

KOMPOZITI, IZDELANI S SINTEZO DVOFAZNIH (S+L) MEŠANIC

COMPOSITES PRODUCED WITH THE SYNTHESIS OF TWO-PHASE (S+L) MIXTURES

IVAN ANŽEL, G. LOJEN, A. KRIŽMAN

Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Kompoziti s kovinsko osnovo so sestavljeni iz kovinske matice in utrjevalne faze, ki ima lahko različno morfologijo (kontinuirna ali nekontinuirna vlakna, lamele, delci...). Do sedaj so bile razvite številne tehnologije izdelave teh materialov, med katerimi je še posebej zanimiv postopek tvorbe kompozita in situ. Ta postopek rešuje problem omočljivosti, ne omogoča pa poljubne izbire vrste in variiranja deleža utrjevalne faze v kompozitu v dovolj širokih mejah. V tem prispevku predstavljamo model novega postopka izdelave kovinskih kompozitov, utrjenih z delci, ki rešuje tako problem omočljivosti, kot tudi problem spreminjanja deleža utrjevalne faze v kompozitu.

Ključne besede: kovinski kompoziti, sinteza dvofaznih mešanic

Metal matrix composites (MMCs) consist of metal matrix and reinforcing phase, which can take one of several morphologies including continuous or discontinuous fibre, whiskers, or particulates. To date, many different technologies of production the MMCs have been developed. Especially attractive becomes in-situ composite technology which solves the problem of wettability of the reinforcing particulates by the matrix. On the other hand, a problem of the reinforcing phase fraction variation in the composite arises at this technology. In this paper we present the model of a new processing route, which can be used for the fabrication of particulate reinforced metal matrix composites and which solves both, the problem of wettability and the problem of the reinforcing phase fraction variation in the composite.

Key words: metal matrix composites, synthesis of two phase mixtures

1 UVOD

Kompoziti s kovinsko osnovo so dokaj nova generacija materialov, ki postajajo vse bolj uporabni v vsakdanji industrijski praksi. Sestavljeni so iz kovinske matice in utrjevalne faze, ki ima lahko različno morfologijo (kontinuirna ali nekontinuirna vlakna, lamele, delci...). Z dodatkom utrjevalne faze spremenimo materialu njegove mehanske lastnosti, modul elastičnosti, električno in toplotno prevodnost ter obrabno obstojnost. Na lastnosti kompozita vplivajo poleg kemijske sestave obeh faz predvsem velikost, morfologija, porazdelitev in delež utrjevalne faze.

Zaradi nižjih stroškov se je v zadnjem desetletju razvoj kovinskih kompozitnih materialov usmeril predvsem na kompozite, utrjene z delci. Med postopki izdelave so najbolj razširjeni: mehansko legiranje, dodajanje delcev utrjevalne faze v talino ali dvofazno (S+L) mešanico matice ter tvorba kompozita "in-situ"¹. Pri prvih dveh postopkih mehansko zmešamo matico in utrjevalno fazo v zmes želene sestave, ki jo nato pri prvem konsolidiramo in visokotemperaturno sintramo, pri drugem pa kompozitno zmes z ohlajanjem popolnoma strdimo. Prednost obeh postopkov je predvsem v tem, da lahko vrsto in delež matice oziroma utrjevalne faze izbiramo poljubno, neodvisno od termodinamskih zakonitosti faznega sistema elementov, ki tvorijo matico in utrjevalno fazo. Slabost teh postopkov pa je stanje mejnega področja oziroma adhezivnost med utrjevalno fazo in

matico ter problem omočljivosti, predvsem pri postopku dodajanja delcev utrjevalne faze v talino ali dvofazno (S+L) mešanico matice². Problem omočljivosti delcev utrjevalne faze s kovinsko matico je bil dokaj uspešno rešen s tehnologijo izdelave tako imenovanih kompozitov "in-situ", pri kateri nastane utrjevalna faza z kemijsko reakcijo in izločanjem reakcijskega produkta iz matice³. Slabost te tehnologije pa je, da ne omogoča izbire vrste in variiranja deleža utrjevalne faze v kompozitu v dovolj širokih mejah. Namreč, pri izbrani kovinski matici se lahko le nekatere utrjevalne faze od potencialnih kandidatov (oksidi, karbidi, nitridi, intermetalne faze...) tvorijo s kemijsko reakcijo in izločanjem iz trdne raztopine. Prav tako je maksimalen delež utrjevalne faze A_mB_n v matici M pri tehnologiji izdelave kompozita "in-situ" praktično določen s konstitucijo faznega diagrama M-A-B. Novejše raziskave na področju izdelave kompozitov so zato usmerjene tudi v iskanje novih tehnologij, ki bi uspešno rešile zgoraj omenjene probleme⁴⁻⁶.

V tem prispevku predstavljamo model novega načina izdelave kovinskih kompozitov, utrjenih z delci, v katerem sta združeni prednosti mehanskega legiranja ter tvorbe kompozita "in-situ". Postopek rešuje problema omočljivosti in spreminjanja deleža utrjevalne faze v kompozitu. Prikazani so tudi rezultati preliminarne eksperimentalnega dela, ki so potrdili realne možnosti izdelave kompozita po opisanem modelnem postopku.

2 PREDSTAVITEV MODELA

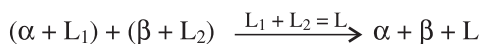
Modelni postopek izdelave kompozita s sintezo dvofaznih mešanic je sestavljen iz treh korakov.

a) Izdelava dvofaznih (S+L) mešanic

Zlitini sestave M_1 in M_2 , ki lahko pripadata istemu faznemu diagramu (slika 1) ali pa različnim faznim diagramom, ohladimo v dvofazno področje S+L in jih med ohlajanjem mešamo. V podhlajeni talini nukleirajo kili primarnih faz. Zaradi mešanja prehaja morfologija delcev rastoče primarne faze iz dendritne v sferoidizirano. Delež teh faz v dvofazni mešanici je odvisen od sestave zlitin ter od izbrane temperature mešanja (T_M). Stopnja sferoidiziranosti in velikost delcev pa sta odvisni predvsem od časa mešanja. Po prvem koraku imamo dve dvofazni mešanici. Prva je sestavljena iz globulitov primarne faze α in taline L_1 , druga pa iz globulitov primarne faze β (v primeru na sliki 1 so to kristaliti čiste kovine B) in taline L_2 .

b) Sinteza mešanic

Dvofazni (S+L) mešanici M_1 in M_2 mehansko zmešamo:

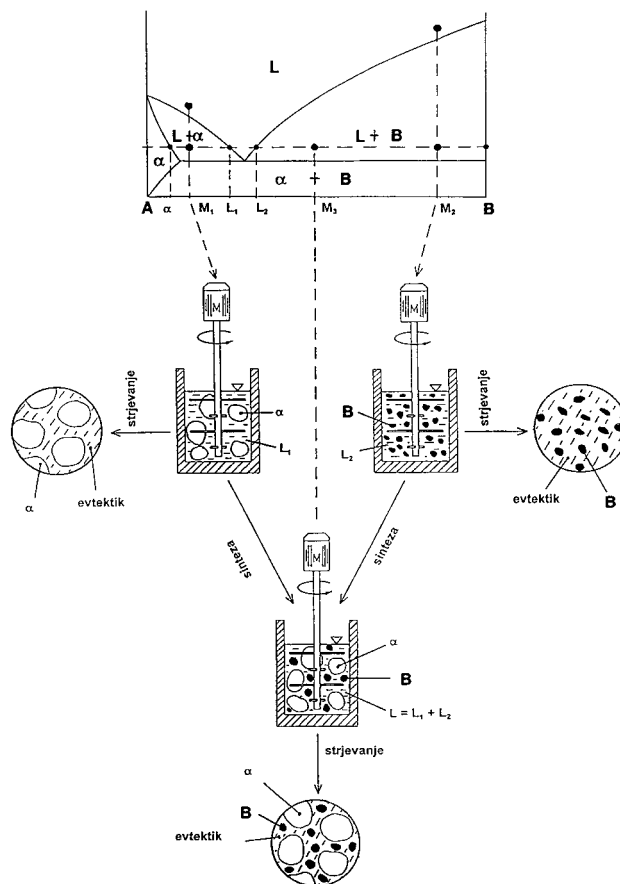


Pri tem se tvori termodinamsko neravnotežna kompozitna mešanica, v kateri je dosežena koeksistenca dveh ali več termodinamsko nekompatibilnih faz. Delež posamezne faze je odvisen od deleža te faze v izhodni dvofazni mešanici ter od količinskega razmerja mešanic v kompozitni mešanici. Omočljivost trdnih faz v talini L kompozitne mešanice je dobra, saj je vsak delec v svoji bližnji okolici obdan s prehodno sestavo taline, ki ima na meji delec/talina termodinamsko ravnotežno kemijsko sestavo.

c) Strjevanje kompozita

Kompozitno mešanico ohladimo tako, da ohranimo termodinamsko nekompatibilne faze do sobne temperature. Preostala talina L, ki je nastala s sintezo talin L_1 in L_2 , pa se strdi glede na sestavo po zakonitostih binarnega (A-B) (če sta obe mešanici iz istega binarnega faznega diagrama) ali pa ternarnega (A-B-C) oziroma kvatarnega (A-B-C-D) faznega diagrama (če sta obe mešanici iz različnih binarnih faznih diagramov).

Opisan model izdelave kompozita združuje prednosti mehanskega legiranja ter tvorbe kompozita "in-situ". Problem omočljivosti je rešen z izločanjem faz iz termodinamsko ravnotežnih talin ter s tvorbo prehodne, termodinamsko ravnotežne mejne plasti taline ob delcu v kompozitni mešanici. Delež posamezne faze v kompozitu lahko spreminjamo v dokaj širokem območju s spreminjanjem razmerja mešanja dvofaznih mešanic in s spreminjanjem deleža primarnih faz v posamezni dvofazni mešanici. Na lastnosti tako izdelanega kompozitnega materiala pa lahko, razen z izbiro deležev faz, vplivamo tudi z izbiranjem velikosti in oblike delcev



Slika 1: Shematičen prikaz izdelave kompozita pri sintezi dvofaznih mešanic iz sistema A - B

Figure 1: Schematic presentation of composite production in the case of synthesis of a two phase mixtures from the binary system A - B

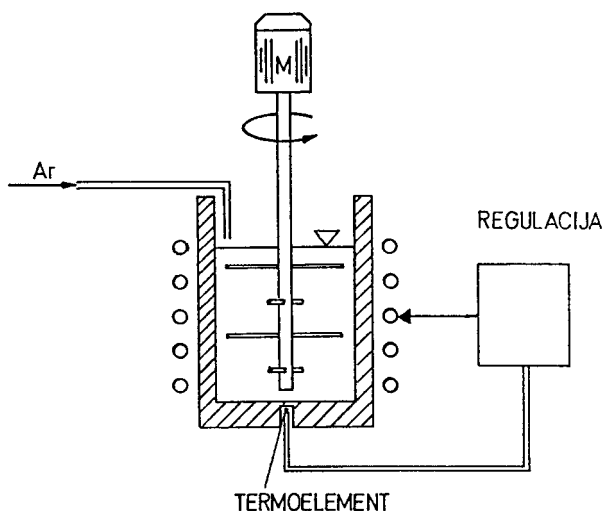
primarnih faz. Z različnimi hitrostmi ohlajanja ter s spreminjanjem hitrosti, časa in temperature mešanja spreminjamo obliko in velikost posamezne primarne faze v ločenih dvofaznih mešanicah. Tako lahko ustvarimo v kompozitu želeno velikost delcev utrjevalne faze, neodvisno od velikosti druge, primarne faze - matice.

Glede na sestavo zlitin, ki jih uporabljamo za izdelavo dvofaznih (S+L) mešanic imamo veliko različnih modelnega načina. Če se omejimo le na binarne izhodne zlitine, razlikujemo:

- sintezo dvofaznih mešanic s sestavo M_1 in M_2 iz faznega diagrama A-B (slika 1; podan je primer izdelave kompozita, ki je sestavljen iz evtektične matice ter mehkih delcev faze α in čiste kovine B)
- sintezo dvofazne mešanice M_1 iz faznega diagrama A-B in mešanice M_2 iz faznega diagrama A - C
- sintezo dvofazne mešanice M_1 iz faznega diagrama A - B in mešanice M_2 iz faznega diagrama C - D.

3 EKSPERIMENTALNA POTRDIČEV MODELA

Modelni postopek izdelave kompozitnih materialov smo eksperimentalno potrdili s sintezo dvofaznih mešanic iz binarnega sistema Al-Si. Pri navadnih postop-



Slika 2: Eksperimentalna naprava

Figure 2: Experimental set-up

kih izdelave teh zlitin imamo pri pODEVTEKTIČNI sestavi mikrostrukturo sestavljeno iz globulitov primarne faze α_{Al} in evtektika ($\alpha_{Al} + Si$), pri NAVEKTIČNI sestavi je mikrostruktura iz kristalov primarne faze Si in evtektika ($\alpha_{Al} + Si$), zlitine evtektične sestave pa vsebujejo le evtektični zlog ($\alpha_{Al} + Si$). S sintezo dvofaznih mešanic, od katerih ima prva pODEVTEKTIČNO sestavo (AlSi7), druga pa NAVEKTIČNO sestavo (AlSi40), lahko ustvarimo kompozitno mikrostrukturo, sestavljeno iz sferoidiziranih globulitov primarnih faz α_{Al} in Si ter evtektika ($\alpha_{Al} + Si$).

Zlitino AlSi7 smo pretalili pri temperaturi 700°C, jo prelili v grafitni lonec eksperimentalne naprave (**slika 2**), ogret na temperaturo taline, in jo ob mešanju ohladili do 590°C. Z mešanjem v dvofaznem (S+L) področju smo preprečili dendritno morfologijo rasti primarnih globuli-

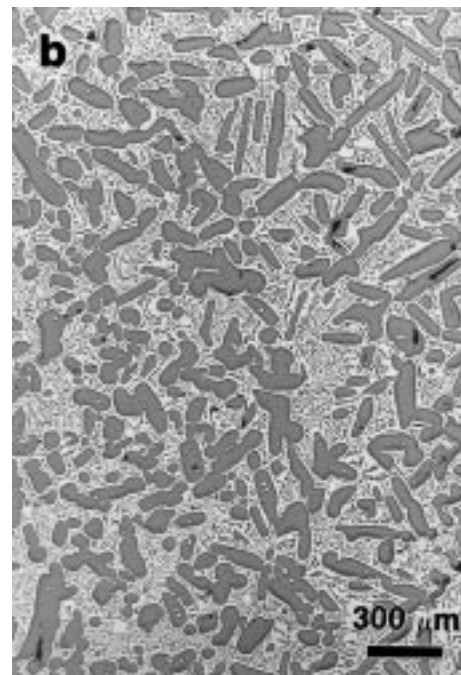
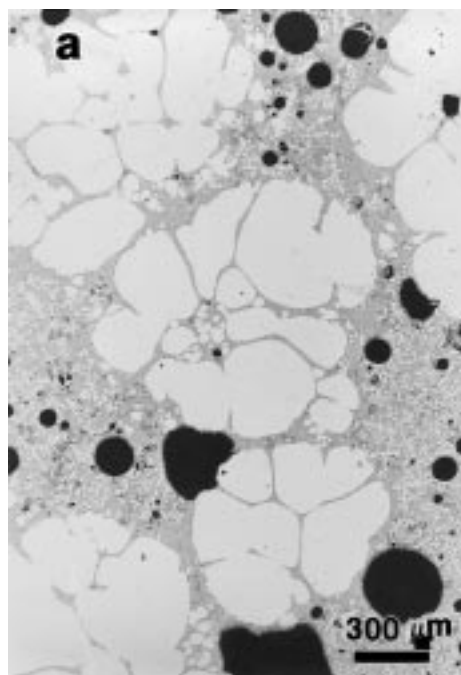
tov α_{Al} faze in ustvarili enakoosne aglomerate te faze (**slika 3a**). Po 30 minutah izotermnega mešanja smo dvofazno mešanico ($\alpha_{Al} + L_1$) prelili v hladno grafitno kokilo in jo ohladili do sobne temperature. Pri tem se je preostala talina strdila evtektično.

Zlitino AlSi40 smo pretalili pri temperaturi 1100°C, jo prav tako prelili v grafitni lonec eksperimentalne naprave in jo med mešanjem ohladili do 590°C. Tudi pri tej zlitini smo z mešanjem spremenili morfologijo izločenih kristalov primarnega silicija, ki nimajo več običajne ostrorobe oblike, ampak so močno zaobljeni (**slika 3b**). Dvofazno mešanico smo po 30 minutah izotermnega mešanja ohladili v grafitni kokili do sobne temperature, pri čemer se je preostala talina prav tako strdila evtektično.

Obe mešanici smo ponovno ogreli na temperaturo 590°C in ju zmešali v kompozitno mešanico s sestavo AlSi20, ki smo jo nato s hitrim ohlajanjem v vodi ohladili do sobne temperature. V primerjavi z mikrostrukturo običajno izdelane zlitine AlSi20, ki je sestavljena iz primarnih kristalov Si in evtektika (**slika 4b**), imamo v mikrostrukturi tako izdelanega kompozita z enako sestavo koeksistenco dveh termodinamsko nekompatibilnih faz α_{Al} in primarnega Si (**slika 4a**). Mikrostruktura vsebuje poleg enakoosnih aglomeratov primarne faze α_{Al} in zaobljenih delcev primarnega Si ter evtektika ($\alpha_{Al} + Si$) tudi drobne dendrite primarne faze α_{Al} , ki so nastali pri neravnotežnem strjevanju preostale taline med hitrim ohlajanjem kompozitne mešanice.

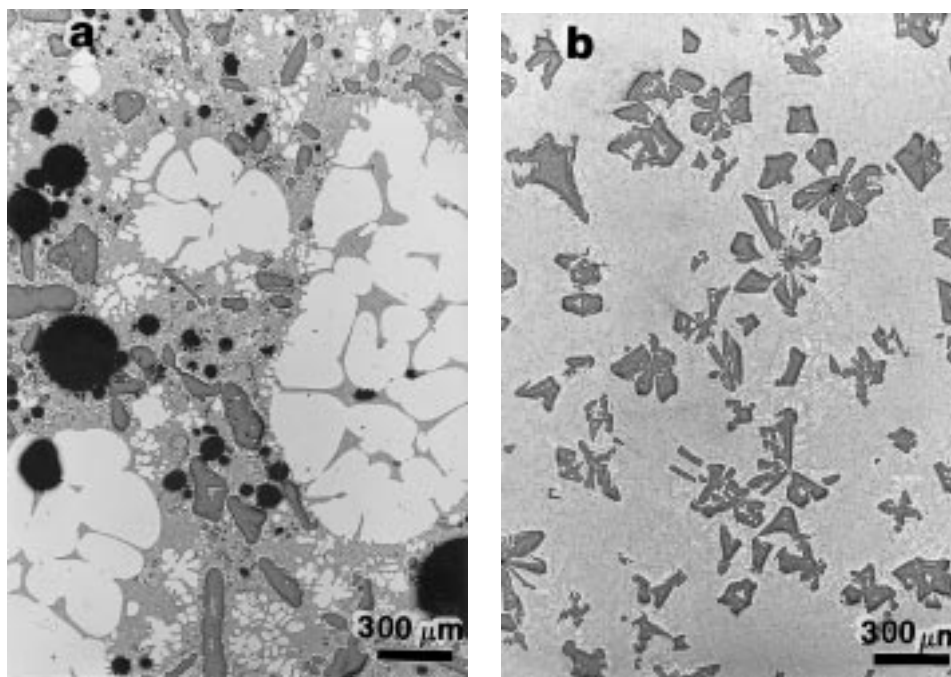
4 TERMODINAMSKA NEKOMPATIBILNOST FAZ

Pri sintezi mešanic M_1 in M_2 vsebuje kompozitna mešanica v splošnem termodinamsko nekompatibilne



Slika 3: Mikrostruktura strjene dvofazne mešanice AlSi7 (a) in AlSi20 (b)

Figure 3: Microstructure of solidified two-phase mixture AlSi7 (a) and AlSi20 (b)



Slika 4: Kompozitna trofazna mešanica AlSi20 (a) in klasično lita zlitina AlSi20 (b)

Figure 4: Composite three-phase mixture AlSi20 (a) and conventionally casted AlSi20 (b)

faze, ki težijo k razpadu. Ker sta obe primarni trdni fazi bistvena elementa mikrostrukture načrtovanega kompozita, je treba ta razpad po sintezi preprečiti. Problem lahko rešujemo:

a) *kinetično* - proces mešanja in strjevanja izpeljemo dovolj hitro, da preprečimo razpad trdnih faz. Ta način je bil uporabljen tudi pri preprečevanju razpada termodinamsko nekompatibilnih faz α_{Al} in Si pri sintezi dvofaznih mešanic iz binarnega sistema Al-Si.

b) *s termodinamsko stabilizacijo* - z dodatkom elementa X (lahko tudi zlitine X-Y, ali spojine X_mY_n) kompozitni mešanici $\alpha+\beta+L$ modificiramo v fazi sinteze sestavo taline L v L' tako, da postane sistem primarnih faz in taline nove sestave ($\alpha+\beta+L'$) termodinamsko stabilen.

Pri sintezi dvofaznih mešanic AlSi7 ($\alpha_{Al} + L_1$) in AlSi40 ($Si + L_2$) iz diagrama Al - Si, ki je bil uporabljen za eksperimentalno potrditev modela, lahko dosežemo takšno stabilizacijo primarnih faz α_{Al} , Si ter taline L z dodatkom ustrezne količine bakra. S tem preide sestava kompozitne mešanice v trofazni prostor $\alpha_{Al}+Si+L$ ternarnega faznega diagrama Al-Si-Cu in sestave vseh treh konjugiranih faz so pri tej temperaturi določene pri α'_{Al} , Si in L'. Ker se pri temperaturi sinteze v α_{Al} raztaplja le malo Cu v Si pa nič, sta fazi α'_{Al} in Si, iz ternarnega faznega ravnotežja praktično enaki primarno izločenim fazam α_{Al} in Si v kompozitni mešanici. Tako je potrebno za doseganje termodinamskega ravnotežja med fazami v kompozitni mešanici modificirati le sestavo taline L v L' kar dosežemo z raztapljanjem ustrezne količine Cu v talini L, ki je nastala pri sintezi z mešanjem talin L_1 in L_2 .

5 SKLEP

V prispevku je bil predstavljen model novega postopka izdelave kovinskih kompozitov, utrjenih z delci, v katerem sta združeni prednosti mehanskega legiranja ter tvorbe kompozita "in-situ". Postopek rešuje problema omočljivosti in spreminjanja deleža utrjevalne faze v kompozitu.

Rezultati preliminarnega eksperimentalnega dela, potrjujejo realne možnosti izdelave kompozita po opisanem modelnem postopku. Pri zlitini AlSi20, kjer je po običajnem postopku izdelave mikrostruktura sestavljena iz primarnih kristalov Si in evtektika, dosežemo s tem mikrostrukuro, ki vsebuje poleg zaobljenih delcev primarnega Si ter evtektika ($\alpha_{Al} + Si$) še enakoosne aglomerate primarne faze α_{Al} .

Glavni problem, ki se pojavi pri tej tehnologiji izdelave, je ohranitev termodinamsko nekompatibilnih faz, ki težijo k razpadu po sintezi. Reševanje tega problema s termodinamsko stabilizacijo kompozitne mešanice pa pomeni tudi jedro našega nadaljnjega raziskovalnega dela.

6 LITERATURA

- ¹ B. Ralph, H.C. Yuen, W.B. Lee: *Journal of materials processing technology*, 63 (1997)
- ² F. Delannay, L. Froyen, A. Deruyttere: *Journal of materials science*, 22 (1987)
- ³ J. Liu, A. Wang, Z. Shi, G. An: *Journal of materials processing technology*, 63 (1997)
- ⁴ P. J. Ward, H. V. Atkinson, D. H. Kirkwood, C. M. Sellars: *Journal de physique*, 3 (1993)
- ⁵ R. A. Varin: *Zeitschrift für Metallkunde*, 81 (1990)