PRACE INSTYTUTU ODLEWNICTWA

Tom LI Rok 2011 Zeszyt 2

DOI: 10.7356/iod.2011.5

TECHNOLOGICZNE ASPEKTY SYNTEZY METALOWYCH MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH ZBROJONYCH CENOSFERAMI

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF THE SYNTHESIS OF METAL MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH CENOSPHERES

Piotr Długosz[1], Paweł Darłak[1], Robert M. Purgert[2], Jerzy J. Sobczak[1]

[1]Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków
[2]Energy Industries of Ohio, Park Center Plaza, Suite 200 6100 Oak Tree Blvd Independence, USA

Streszczenie

Zaprezentowano metodę odlewania metalowych materiałów kompozytowych bazujących na metalach lekkich, zbrojonych cenosferami - materiałem odpadowym o niskiej masie właściwej. Cenosfery, stanowiące produkt uszlachetniania popiołów lotnych metodą flotacji, zostały uformowane w porowate kształtki ceramiczne i poddane ciśnieniowej infiltracji ciekłym stopem aluminium na specjalnie przygotowanej prasie hydraulicznej. Badania wykazały, że prawidłowy dobór takich parametrów procesu, jak: ciśnienie prasowania, temperatura stopu i preformy ceramicznej jest niezbędny do wytworzenia wyrobów kompozytowych odznaczających się niską gęstością, obniżonym przewodnictwem cieplnym, odpornością na zużycie cierne oraz wysoką zdolnością tłumienia.

Słowa kluczowe: cenosfery, kompozyty ALFA, infiltracja ciśnieniowa

Abstract

The paper presents a method of casting metal matrix composite materials based on light alloys reinforced with cenospheres. The cenospheres, which are product of fly ash processing by flotation, were formed into the porous ceramic shaped elements and subjected to pressure infiltration with liquid metal on a specially designed hydraulic press. Studies have shown that proper selection of process parameters, such as squeeze pressure, temperature of alloy and ceramic preform is necessary to obtain satisfactory properties of the ready composite products.

Keywords: cenosphere, ALFA composites, pressure infiltration

Wstęp

W projektowaniu metalowych materiałów kompozytowych korzysta się z szerokiej gamy pojęć dotyczących takich dziedzin, jak: ceramika, inżynieria materiałowa metali, energetyka, a nawet recykling materiałów odpadowych. Tworzywa kompozytowe wytworzone na bazie komponentów o różnym kompleksie właściwości wciąż budzą żywe zainteresowanie w środowisku materiałoznawców, głównie ze względu na unikatowe właściwości z zakresu wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości zmęczeniowej, doskonałych charakterystyk trybologicznych, podwyższonego przewodnictwa cieplnego i odporności na szoki cieplne. Materiały kompozytowe, w których fazą zbrojącą jest popiół lotny, a zwłaszcza wyodrębnione z nich cenosfery mogą znaleźć zastosowanie przy produkcji odpowiedzialnych elementów w przemyśle motoryzacyjnym, kolejowym i lotniczym.

Konwencjonalne popioły lotne pod względem mikrostrukturalnym stanowią mieszaninę dwóch typów cząsteczek: mikrogranulek *(precitipator)* oraz mikrosfer *(cenospheres, microballoons)* [2, 4, 5]. Według danych literaturowych metody pozyskiwania cenosfer z popiołów lotnych dzieli się na mokre i suche. Metoda flotacji (mokra) wykorzystuje rozpuszczalniki, takie jak woda, oraz różne roztwory separacyjne, w których rozdzielane cząstki pływają po powierzchni cieczy lub opadają na dno zbiornika (sedymentacja). Metody suche bazują na rozdzielaniu cząsteczek popiołów lotnych w strumieniu gazów (mikroseparatory Matsuoka Egineering Co. Ltd oraz Hosokawa Mikron Co.) lub zwyczajnym przesiewaniu w odpowiednich sitach [9]. Metody mokre z uwagi na niski koszt i łatwość przeprowadzania są częściej stosowane [2, 3, 6, 9]. Puste w środku, wypełnione jedynie mieszaniną gazów sfery ceramiczne o grubości ścianek od 2 do 10 μm wydają się być najbardziej odpowiednim materiałem do budowy fazy zbrojącej bardzo lekkich, zarazem funkcjonalnych materiałów kompozytowych dzięki niezwykle niskiej gęstości rzędu 0,4–0,7 g/cm^3, w porównaniu do metali i stopów osnowy, których gęstości osiągają wartości w przedziale 1,6–11,0 g/cm^3 [1−3, 7]. W wyniku syntezy stopów metali lekkich z cenosferami można otrzymać materiały, które odznaczają się niską, typową dla pian metalicznych gęstością i wytrzymałością niektórych stopów i materiałów kompozytowych.

W zależności od technik wytwarzania materiałów kompozytowych wypreparowane z popiołów lotnych cenosfery mogą być wprowadzane jako składnik zbrojenia w postaci luźnych cząsteczek, zawiesin lub tzw. porowatych preform. Wykonywanie preform jest zwykle procesem trudnym i kosztownym. Polega na prasowaniu lub wyciskaniu w specjalnych ekstruderach (rys. 1) lub zasysaniu specjalnie przygotowanej zawiesiny cenosfer w roztworze, suszeniu i wypalaniu [12]. Preformy podlegają najczęściej ciśnieniowej infiltracji ciekłym metalem osnowy, stając się pianami syntaktycznymi. Pod względem poziomu właściwości mechanicznych piany syntaktyczne znacznie przewyższają inne znane struktury komórkowe, w tym monolityczne, kompozytowe piany metalowe, i mogą być porównywane z kompleksem charakterystyk mechanicznych tzw. gazarów aluminiowych [11]. W sektorze motoryzacyjnym, pianki syntaktyczne na bazie aluminium są powszechnie stosowane [13, 14].

Aktualnie jedną z metod uzyskiwania wysokich parametrów jakościowych i wytrzymałościowych odlewów kompozytowych jest prasowanie w stanie ciekłym, m.in. z uwagi na fakt występowania wysokich ciśnień hydrostatycznych w trakcie wytwarzania odlewów, eliminujących występowanie nieciągłości materiałowych rzutujących na końcowe właściwości użytkowe gotowych wyrobów. Uważa się ponadto, że jest to również najbardziej opłacalny i wszechstronny proces otrzymywania kompozytów na bazie stopów metali lekkich. Innymi zaletami tego procesu są: prędkość wytwarzania, prostota oprzyrządowania oraz możliwość otrzymywania wyrobów o dokładnym odwzorowaniu kształtu i powierzchni, co pozwala na ograniczenia niezbędnej obróbki wiórowej i wykańczającej [12].

Materiały i metodyka

Do infiltracji ciekłym metalem wykorzystano ceramiczne preformy opracowane przy współpracy z firmą Century. Wytworzone w ekstruderze w procesie wysokojakościowego mieszania homogenizującego (rys. 1) kształtki ceramiczne (rys. 2) posiadały porowatość 30,2% obj. i gęstość pozorną na poziomie 0,5 g/cm^3. Skład chemiczny wytworzonych preform przedstawiono na rysunku 3.

a)

b)

Rys. 1. a) RingExtruder – stanowisko do wytwarzania homogenicznych preform ceramicznych na bazie włókien i cząsteczek ceramicznych, b) głowica mieszająca składająca się z 12 mieszadeł (śrub) umożliwiających wydajne mieszanie wszystkich składników niezbędnych do wytwarzania preform ceramicznych (dzięki uprzejmości firmy Century)

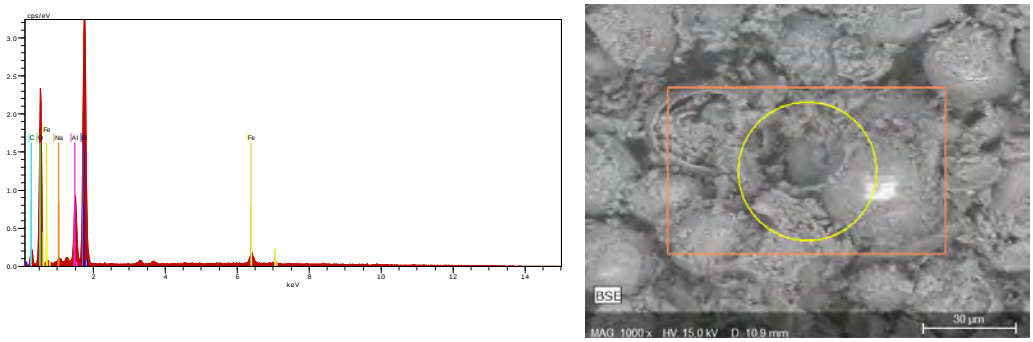
Fig. 1. a) The RingExtruder is designed for more elongational mixing vs. shear mixing for more efficient compounding, b) twelve co-rotating, fully intermeshing, self-wiping screws rotate around their own axes and do not rotate around the stationary core (courtesy of Century Inc.)

a)

b)

Rys. 2. Preforma ceramiczna firmy Century (a); powierzchnia preformy (b)

Fig. 2. Ceramic preform made by Century company (a); preform surface (b)



a) b)

Rys. 3. Wykres analizy EDS (a) przeprowadzonej w miejscu oznaczonym prostokątem na rysunku (b); mikrostruktura preformy − mikroskop skaningowy (b)

Fig. 3. Plotted results of EDS analysis (a) with indication of the measuring point in the figure (b); microstructure of preform – scanning microscope image (b)

Proces infiltracji poprzedzono wygrzewaniem preform w temperaturze 800°C przez okres 15 minut w specjalnie skonstruowanym piecu komorowym (rys. 4), umożliwiającym przeprowadzenie procesu w atmosferze ochronnej. Podgrzanie preformy miało na celu usunięcie wilgoci, której pewne ilości mogły znajdować się wewnątrz preform w wyniku długotrwałego przebywania w atmosferze powietrza, oraz także przeciwdziałać szybkiemu krzepnięciu metalu na froncie infiltracji, uniemożliwiając w rezultacie nasycenie otwartych porowatości ciekłym metalem.

Rys. 4. Widok pieca komorowego do wstępnego wygrzewania preform

Fig. 4. View of the heat treatment oven for pre-heating preforms

Infiltrację ciśnieniową porowatych preform prowadzono na stanowisku do prasowania w stanie ciekłym wykorzystującym prasę hydrauliczną PHM-160C. Do wnęki formy do prasowania (średnica tłoka 100 mm), wstępnie podgrzanej do temperatury 200°C wlewano określoną ilość wybranego stopu o temperaturze 720°C (rys. 5). Stosowano stop do przeróbki plastycznej typu 7075 (AlZn5,5MgCu) i ten sam stop modyfikowany tytanem, którego zawartość wynosiła 0,2% wag. Preformy wstępnie podgrzane umieszczano na powierzchni ciekłego stopu (infiltracja górna), a następnie wywierano ciśnienie hydrostatyczne o wartości 120 MPa. Podczas testów mierzono czas krzepnięcia stopu, obserwując spadek wartości ciśnienia prasowania. Proces rejestrowano również kamerą termowizyjną o wysokiej czułości wynoszącej 0,0035 K. Zadane parametry przedstawiono w tabeli 1.

a)

b)

Rys. 5. Widok wnętrza formy na stanowisku do infiltracji ciśnieniowej (a); odlew kompozytowy (b)

Fig. 5. View of the mould cavity as a form of pressure infiltration (a); ALFA composites casting (b)

Tabela 1. Parametry procesu infiltracji

Table 1. Parameters of the infiltration process

Materiał osnowy i faza zbrojąca	**Temperatura stopu**	**Temperatura preform w komorze pieca**	**Ciśnienie prasowania**	**Czas krzepnięcia**
AlZn5,5MgCu + ceno*	720°C	800°C	120 MPa	1 min 30 s
AlZn5,5MgCu + ceno				2 min 30 s
AlZn5,5MgCu mod. + ceno				2 min 00 s
AlZn5,5MgCu mod. + ceno				1 min 30 s

**/ ceno - preforma z cenosfer*

Z uzyskanych w wyniku infiltracji gotowych odlewów (rys. 5b) wycięto krążki z przeznaczeniem do badań na przemysłowym stanowisku do analizy rentgenowskiej i badań wybranych właściwości wytrzymałościowych i mikrostrukturalnych. Do badań rentgenowskich odlewów wykorzystano przemysłowe stanowisko rentgenowskie typu MU2000 firmy Xylon służące do ekspresowej analizy defektów wewnętrznych odlewów. Celem badań rentgenowskich było ujawnienie makroskopowych wad odlewniczych w postaci pęknięć, rzadzizn i niedolewów. Na rysunku 6(a−c) przedstawiono przykładowe obrazy pochodzące z analizy rentgenowskiej. Stwierdzono jedynie występowanie pewnych wad w części środkowej odlewu, które mogą być spowodowane nieciągłością preformy ceramicznej. Obszary te są wypełnione jedynie stopem monolitycznym (ciemniejsze obszary). W przypadku wad wynikających ze skurczu metalu obszary te powinny mieć jaśniejszy odcień w stosunku do pozostałej części odlewu.

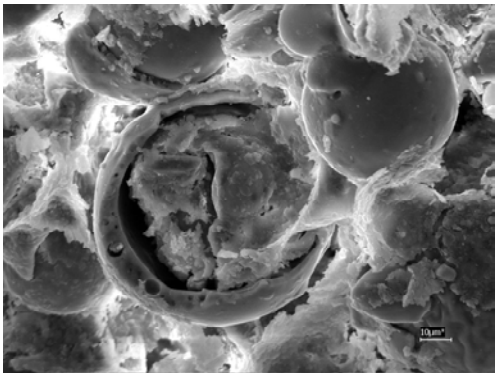
a) b) c)

Rys. 6. Obrazy rentgenowskie kompozytów ALFA (a−c)

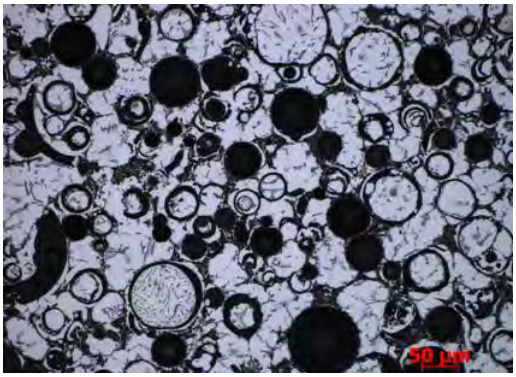
Fig. 6. Result of ALFA composites X-ray inspection (a−c)

Na rysunku 6c widoczne jest poprzeczne pęknięcie biegnące przez całą szerokość próbki. Ciemne pionowe pasy są artefaktami. Przyczyną pęknięcia mogło być zbyt duże ciśnienie prasowania lub zbyt duża prędkość infiltracji. Z drugiej strony różnica współczynnika rozszerzalności cieplnej materiału osnowy (metal) i preformy (ceramika), mogła wywołać naprężenia wewnętrzne o wartościach przewyższających wytrzymałość preformy, powodując pęknięcia na granicy rozdziału osnowa/kompozyt. Jednak w żadnym wytworzonym odlewie taki rodzaj pęknięć nie wystąpił.

Obserwacja mikrostruktury dowiodła, że w przekroju kompozytu ilość cząstek otwartych, wypełnionych stopem osnowy przewyższa ilość cząstek zamkniętych. Stwierdzono, że ciśnienie prasowania było na tyle wysokie, że doszło do degradacji ścianek cenosfer, przez infiltrujący metal. W efekcie więcej stopu znalazło się w całej objętości kompozytu, zmniejszając tym samym efekt obniżenia gęstości kompozytu względem stopu monolitycznego (tabela 2). Mechanizm krzepnięcia stopu, który znalazł się wewnątrz cenosfery jest zjawiskiem słabo zbadanym, wymagającym odrębnych badań. W badaniach korzystano z mikroskopu optycznego i skaningowego firmy Hitach TM3000 (rys. 7a, b).



a)



b)

Rys. 7. Mikrostruktura preformy – mikroskop skaningowy (a); mikrostruktura piany syntaktycznej w układzie AlZn5,5MgCu + cenosfery (b)

Fig. 7. SEM analysis of cenospheres (a); microstructure of the syntactic foam (AlZn5.5MgCu + cenospheres) (b)

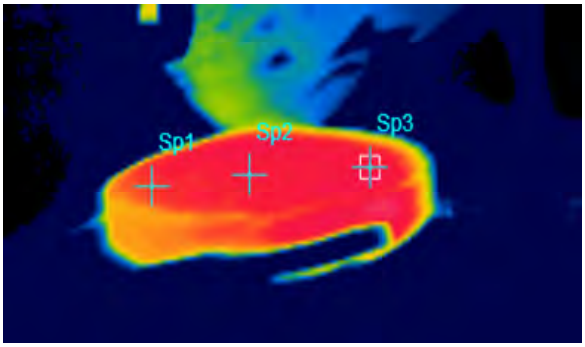
Tabela 2. Wyniki pomiaru gęstości monolitycznych stopów i kompozytów

Table 2. Density of the preform monolithic alloy and composite

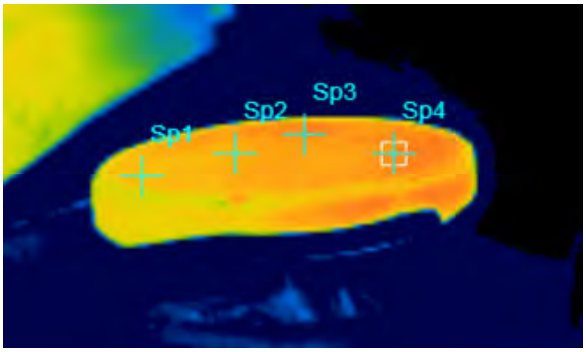
	Preforma	**Stop AlZn5,5MgCu**	**Kompozyt AlZn5,5MgCu + cenosfery**
Zmierzona gęstość, g/cm³	0,5	2,8	2,6
Przewidywana gęstość kompozytu obliczona za pomocą reguły mieszania, g/cm³			1,2

Analiza termowizyjna procesu odlewania, przeprowadzona z wykorzystaniem kamery typu FLIR P620, wykazała występowanie gradientów temperaturowych na kształtkach ceramicznych. Wybrane zdjęcie, zarejestrowane podczas prób, zostało przedstawione na rysunku 8. Stwierdzono również szybkie schładzanie preformy w trakcie przenoszenia z pieca grzewczego do wnęki formy. Dlatego też, racjonalnym wydaje się podniesienie temperatury wygrzewania preform, ewentualnie skrócenie drogi i czasu transportu preform lub zastosowanie dodatkowych rozwiązań umożliwiających ciągłe podgrzewanie preformy nawet w trakcie ich przenoszenia (np. lampy podczerwieni).

a)



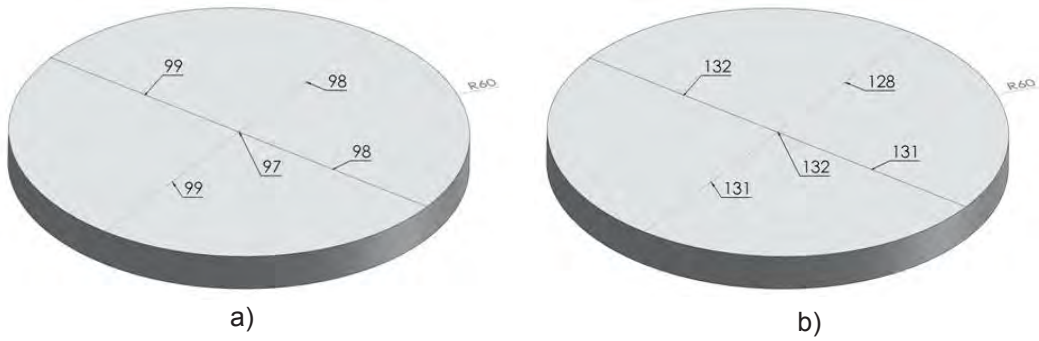
b)



Rys. 8. Analiza termiczna procesu infiltracji – rozkład temperatur w preformie na chwilę przed infiltracją:
a) wariant: AlZn5,5MgCu + ceno, Sp1 – 660°C, Sp2 – 667°C, Sp3 – 683°C;
b) wariant: AlZn5,5MgCu + ceno, Sp1 – 609°C, CSp2 – 625°C, Sp3 – 642°C, Sp4 – 646°C

Fig. 8. Thermal analysis of the press infiltration – temperature distribution on preforms:
a) variant: AlZn5.5MgCu + ceno, Sp1 – 660°C, Sp2 – 667°C, Sp3 − 683°C;
b) variant: AlZn5.5MgCu + ceno, Sp1 − 609°C, CSp2 − 625°C, Sp3 − 642°C, Sp4 − 646°C

Twardość Brinella zmierzono w określonych punktach na powierzchni płytki kompozytowej oraz płytki odlanej z materiału osnowy (rys. 9). Porównując wyniki, stwierdzono wzrost twardości kompozytu względem stopu monolitycznego. Wzrost twardości wynika głównie z obecności twardej fazy ceramicznej w strukturze materiału kompozytowego. Prawdopodobnie istnieje jeszcze możliwość uzyskania wyższych wartości właściwości wytrzymałościowych, jednakże jedynie w przypadku wykonania infiltracji preform, w których nie nastąpi tak drastyczna degradacja wstępnej budowy wkładki ceramicznej. Dlatego też, wydaje się racjonalnym wykonanie optymalizacji procesu w aspekcie zachowania budowy, kształtu i rozkładu preformy już w końcowym materiale kompozytowym.



Rys. 9. Porównanie twardości stopu AlZn5,5MgCu (a) i kompozytu AlZn5,5MgCu + cenosfery (b)

Fig. 9. Comparison of AlZn5.5MgCu (a) and AlZn5.5MgCu + cenospheres hardness (b)

Podsumowanie

Autorzy wyszczególnili szereg podstawowych wad zastosowanych preform ceramicznych, w tym: dużą zawartość krzemionkowego lepiszcza, częściowo zdegradowaną na etapie produkcji strukturę kształtek ceramicznych, której uszkodzenia pogłębiły zarówno wysokie ciśnienie prasowania, jak i temperatura. Choć, w aspekcie obniżenia masy kompozytu nie uzyskano korzystnego wyniku, to jednak zauważono wzrost twardości materiału spowodowany nieznanym mechanizmem krystalizacji w obrębie szczątkowych przekrojów cenosfer.

Zaprezentowana powyżej technologia wytwarzania kompozytów zbrojonych cenosferami pozwala na otrzymywanie lekkiego materiału konstrukcyjnego o korzystnej, jednorodnej strukturze oraz właściwościach mechanicznych, pozwalających na późniejsze wykorzystanie w produkcji ultralekkich podzespołów. W przeprowadzonej sekwencji badań wskazano, że obok innych parametrów zastosowane w doświadczeniu ciśnienie prasowania, wyłącznie dzięki precyzyjnie dobranej wartość może zapewnić pełną infiltrację ceramicznych preform przy zachowaniu charakterystycznej struktury lekkiej i wytrzymałej piany syntaktycznej.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach Projektu Nr POIG.01.01.02-00-015/09 pt.: „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania”, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka w latach 2007–2013. Autorzy dziękują firmie Century, Inc. za udostępnienie specjalistycznych materiałów ceramicznych niezbędnych do realizacji wyżej opisanych procesów i badań.

Literatura

1. Rohatgi P.K., Guo R.Q., Iksan H., Borchelt E.J., Asthana R.: Pressure infiltration technique for synthesis of aluminium-fly ash particulate composite, Materials Science and Engineering, 1998, Vol. A 244, pp. 22−30.
2. Kolay P.K., Singh D.N.: Physical, chemical, mineralogical, and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon, Cement and Concrete Research, 2001, Vol. 31, pp. 539−542.
3. Matsunaga T., Kim J.K., Hardcastle S., Rohatgi P. K.: Crystallinity and selected properties of fly ash particles, Materials Science and Engineering, 2002, Vol. A 325, pp. 333−343.
4. Liu W., Shen X., Li D.: Fabrication of magnetic nanosized alfa-Fe- and Al_2O_3-Fe- coated cenospheres, Powder Technology, 2008, Vol. 186, pp. 273−277.
5. Sobczak J., Sobczak N., Przystaś G.: Zastosowanie materiałów odpadowych w odlewnictwie na przykładzie popiołów lotnych, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 1999.
6. Petrus H.T.M.B., Hirajima T., Oosako Y., Nonaka M., Sasaki K., Ando T.: Performance of dry-separation processes in the recovery of cenospheres from fly ash and their implementation in a recovery unit, International Journal of Mineral Processing, 2011, Vol. 98, pp. 15−23.
7. Rohatgi P.K., Daoud A., Shultz B.F., Puri T., Microstructure and mechanical behavior of die casting AZ91D-Fly ash cenosphere composites, Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, Vol. 40, pp. 883−896.
8. Sobczak J., Sobczak N., Rudnik D., Wojciechowski A., Pietrzak K.: Squeeze cast aluminium and magnesium matrix composites reinforced with short alumina fibres − structure and chemistry characterization, Kompozyty (Composites), 2001, Vol. 1, pp. 155−159.
9. Hirajima T., Petrus H.T.M.B., Oosako Y., Nonaka M., Sasaki K., Ando T.: Recovery of cenospheres from coal fly ash using a dry separation process, Separation estimation and potential application, International Journal of Mineral Processing, 2010, Vol. 95, pp. 18−24.
10. Deepthi M.V., Madan Sharma, Sailaja R.R.N., Anantha P., Sampath Kumaran P., Seetharamu S.: Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene-fly ash cenospheres composites, Materials and Design, 2010, Vol. 31, pp. 2051−2060.
11. Sobczak J., Darłak P., Wojciechowski A., Pietrzak K., Rudnik D.: Wybrane aspekty technologii kompozytów ALFA, Kompozyty (Composites), 2005, Vol. 5, pp. 3−10.
12. Sobczak J.: Kompozyty metalowe, Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa i Instytutu Transportu Samochodowego Kraków – Warszawa, 2001.
13. Gupta N., Woldesenbet E.: Compression properties of syntactic foams, effect of cenosphere radius ratio and specimen aspect ratio, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, Vol. 35, pp. 103−111.
14. Mondal D.P., Das S., Ramakrishnan N., Bhasker, K.U.: Cenosphere filled aluminium syntactic foam made through stir-casting technique, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, Vol. 40, pp. 279−288.