicznych obniżano temperaturę do około 973 K, a otrzymaną suspensję mieszano mechanicznie przez 10 min. Z tak przygotowanych suspensji wykonano wypraski w kształcie płyty 200x100x25 mm na prasie hydraulicznej pod naciskiem 50 MPa.

TABELA 2. Ilość substratów zastosowana do syntezy cząstek TiB_2 i Al_2O_3

TABLE 2. Amount of the substrates used for TiB_2 and Al_2O_3 particles synthesis

Układ reaktywny	Ilość składnika, g					
	Proszek Al	Ti	TiO_2	B	B_2O_3	Osnowa Al
Al- TiO_2 - B_2O_3	66,0	–	61,7	–	52,3	1020
Al- TiO_2 -B	47,1	–	104,6	28,3	–	1020
Al-Ti- B_2O_3	56,5	50,1	–	–	73,4	1020

MIKROSTRUKTURA WYTWORZONYCH KOMPOZYTÓW

Wykonane badania metalograficzne ujawniły różnice w strukturze kompozytów w zależności od rodzaju reagentów stosowanych do wytworzenia fazy zbrojącej. Na rysunku 2 przedstawiono typową strukturę i rentgenogram kompozytu wytworzonego z układu Al- TiO_2 - B_2O_3 . Przeprowadzone analizy wykazały obecność nieprzereagowanego substratu - tlenku boru (duże ciemnoszare wydzielania na rys. 2a) oraz fazy międzymetalicznej Al_3Ti (wydzielania w kształcie płytek na rys. 2a). Obecność tych faz potwierdziła również rentgenowska analiza fazowa (rys. 3). W tym przypadku należy stwierdzić, że zastosowany układ reagentów oraz parametry temperaturowo-czasowe procesu *in situ* nie zapewniły prawidłowej syntezy fazy umacniającej. Niemniej jednak, cząstki, które udało się wytworzyć w tym gatunku kompozytu (rys. 2b), są stosunkowo równomiernie rozmieszczone w osnowie, a ich wielkość kształtuje się na poziomie 1÷3 μm .

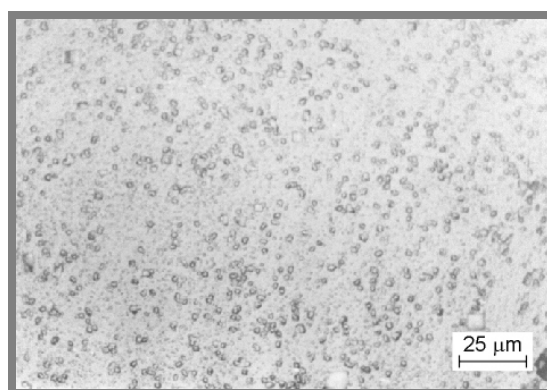
Struktura kompozytu wytworzonego z układu Al- TiO_2 -B (rys. 4) charakteryzowała się również obecnością płytkowych wydzieleni związku międzymetalicznego Al_3Ti , rozmieszczonych na tle ziaren fazy aluminiowej (rys. 4a), oraz wydzieleni drobnych cząstek o wielkość rzędu 1÷3 μm (rys. 4b). Cząstki te rozmieszczone są w całej objętości osnowy i występują głównie wewnątrz ziaren fazy α . Jak wynika z badań rentgenowskich (rys. 5), w materiale kompozytowym oprócz wymienionej fazy tytanowej występują związki Al_2O_3 , TiB_2 oraz AlB_2 . Obecność związków AlB_2 i Al_3Ti w strukturze kompozytów wskazuje, że reakcje

chemiczne nie zostały w pełni zrealizowane. Ponadto mała ilość fazy umacniającej uzyskana z tego układu dowodzi o małej efektywności procesu *in situ*.

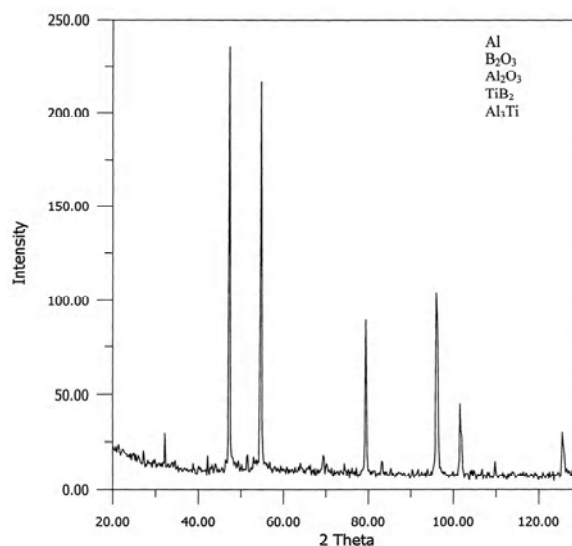
a)



b)



Rys. 2. Mikrostruktura kompozytu wytworzonego z układu Al- TiO_2 - B_2O_3
Fig. 2. Microstructure of composite produced of Al- TiO_2 - B_2O_3 system



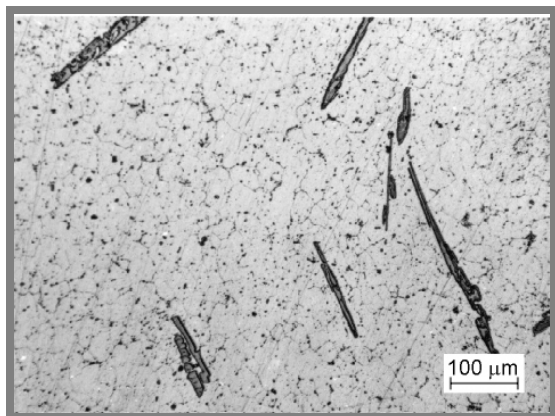
Rys. 3. Rentgenogram uzyskany dla kompozytu wytworzonego z układu Al- TiO_2 - B_2O_3

Fig. 3. X-ray pattern obtained for the composite produced of Al- TiO_2 - B_2O_3 system

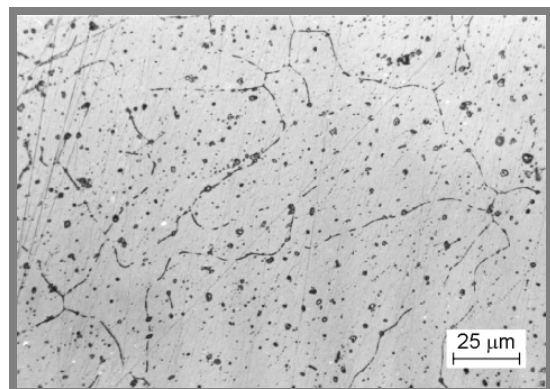
Kompozyt wytworzony natomiast z trzeciego z analizowanych układów substratów, tj. Al-Ti- B_2O_3 , charak-

teryzował się strukturą pozbawioną iglastych wydzieleni Al₃Ti, jak również innych niepożądanych związków biorących udział w procesie *in situ* (rys. 6). Potwierdziły to zarówno obserwacje mikrostrukturalne, jak również wyniki badań rentgenowskich (rys. 7), w których wykryto tylko zaprojektowane fazy zbrojące Al₂O₃ i TiB₂.

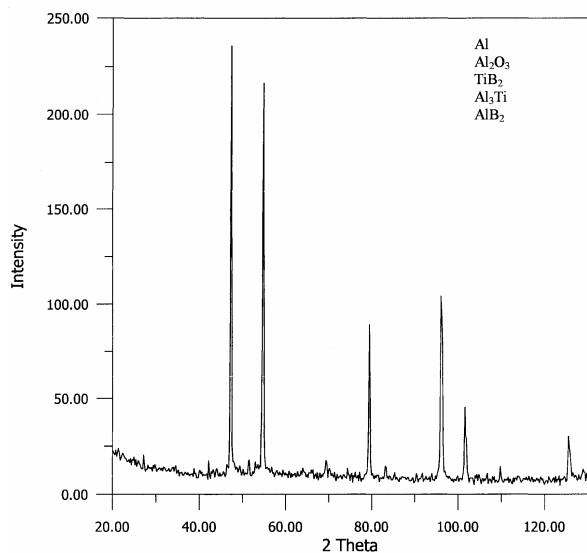
a)



b)



Rys. 4. Mikrostruktura kompozytu wytworzonego z układu Al-TiO₂-B
Fig. 4. Microstructure of composite produced of Al-TiO₂-B system

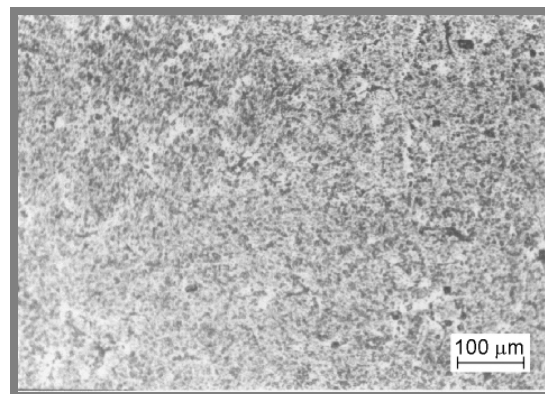


Rys. 5. Rentgenogram uzyskany dla kompozytu wytworzonego z układu Al-TiO₂-B

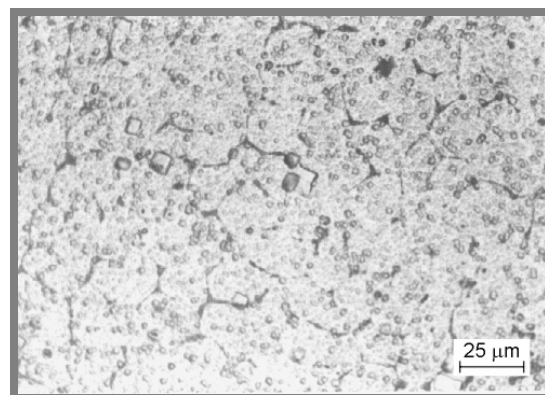
Fig. 5. X-ray pattern obtained for the composite produced of Al-TiO₂-B system

Korzystnie prezentuje się również rozkład cząstek umacniających, które są równomiernie rozmieszczone w całej objętości kompozytu. Wielkość fazy umacniającej kształtuje się na poziomie kilku mikrometrów, a jej udział objętościowy jest znacznie wyższy w stosunku do poprzednich analizowanych kompozytów. Można stwierdzić, że w tym układzie reaktywnym, przy założonych parametrach wytwarzania, proces syntezy cząstek dyspersyjnych został w pełni zrealizowany.

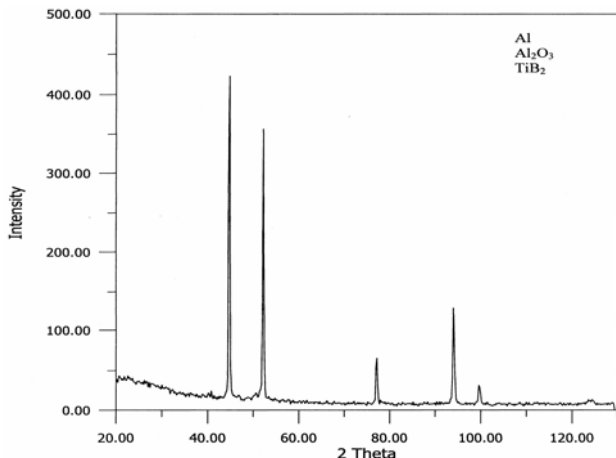
a)



b)



Rys. 6. Mikrostruktura kompozytu wytworzonego z układu Al-Ti-B₂O₃
Fig. 6. Microstructure of composite produced of Al-Ti-B₂O₃ system



Rys. 7. Rentgenogram uzyskany dla kompozytu wytworzonego z układu Al-Ti-B₂O₃

Fig. 7. X-ray pattern obtained for the composite produced of Al-Ti-B₂O₃ system

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników badań metalograficznych i rentgenowskich można stwierdzić, że w dwóch zastosowanych układach Al-TiO₂-B₂O₃ i Al-TiO₂-B prognozowane na obliczeniach termodynamicznych reakcje chemiczne nie przebiegły całkowicie. W układzie pierwszym część substratów stosowanych do syntezy cząstek TiB₂ i Al₂O₃ nie uległa przereagowaniu. W strukturze tego kompozytu występują pozostałości tlenku boru oraz faza tytanowa, której obecność wynika z niespełnienia zależności stechiometrycznej 2B/Ti. Procesy *in situ* zachodzące w drugim układzie reaktywnym charakteryzowały się niską efektywnością, czego rezultatem była mała ilość fazy umacniającej oraz utworzenie w strukturze związków Al₃Ti i AlB₂. Należy jednak nadmienić, że fazy te często występują przy produkcji kompozytów Al-TiB₂. W pracach [8, 16, 17] stwierdzono, że synteza cząstek TiB₂ w ciekłym aluminium przebiega dwuetapowo. W pierwszym okresie powstają pośrednie fazy Al₃Ti i AlB₂ w wyniku reakcji Al z substratami zawierającymi tytan i bor. Natomiast w drugim okresie powstaje pożądana faza umacniająca TiB₂ w wyniku reakcji pomiędzy fazami pośrednimi. Szybkość syntezy cząstek umacniających jest uwarunkowana szybkością reakcji w drugim etapie, która jest kilkadziesiąt razy wolniejsza w stosunku do etapu pierwszego. W zakresie przeprowadzonych badań moż-

na stwierdzić, że trzeci z badanych układów, Al-Ti-B₂O₃, jest najbardziej odpowiedni przy wytwarzaniu kompozytu Al-(TiB₂+Al₂O₃)_p metodą syntezy z tlenków. Wykonana analiza rentgenowska oraz ocena mikrostruktury wykazały obecność tylko wymaganych składników. Wytworzone cząstki umacniające wykazują wielkość rzędu 1÷5 μm i są równomiernie rozmieszczone w całej objętości osnowy.

LITERATURA

- [1] Merzhanov A.G., Karyuk G.G., Borovinskaya I.P., Prokudina V.A., Dyad'ko E.G., Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1981, 20, 709.
- [2] Ma Z.Y., Li J.H., Luo M., Ning X.G., Lu Y.X., Bi J., Zhang Y.Z., Scripta Metall. Mater. 1994, 31, 635.
- [3] Ma Z.Y., Bi J., Lu Y.X., Shen H.W., Gao Y.X., Composites Interface 1993, 1, 287.
- [4] Gotman I., Koczek M.J., Shtessel E., Mater. Sci. Eng. 1994, A187, 189.
- [5] Kuruvilla A.K., Prasad K.S., Bhanuprasad V.V., Mahajan Y.R., Scripta Metall. Mater. 1990, 24, 873.
- [6] Nakata H., Choh T., Kanetake N., J. Mater. Sci. 1995, 30, 1719.
- [7] Davies P.J., Kellie J.L.F., Wood J.V., UK Patent No. 2, 257985A, ASM, Paris, September 1992.
- [8] Kellie J., Wood J.V., Mater. World 1995, 3, 10.
- [9] Chen Y., Chung D.D.L., J. Mater. Sci. 1995, 30, 4609.
- [10] Fraš E., Janas A., Kolbus A., Acta Metall. Slov. 2001, 7, 186.
- [11] Sahoo P., Koczek M.J., Mater. Sci. Eng. 1991, A144, 37.
- [12] Chu C.X., Wu R.J., Zhang G.D., J. Mater. Sci. Technol. 1996, 12, 365.
- [13] Davies P.J., Kellie J.L.F., Wood J.V., Key Eng. Mater. 1993, 77/78, 357.
- [14] Fraš E., Janas A., Kolbus A., Kompozyty (Composites) 2001, 1, 1, 23.
- [15] Fraš E., Janas A., Kolbus A., Kompozyty (Composites), 2002, 2, 4, 171.
- [16] Lu L., Lai M.O., Chen F. L., Acta Materialia. 1997, 45, 10, 4297.
- [17] Tjong S.C., Ma Z.Y., Mater. Sci. Eng. 2000, 29, 49.

Recenzent
Józef Gawroński