

## OCENA MOŻLIWOŚCI OTRZYMYWANIA NANOMODYFIKATORÓW DO STOPÓW ALUMINIUM Z WYKORZYSTANIEM METODY MECHANICZNEGO STOPOWANIA

## EVALUATING THE FEASIBILITY OF MAKING ALUMINIUM ALLOY NANOMODIFIERS BY THE METHOD OF MECHANICAL ALLOYING

*Piotr Dudek, Paweł Darlak, Aleksander Fajkiel, Tomasz Reguła*

*Instytut Odlewnictwa, Zakład Stopów Metali Nieżelaznych, ul. Zakopiańska 73,  
30-418 Kraków*

### **Streszczenie**

Zastosowanie nanomateriałów obejmuje coraz szersze obszary działalności człowieka. Ostatnie lata przyniosły wzrost zainteresowania aspektami nanotechnologii w metalurgii ciekło-fazowej, zwłaszcza w odlewnictwie. Materiały nanokrystaliczne mogą być wytwarzane nie tylko technikami krzepnięcia zaawansowanego z zastosowaniem ultraszybkich prędkości krystalizacji czy współczesnych technik napyłania. Dotychczas stosowane procesy wytwórcze wyrobów z metali, stopów i kompozytów na ich podstawie, nawet tradycyjne, typu odlewania grawitacyjnego, również mogą prowadzić do pojawienia się w strukturze faz nanokrystalicznych według mechanizmu *in situ*. Obiecująco rysuje się perspektywa aplikacji w odlewnictwie nanomateriałów *in vitro*, np. jako fazy zbrojącej w metalowych materiałach kompozytowych czy w postaci nowej generacji modyfikatorów do metali i stopów. W artykule przedstawiono wyniki prac związanych z próbą uzyskania preparatów przeznaczonych do modyfikacji stopów aluminium nanocząsteczkami. Zarodkowanie stopu na tych wielkościach cząstek gwarantuje uzyskanie drobnoziarnistej struktury stopu. Preparaty te otrzymano na drodze mechanicznego rozdrabniania a następnie mechanicznego stopowania (*mechanical alloying*) proszków czystego aluminium oraz związków zawierających tytan i/lub węgiel, SiC i/lub bor. Zakres badań podjętych w pracy obejmował:

- próbę mechanicznego stopowania mieszaniny proszków na bazie aluminium, węgla, tytanu i boru z różną zawartością (udziałem wagowym);
- badania strukturalne otrzymanych preparatów (skład chemiczny, wielkość ziarn).

Słowa kluczowe: nanomateriały, stopy aluminium

### **Abstract**

Nanomaterials extend the range of their application in human activities. The past few years have faced a considerable increase of interest in various aspects of the application of nanotechnology in liquid phase metallurgy, especially in metalcasting. Nanocrystalline materials are fabricated not only by the advanced solidification techniques

*with application of ultra-high solidification rates, or by modern techniques of spraying. Other processes used so far for the manufacture of products from metals, metal alloys and composites, like the common gravity casting, may also form nanocrystalline phases in alloy structure by the in situ mechanism of phase formation. Quite promising is the possibility of application in foundry industry of nanomaterials in vitro, e.g. as a reinforcing phase in metal matrix composites, or in new generation modifiers for metals and alloys. This article presents the results of the tests carried out to produce nanoparticle materials for aluminium alloys modification. The alloy nucleation on nanosize particles guarantees obtaining a fine-grain structure in the treated material. The modifiers were fabricated by mechanical disintegration and alloying of pure aluminium powder with titanium-, carbon-, SiC- and/or boron-bearing compounds. The scope of the research covered:*

- *tests of mechanical alloying of the aluminium-based powders with carbon, titanium and boron added in different weight fractions;*
- *structural examinations of the modifiers (chemical composition, grain size).*

Key words: *nanomaterials, aluminium alloys*

## **Wprowadzenie**

Nanotechnologia to ogólna nazwa całego zestawu technik i sposobów tworzenia rozmaitych struktur o rozmiarach nanometrycznych (od 0,1 do 100 nanometrów), czyli na poziomie pojedynczych cząsteczek.

Stopy aluminium-krzem są szeroko stosowane do wytwarzania odlewów kształtowych, dzięki swoim właściwościom takim, jak: dobra lejność, łatwość wypełniania formy, mała gęstość oraz dające się kontrolować właściwości mechaniczne. W zależności od zawartości krzemu w stopach oraz warunków chłodzenia, struktura odlewu może być zbudowana w różnych proporcjach z mieszaniny ziaren roztworu stałego  $\alpha$ , kryształów krzemu  $\beta$  i eutektyki aluminiowo-krzemowej oraz wydzieleni faz związków międzymetalicznych. Kształt i wielkość kryształów krzemu, powstających w trakcie krzepnięcia, może mieć znaczny wpływ na wypełnienie formy oraz właściwości mechaniczne odlewu. Dlatego też trzeba je starannie kontrolować w celu uzyskania żądanych właściwości wyrobu finalnego. Pierwiastki chemiczne stosowane do modyfikacji morfologii cząstek krzemu nazywane są modyfikatorami.

Modyfikatory są grupą pierwiastków chemicznych, które po dodaniu do stopów aluminiowo-krzemowych wywierają wpływ na rozrost kryształów krzemu, zmieniając ich morfologię z postaci grubych igieł do form drobniejszych i bardziej włóknistych. Rozdrobnienie kryształów roztworu stałego  $\beta$ , z jednej strony polepsza właściwości mechaniczne stopu, z drugiej umożliwia obróbkę skrawaniem. Przed modyfikacją pojedyncze kryształy  $\beta$  osiągały wymiary nawet kilku milimetrów. Jako twarde i bardzo kruche utrudniają, a nawet uniemożliwiają obróbkę skrawaniem odlewów, powodując bardzo szybkie niszczenie narzędzi. Niemożliwe jest także uzyskanie gładkiej powierzchni obrabianego przedmiotu z powodu łatwego wykruszania się dużych kryształów. Optymalne właściwości zwykle uzyskuje się, gdy ziarna aluminium są małe i tej samej wielkości. Aby to osiągnąć niezbędne jest zapewnienie takich warunków, by podczas wstępnego krzepnięcia zostało uformowanych tak wiele dendrytów jak jest to tylko możliwe a szybkość ich wzrostu była jednakowa. Jest to możliwe tylko w przypadku gdy powstawanie zarodków krystalizacji zachodzi blisko temperatury likwi-

dus, oznacza to minimalizację przechłodzenia. Najprostszym sposobem, aby to osiągnąć jest dostarczenie cząstek, na których aluminium może łatwo tworzyć zarodki dendrytów. Najczęściej używanymi substancjami zarodkotwórczymi dodawanymi do stopów aluminium są  $Al_3Ti$ , które mogą zachowywać się w różny sposób. Jeżeli tytan występuje w stopie w ilości większej niż około 0,15% wag., to wtedy podczas stygnięcia powstawanie zarodków krystalizacji  $Al_3Ti$  zachodzi przed powstawaniem zarodków krystalizacji aluminium. Aluminium następnie tworzy swoje zarodki krystalizacji na  $Al_3Ti$  redukując przechłodzenie, a zatem otrzymuje się mniejsze wielkości ziarna. Tym niemniej w przypadku stopów zawierających  $TiB_2$  możliwe jest uniknięcie wstępnej fazy powstawania zarodków krystalizacji (zarodków krystalizacji  $Al_3Ti$ ), ponieważ  $TiB_2$  pozostaje jako zawiesina ciała stałego w stopionym stopie. Cząsteczki te są dodawane jako stopy wstępne typu  $TiBAl$ , które zawierają cząsteczki  $TiB_2$  o wielkościach rzędu 0,5 do 5 mikrometra.

Istota modyfikacji siluminów sprowadza się do zmiany postaci lub wielkości ziaren fazy  $\alpha$  i/lub kryształów krzemu, występujących jako eutektyczne lub pierwotne.

W siluminach pod- i okołoeutektycznych prawidłowy efekt modyfikacji powoduje zmianę budowy kryształów krzemu oraz zmniejsza odległość międzyfazową w eutektyce  $\alpha+\beta_{Si}$ . W siluminach nadeutektycznych modyfikacja powoduje rozdrobnienie pierwotnych kryształów krzemu przez wprowadzenie aktywnych zarodków krystalizacji.

W związku z powyższym, ze względu na wymieniony efekt modyfikacji, dla siluminów podeutektycznych i okołoeutektycznych stosuje się inne modyfikatory niż dla siluminów nadeutektycznych. W pewnych uzasadnionych przypadkach, np. w produkcji tłoków, siluminy okołoeutektyczne modyfikuje się tak jak siluminy nadeutektyczne.

Spośród wielu znanych modyfikatorów krzemu eutektycznego (Na, Ca, K, Li, Ce, Te, Sr, Sb) siluminów podeutektycznych i okołoeutektycznych, praktyczne zastosowanie znalazły Na oraz Sr i Sb jako modyfikatory długotrwałego działania. Siluminy nadeutektyczne modyfikuje się P oraz B i Ti. W siluminach podeutektycznych występują dendryty aluminium jako pierwotnie krystalizująca faza z ciekłego metalu. W celu zmiany formy występowania dendrytów (faza  $\alpha_{Al}$ ) modyfikuje się siluminy Ti oraz B. Najlepsze efekty modyfikacji uzyskuje się stosując zaprawy typu TIBOR (Tibal) o składzie  $AlTi5B1$  (5% Ti, 1% B). Końcowa zawartość tytanu w siluminie powinna wynosić  $0,05\pm 0,2\%$  a boru  $0,001\pm 0,004\%$  [4, 7, 8].

Wprowadzenie tytanu do stopu aluminium generuje powstanie fazy  $AlTi$  oraz  $Al_3Ti$ . Związki te są dobrymi katalizatorami zarodkowania aluminium (fazy  $\alpha$ ) i w konsekwencji powodują rozdrobnienie dendrytów fazy  $\alpha$ .

Istotą jakości procesu modyfikacji jest stworzenie takiej ilości zarodków krystalizacji, która zapewni optymalny przebieg kształtowania się struktury stopu i jego morfologii, bowiem w stopach aluminium-krzem dominującym czynnikiem wpływającym na strukturę krzepnącego stopu jest ilość aktywnych ośrodków krystalizacji w fazie ciekłej - zarodków krystalizacji. Zarodkowanie musi przebiegać możliwie blisko temperatury likwidus, tzn., aby przechłodzenie było możliwie jak najmniejsze [6, 7, 8, 11]. Można to uzyskać poprzez dostarczenie cząstek, na których aluminium może zarodkować i wzrosnąć. Wpływanie na krystalizację i regulowanie jej określa się mianem krystalizacji kierowanej. Istotne w tym procesie jest regulowanie ilości zarodków krystalizacji, co praktycznie sprowadza się do stwarzania tych ośrodków, bowiem w normalnych stopach ilość ich zazwyczaj jest niewystarczająca. Proces taki nazywa się ogólnie modyfikacją przez sztuczne zarodkowanie.

Aktywne zarodki krystalizacji są to wtrącenia metaliczne lub niemetaliczne, które spełniają następujące warunki:

- posiadają podobieństwo struktury i parametrów sieci atomowej do fazy, która ma na nich krystalizować. W szczególności wystarcza, gdy podobieństwo to ogranicza się do niektórych płaszczyzn sieci fazy zarodkowej;
- wykazują mocne wiązania absorbcyjne między atomami fazy zarodkowej i zarodkującej;
- są trwałe chemicznie i fizycznie w temperaturze modyfikacji, tzn nie ulegają rozkładowi i nie topią się.

Krzem krystalizuje w sieci sześcienniej (A4) o parametrze sieci  $a = 5,4199 \text{ \AA}$ . Aby zachować regularność swej struktury może on narastać jedynie w określonych kierunkach. Atomy krzemu są tam dodawane w płaszczyznach poprzecznych do frontu wzrostu. Dlatego nie modyfikowany krzem w stopach podeutektycznych i stopach eutektycznych wygląda jak płytki o ostrym kształcie. Wprowadzenie tytanu do stopu aluminium generuje powstanie fazy AlTi w sieci tetragonalnej ( $DO_{22}$ ) o parametrach  $a = 3,84 \text{ \AA}$  i  $c = 4,062 \text{ \AA}$  oraz  $Al_3Ti$  w sieci tetragonalnej ( $L_{10}$ ) o parametrach  $a = 4,00 \text{ \AA}$  i  $c = 4,070 \text{ \AA}$ . Związki te są dobrymi katalizatorami zarodkowania aluminium (fazy  $\alpha$ ), które krystalizuje w sieci sześcienniej (A1) o parametrze  $a = 4,0414 \text{ \AA}$  i w konsekwencji powodują rozdrobnienie dendrytów fazy  $\alpha_{Al}$ . Związki te ze względu na dużą różnicę w parametrze sieci nie mogą być katalizatorem zarodkowania krzemu [6].

W literaturze światowej [2, 3] coraz częściej spotyka się zagadnienia związane z mechanicznym stopowaniem tytanu, boru i węgla. Stosowane dotychczas metody łączenia ww. pierwiastków polegają na reakcjach chemicznych w ciekłym stopie aluminium mieszanin węgla oraz soli zawierających tytan (typu  $K_2TiF_6$ ,  $KBF_4$ ), które aczkolwiek skuteczne, powodują powstawanie szkodliwych gazów np.  $BF_3$ . W związku z tym proces należy prowadzić w hermetycznych warunkach. Wprowadzenie do aluminium, tytanu i boru tą metodą stwarza ponadto problem kontrolowania wielkości i morfologii powstałych faz  $TiB_2$  oraz  $Al_3Ti$ . Tworzą one niekorzystną igłową strukturę.

Jedną z metod otrzymywania nanometrycznych proszków jest mechaniczne mielenie i mechaniczna synteza polegająca na rozdrabnianiu materiału w specjalnych młynach kulowych. Wskutek dużej kumulacji energii wewnątrz cząstek proszku tworzy się struktura nanometryczna. Zmieniając parametry procesu, można wytwarzać proszki o nanometrycznych rozmiarach cząstek. Proszki te doprowadzane są do postaci litych materiałów w procesach spiekania i konsolidacji przebiegających zwykle w wysokiej temperaturze [6].

Instytut Odlewnictwa posiada młyn wysokoenergetyczny kulowy do mechanicznego mielenia i stopowania cząstek nanometrycznych (rys. 1).

Wykorzystując dotychczasowe doświadczenie w modyfikacji stopów aluminium i korzystając z dostępnej aparatury podjęto próby otrzymania zapraw modyfikujących (zawierających tytan i/lub węgiel i SiC oraz bor), o z góry założonych wielkościach nanocząstek, poprzez ich mechaniczne łączenie (stopowanie). Ponadto istnieją przesłanki [9], że dodatki do stopu rzędu nano mogą polepszyć właściwości mechaniczne stopu (głównie twardość), gdyż mogą zapoczątkować tworzenie się stref Guinier-Prestona podczas obróbki cieplnej tych stopów.



Rys. 1. Młyn wysokoenergetyczny do mielenia i mechanicznego stopowania materiałów proszkowych

Fig. 1. High-energy mill for mechanical milling and alloying of powdered materials

## Przebieg badań

Głównymi parametrami, które uwzględniono w badaniach był stosunek (wagowy) rozdrabnianego materiału do ilości kul mielących (określenie umownego współczynnika „wypełnienia komory młyna”) oraz czas mielenia (obróbki mechanicznej) przy stałej ilości obrotów.

Komora robocza młyna wykonana jest ze stali austenitycznej, ma kształt cylindra o wymiarach  $\theta$  80 x 140 mm. Objętość aktywnej przestrzeni wynosi 700 cm<sup>3</sup>. Kule (mielniki) o wymiarach  $\theta$  1,5 x 1,5 mm wykonane są ze stali 4H13 i mają twardość 60 HRC. Stwierdzono, że najkorzystniejsze warunki mielenia występują wtedy, gdy stopień wypełnienia komory roboczej mielnikami wynosi 0,3, a stopień wypełnienia mielonego materiału 0,15. Udział objętościowy mielników wynosi wtedy 220 cm<sup>3</sup>, a mielonego materiału 100 cm<sup>3</sup>.

Mieleniu w młynie wysokoenergetycznym poddano następujące proszki (tabela 1).

Tabela 1. Materiały poddane mechanicznemu rozdrabnianiu i stopowaniu w wysokoenergetycznym młynie obrotowym

Table 1. Materials subjected to mechanical disintegration and alloying in high-energy rotary ball mill

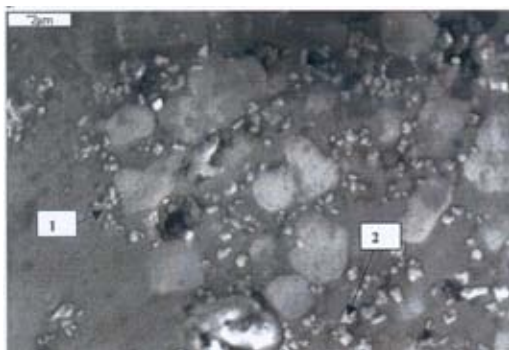
Masa wsadu	Skład mieszanki	% udział Al, Ti i B	%Ti/%B	Czas trwania eksperymentu	EFEKT
1 kg	Pręt AlTi5B1	Ti – 4,95%, B – 1,0%, Al – 93,76%	5:1	12 h	niewystarczające rozdrobnienie
1 kg	Proszek Al + 160 g $F_6K_2Ti$ + 75 g $KBF_4$	32 g Ti, 6,5 g B, 961,5 g Al	5:1	12 h	rozdrobnienie + stopowanie
500 g	Proszek Al + 80 g $F_6K_2Ti$ + 40 g $KBF_4$	16 g Ti, 3,2 g B, 480,8 g Al	5:1	12 h	rozdrobnienie + stopowanie
500 g	Proszek Al + 40g $F_6K_2Ti$ + 20g $KBF_4$	8 g Ti, 1,6 g B, 490,4 g Al	5:1	12 h	rozdrobnienie + stopowanie
500 g	Proszek Al + 20 g $F_6K_2Ti$ + 10g $KBF_4$	4 g Ti, 0,8 g B, 495,2 g Al	5:1	16 h	rozdrobnienie + stopowanie
500 g	Proszek Al + 75 g gąbka tytanowa	Sprawdzenie możliwości stopowania		12 h	brak stopowania
500 g	Proszek Al + 25 g gąbka tytanowa	Sprawdzenie możliwości stopowania		12 h	brak stopowania
500 g	Proszek Al + 75 g SiC	Sprawdzenie możliwości stopowania		12 h	brak stopowania
500 g	Proszek Al + 25 g SiC	Sprawdzenie możliwości stopowania		12 h	brak stopowania

### Badania komercyjnie dostępnego pręta (zaprawy) TIBAL (AlTi5B1)

W pierwszej kolejności wykonano badania standardowego rozdrabniacza ziarna znanego pod nazwą handlową TIBAL o składzie chemicznym: Ti – 4,95%, B – 1,0%, Fe – 0,15%, Si – 0,08%, V – 0,06%, Al – 93,76%. Próbkę materiału poddano badaniom mikrostrukturalnym i określenia lokalnego składu chemicznego metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) – rysunki 2÷5. Badania przeprowadzono w akredytowanych laboratoriach Instytutu Odlewnictwa.

Pręty AlTiB pocięto na odcinki o długości około 10 mm i wysokości 10 mm (rys. 6). Tak przygotowane kawałki poddano mieleniu w czasie 12 h. Rozdrobnienie materiału nie nastąpiło najprawdopodobniej ze względu na jego dużą plastyczność. Kawałki zaprawy po próbie rozdrobnienia rozbito na płaskie blaszki (rys. 7) i poddano rozdrobnieniu w młynie – również po tym zabiegu nie nastąpiło rozdrobnienie tego materiału.





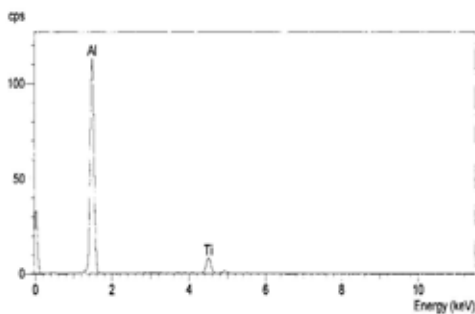
Rys. 2. Mikrostruktura zaprawy AlTi5B1

Fig. 2. Microstructure of AlTi5B1 master alloy



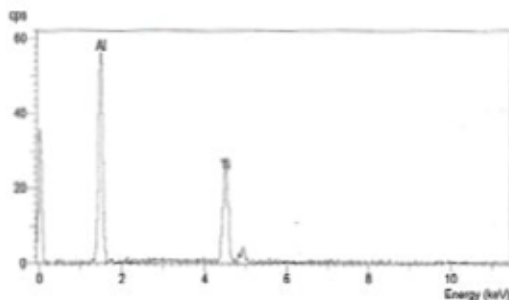
Rys. 3. Mikrostruktura zaprawy AlTi5B1

Fig. 3. Microstructure of AlTi5B1 master alloy



Rys. 4. Próbkę Al-Ti-B. Widmo EDS w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku 2 i 3; p.1

Fig. 4. Al-Ti-B specimen. EDS spectrum from microregions marked in Figure 2 and 3; p.1



Rys. 5. Próbkę Al-Ti-B. Widmo EDS w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku 2; p.2

Fig. 5. Al-Ti-B specimen. EDS spectrum from microregions marked in Figure 2; p.2



Rys. 6. Pocięte pręty AlTi5B1

Fig. 6. Cut rods of AlTi5B1



Rys. 7. Rozkute pręty AlTi5B1

Fig. 7. Flattened rods of AlTi5B1

## Próby mechanicznego stopowania innych substratów zawierających tytan i bor

Następnie mechanicznemu stopowaniu poddano proszki aluminium z gąbką tytanową z zawartością 85% wag. proszku Al i 15% gąbki Ti (rys. 8) oraz 95% wag. proszku Al i 5% wag. gąbki tytanowej (rys. 9). Nastąpiło połączeniu obu metali, niestety o dużej wielkości cząstek.



Rys. 8. 425 g proszku Al + 75 g gąbki tytanowej (85% wag./15% wag.)

Fig. 8. 425 g powdered Al + 75 g titanium sponge (85 wt. %/15 wt. %)



Rys. 9. 475 g proszku Al + 25 g gąbki tytanowej (95% wag./5% wag.)

Fig. 9. 475 g powdered Al + 25 g titanium sponge (95 wt. %/5 wt. %)

W związku z nieudaną próbą rozdrobnienia i mechanicznego stopowania proszku aluminium z prętami zawierającymi tytan oraz proszku aluminium z gąbką tytanową podjęto próby stopowania proszku aluminium z solami zawierającymi tytan i bor ( $K_2TiF_6$  i  $KBF_4$ ) – rysunki 10 i 11.



Rys. 10. 800 g proszku Al + 160 g  $K_2TiF_6$  + 75 g  $KBF_4$

Fig. 10. 800 g powdered Al + 160 g  $K_2TiF_6$  + 75 g  $KBF_4$



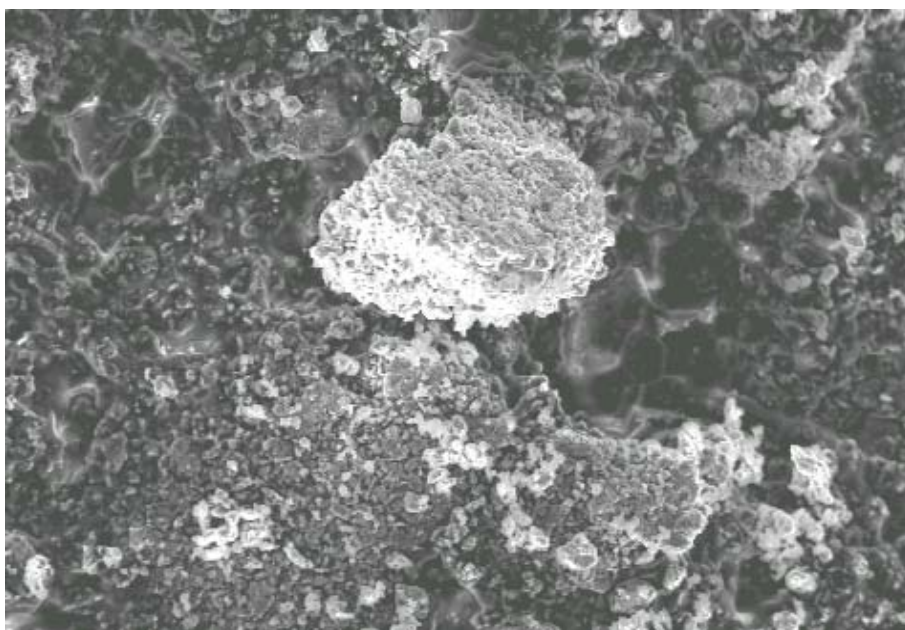
Rys. 11. 380 g proszku Al + 80 g  $K_2TiF_6$  + 40 g  $KBF_4$

Fig. 11. 380 g powdered Al + 80 g  $K_2TiF_6$  + 40 g  $KBF_4$



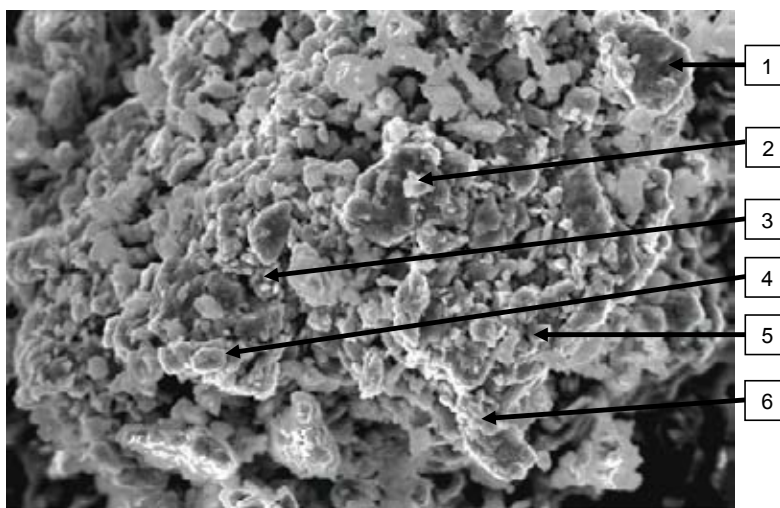
Otrzymano proszek o niewystarczającym rozdrobnieniu (cząstki większe od 100 nm). Proszki poddano badaniom obserwacji mikrostruktury za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz określenia lokalnego składu chemicznego wybranych mikroobszarów materiału metodą mikroanalizy rentgenowskiej. Obserwacje morfologii próbki wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego STEREOSCAN 420, wg instrukcji KBM/027/02; warunki obserwacji: napięcie przyspieszające 25 kV, prąd próbki: 250 pA, detektor: SE1. Mikroanalizę rentgenowską wykonano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego EDS LINK ISIS 300.

Wybrane wyniki w postaci mikrofotografii oraz zidentyfikowanych widm EDS, zarejestrowanych w wybranych mikroobszarach badanej próbki, zostały przedstawione na rysunkach 12÷24.



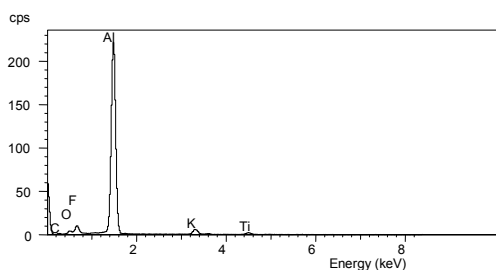
*Rys. 12. Próbka Al-Ti, morfologia badanego materiału, SEM; pow. 800x*

*Fig. 12. Al-Ti specimen, morphology of the examined material, SEM image; 800x*



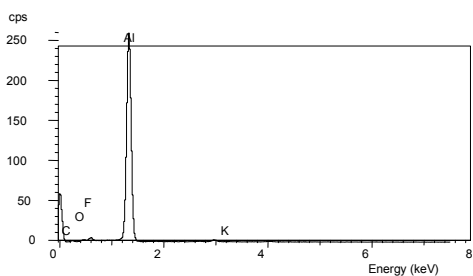
Rys. 13. Próbkę Al-Ti, morfologia badanego materiału, SEM; pow. 2600x

Fig. 13. Al-Ti specimen, morphology of the examined material, SEM image; 2600x



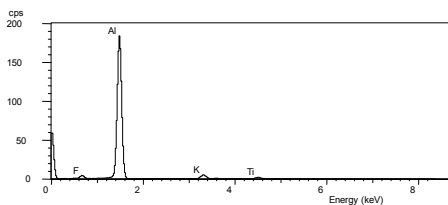
Rys. 14. Próbkę Al-Ti. Widmo EDS w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku 13; p.1

Fig. 14. Al-Ti specimen. EDS spectrum from microregions marked in Figure 13; p.1



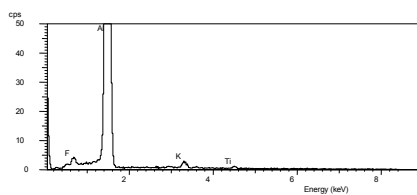
Rys. 15. Próbkę Al-Ti. Widmo EDS w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku 13; p.2

Fig. 15. Al-Ti specimen. EDS spectrum from microregions marked in Figure 13; p.2



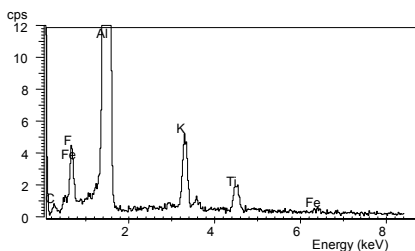
Rys. 16. Próbkę Al-Ti. Widmo EDS w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku 13; p.3

Fig. 16. Al-Ti specimen. EDS spectrum from microregions marked in Figure 13; p.3



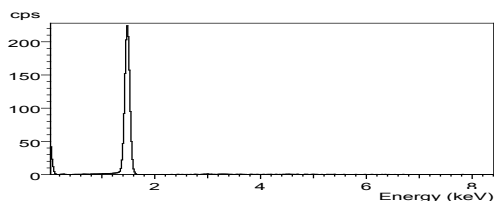
Rys. 17. Próbkę Al-Ti. Widmo EDS w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku 13; p.4

Fig. 17. Al-Ti specimen. EDS spectrum from microregions marked in Figure 13; p.4



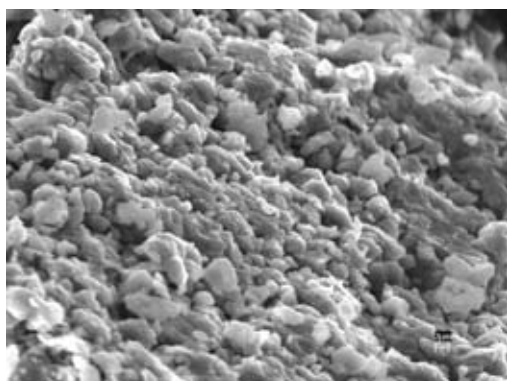
Rys. 18. Próbką Al-Ti. Widmo EDS w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku 13; p.5

Fig. 18. Al-Ti specimen. EDS spectrum from microregions marked in Figure 13; p.5



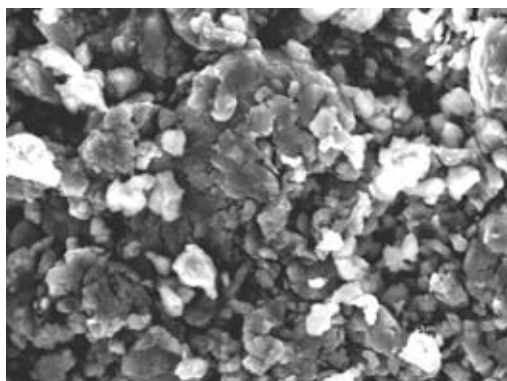
Rys. 19. Próbką Al-Ti. Widmo EDS w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku 13; p.6

Fig. 19. Al-Ti specimen. EDS spectrum from microregions marked in Figure 13; p.6



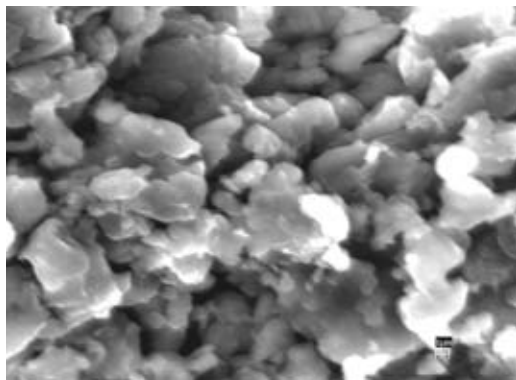
Rys. 20. Próbką Al-Ti, morfologia w wybranych mikroobszarach, SEM; pow. 5000x

Fig. 20. Al-Ti specimen, morphology in selected microregions, SEM image; 5000x



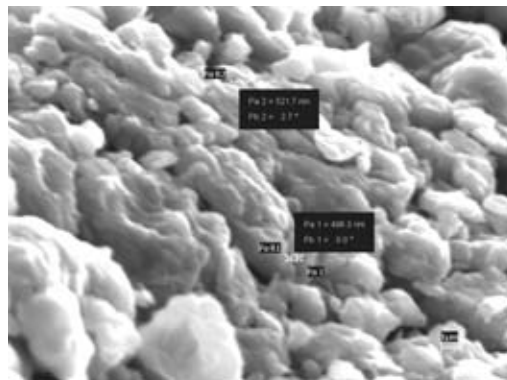
Rys. 21. Próbką Al-Ti, morfologia w wybranych mikroobszarach, SEM; pow. 5000x

Fig. 21. Al-Ti specimen, morphology in selected microregions, SEM image; 5000x



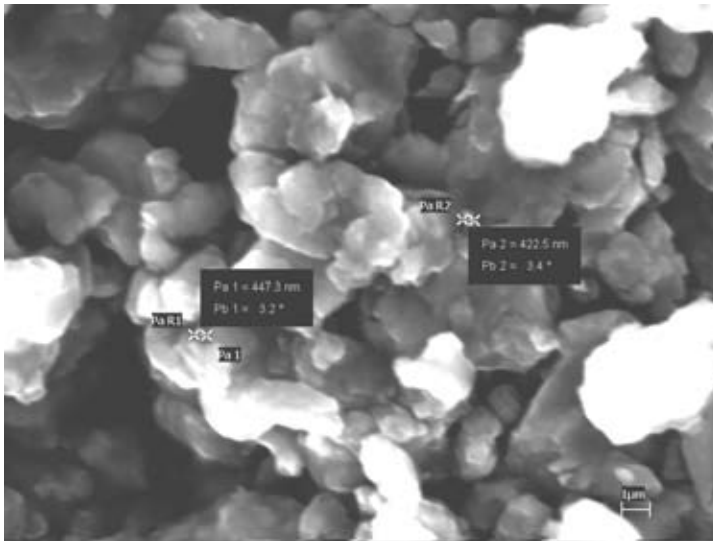
Rys. 22. Próbką Al-Ti, morfologia w wybranych mikroobszarach, SEM; pow. 15000x

Fig. 22. Al-Ti specimen, morphology in selected microregions, SEM image; 15000x



Rys. 23. Próbką Al-Ti, morfologia w wybranych mikroobszarach, SEM; pow. 15000x

Fig. 23. Al-Ti specimen, morphology in selected microregions, SEM image; 15000x



Rys. 24. Próbkę Al-Ti, morfologia w wybranych mikroobszarach, SEM; pow. 15 000x  
 Fig. 24. Al-Ti specimen, morphology in selected microregions, SEM image; 15 000x

Ponadto przeprowadzono próby mechanicznego stopowania następujących substratów przedstawionych na rysunkach 25÷30.



Rys. 25. 475 g proszku Al + 25 g SiC  
 (95% wag./5% wag.)

Fig. 25. 475 g powdered Al + 25 g SiC  
 (95 wt. %/5 wt. %)



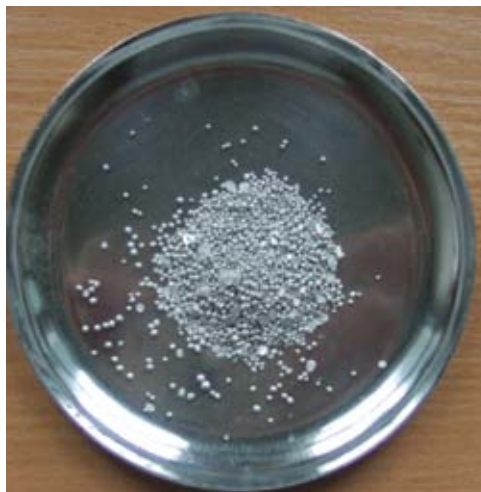
Rys. 26. 425 g proszku Al + 75 g SiC  
 (85% wag./15% wag.)

Fig. 26. 425 g powdered Al + 75 g SiC  
 (85 wt. %/15 wt. %)





Rys. 27. 95 g proszku Al + 5 g  $C_{graf}$   
Fig. 27. 95 g powdered Al + 5 g  $C_{graf}$



Rys. 28. 99 g proszku Al + 1 g  $C_{graf}$   
Fig. 28. 99 g powdered Al + 1 g  $C_{graf}$



Rys. 29. 15 g proszku Al + 1 g  $C_{aktyw}$   
Fig. 29. 15 g powdered Al + 1 g  $C_{aktyw}$



Rys. 30. 10 g proszku Al + 1 g  $C_{aktyw}$   
Fig. 30. 10 g powdered Al + 1 g  $C_{aktyw}$

### Otrzymanie wyprasek z proszków powstałych w wyniku mechanicznego stopowania

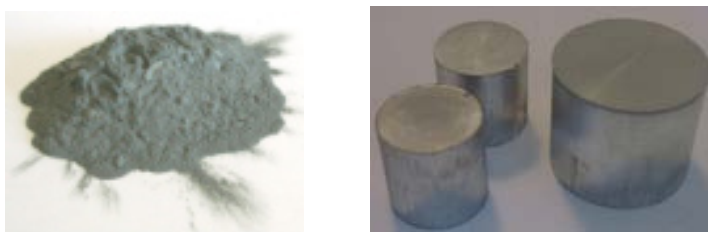
Aby można było wprowadzić powstałe w wyniku mechanicznego stopowania proszki do ciekłego stopu aluminium, należy doprowadzić jej do takiej postaci, aby proces ten był wydajny i ekonomiczny. Sypkich proszków nie można bezpośrednio wprowadzać do



kąpieli metalowej, gdyż na skutek konwekcji proszki zostaną uniesione do góry i rozproszone. Ponadto sypkie proszki mają bardzo małą zwilżalność, wprowadzanie ich w takiej postaci może spowodować powstanie aglomeratów, grudek, które nie tylko nie zostaną równomiernie rozprowadzone w ciekłym stopie, ale nie spowodują zajścia reakcji chemicznych, niezbędnych do prawidłowego przeprowadzenia procesu modyfikacji. Dlatego też wybrano metodę konsolidacji plastycznej na zimno, która polega na scalaniu materiałów wytworzonych w procesach szybkiej krystalizacji (np. atomizacji, odlewaniu na wirujący dysk), w procesie wyciskania na zimno. W procesie tym temperatura, ciśnienie i odkształcenie materiału powodują scalenie się proszków w materiał lity. Konsolidacja plastyczna na zimno stosowana jest do wytwarzania materiałów, które produkowane tradycyjnymi metodami metalurgicznymi i nie spełniają wymagań, jakie są im stawiane bądź nie jest możliwe wytworzenie ich w inny sposób.

Konsolidację plastyczną na zimno w procesie wyciskania współbieżnego przeprowadzono w Instytucie Metali Nieżelaznych, Oddział Metali Lekkich Skawina na laboratoryjnej prasie o sile max. 60 T przy użyciu specjalnie zaprojektowanych i wykonanych narzędzi. W skład zestawu narzędziowego wchodzi: matryca do wstępnego zagęszczania materiału na zimno  $\phi$  40 mm oraz zestaw matryc dla prętów od  $\phi$  8 do  $\phi$  14 mm.

Schemat procesu konsolidacji plastycznej przedstawiono na rysunku 31.



Rys. 31. Schemat konsolidacji plastycznej na zimno

Fig. 31. Schematic diagram of cold plastic consolidation



Rys. 32. Próbki cylindryczne (prasowane na zimno) z proszku Al + 20 g  $K_2TiF_6$  + 10 g  $KBF_4$

Fig. 32. Cold pressed cylindrical specimens of powdered Al + 20 g  $K_2TiF_6$  + 10 g  $KBF_4$



Rys. 33. Próbkki cylindryczne (prasowane na zimno) z proszku Al + 160 g  $K_2TiF_6$  + 75 g  $KBF_4$

Fig. 33. Cold pressed cylindrical specimens of powdered Al + 160 g  $K_2TiF_6$  + 75 g  $KBF_4$



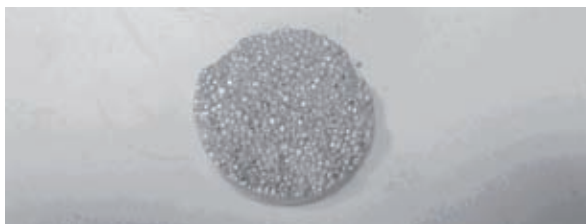
Rys. 34. Próbkki cylindryczne (prasowane na zimno) z proszku Al + 40 g  $K_2TiF_6$  + 20 g  $KBF_4$

Fig. 34. Cold pressed cylindrical specimens of powdered Al + 40 g  $K_2TiF_6$  + 20 g  $KBF_4$



Rys. 35. Wypraski powstałe ze sprasowania mieszanki proszku Al z gąbką tytanową (95% wag./5% wag.)

Fig. 35. Compacts of powdered Al/titanium sponge composition (95 wt. %/5 wt. %)



Rys. 36. Wypraski powstałe ze sprasowania mieszanki proszku Al z gąbką tytanową (85% wag./15% wag.)

Fig. 36. Compacts of powdered Al/titanium sponge composition (85 wt. %/15 wt. %)

Proces konsolidacji plastycznej na zimno przebiegał dwuetapowo. Proszki danego stopu były w pierwszej kolejności zagęszczane, a następnie prasowane na zimno w matrycy stalowej (siła prasowania ok. 40 T) – rysunki 32÷36.

## Podsumowanie i wnioski

Prowadzone prace miały na celu sprawdzenie możliwości wytwarzania modyfikatorów dla stopów aluminium o strukturze nanometrycznej z zastosowaniem wysokoenergetycznego młyna obrotowego.

W trakcie realizacji pracy dokonano selekcji i analizy materiałów możliwych do wykorzystania przy wytwarzaniu wyżej wymienionych nanomodyfikatorów.

Określono (w przybliżeniu) udział objętościowy poszczególnych substratów oraz ilość i wielkość kul młyna obrotowego dla optymalnego rozdrobnienia materiałów wsadowych.

Badania nad rozdrabnianiem materiałów przeprowadzono dla dwóch czasów mieszania tj. 12 i 16 h (w zależności od masy załadunku komory młyna). Należy przeprowadzić badania optymalizujące czas mieszania.

Wymiernym efektem pracy jest określenie wstępnych założeń techniczno-technologicznych do otrzymywania tego typu modyfikatorów oraz dobór substratów, które ulegają rozdrobnieniu i stopowaniu w wysokoenergetycznym młynie obrotowym.

## Podziękowania

Prace wykonano w ramach pracy statutowej Instytutu Odlewnictwa pt. „Opracowanie nowej generacji preparatów do modyfikacji stopów aluminium z wykorzystaniem materiałów nanokrystalicznych”, zlec. 6032/00.

Autorzy składają serdeczne podziękowania Pani dr inż. Małgorzacie Warmuzek za istotny wkład w niniejszą pracę.

## Literatura

1. Dudek P., Fajkiel A., Sęk-Sas G.: *Odlewnictwo XXI w. Kierunki rozwoju metalurgii i odlewnictwa stopów metali lekkich. Stopy aluminium, stopy magnezu*, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2002
2. Alamdari H., Larouche J., Boimy S.: *Application des matériaux nanocristallins pour la fabrication de nouveaux affineurs de grains pour les alliages d'aluminium*, Fonderie, Fondateur d'aujourd'hui, Nr 217, aout-septembre 2002, pp. 32-42
3. Hang B., Fand H., Lu L.: *Synthesis Mechanism of an Al-Ti-C Grain Refiner Master Alloy Prepared by a New Method*, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 34 A, August 2003
4. Pietrowski S.: *Siluminy*. Politechnika Łódzka, Łódź, 2001
5. Górny Z., Sobczak J.: *Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych*, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2005
6. Richert M.: *Inżynieria nanomateriałów i struktur ultradroboziarnistych*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2006

7. Poniewierski Z.: Modyfikacja siluminów, PWT, Warszawa, 1966
8. Wasilewski P.: Siluminy – modyfikacja i jej wpływ na strukturę i właściwości, Monografia 21 PAN, Katowice, Bielsko-Biała, Częstochowa, Opole, 1993
9. Chen J., Costan E.: Atomic Pillar-Based Nanoprecipitates Strengthen AlMgSi Alloys, Science 21, April 2006, vol. 312, no.5772, pp. 416-419
10. Grain refinement of aluminium-silicon foundry alloys, Foundry Trade Journal April 1998, s. 143-145
11. Cook R.: Modification of Aluminium – Silicon Foundry Alloys, London & Scandinavian Metallurgical Co Limited

*Recenzent: prof. dr hab. inż. Zbigniew Górny*