

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00835**

(22) Data de depozit: **15.09.2010**

(41) Data publicării cererii:  
**30.05.2012** BOPI nr. **5/2012**

(71) Solicitant:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
METALE NEFEROASE ȘI RARE -IMNR,  
BD. BIRUIȚEI NR. 102,  
COMUNA PÂNTELIMON, IF, RO;**  
• **CENTRUL DE CERCETARE ȘI  
EXPERTIZARE MATERIALE SPECIALE  
(CEMS) DIN UNIVERSITATEA  
POLITEHNICĂ BUCUREȘTI,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 313,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI,  
BD.PROF.D.MANGERON NR. 67, IAȘI, IS,  
RO**

(72) Inventatori:

• **SOARE VASILE, BD.THEODOR PALLADY  
NR.29, BL.N3-N3A, SC.A, AP.9, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MITRICĂ DUMITRU, BD. 1 DECEMBRIE  
NR.30, BL.Z4, SC.6, PARTER, AP.66,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MOLDOVAN PETRU, ȘOS.MIHAI BRAVU  
NR.120, BL.D28, AP.20, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BUTU MIHAI, STR. TÂRGU NEAMȚ  
NR.28, BL. MIIB8/1, SC.B, ET.6, AP.72,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CARCEA IOAN, STR.GEORGE COȘBUC  
NR.25, IAȘI, IS, RO**

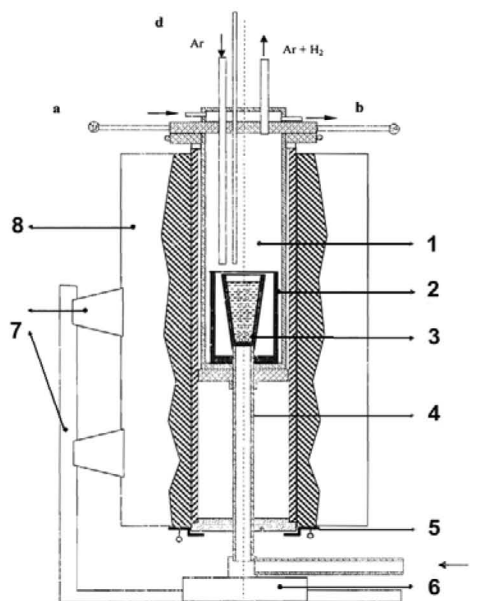
(54)

## PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE OBTINERE PRIN PROCESIN SITU A MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN ALIAJE DE ALUMINIU ȘI PARTICULE DE RANFORSARE DIN CARBURI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație de obținere a unor materiale compozite cu matrice metalică din aliaje de aluminiu aliate cu elemente care formează carburi, cum sunt Si, Ti sau alte asemenea, ranforsate cu particule ceramice din carburi de Si, carburi de Ti sau particule ceramice din alte carburi, obținute printr-un proces *in situ*, desfășurat în atmosferă de argon prin insuflarea de gaz metan introdus în amestec. Procedeu conform invenției are ca fundament procesele chimice de disociere a gazului metan și de reacție între carbonul format și siliciul din aliajul lichid, la temperaturi cuprinse între 900 și 1100°C, reacția dintre carbon și siliciu desfășurându-se simultan cu cea dintre carbon și aluminiu, și are următoarele etape: disocierea metanului în particule de carbon și hidrogen, difuzia particulelor de carbon către interfața gaz/topitură, difuzia particulelor de carbon în topitură și reacția carbonului cu siliciul din topitură cu nuclearea și creșterea particulelor SiC-monomer și SiC-cristal, compozitele cu matrice din aliaje de Al-Si și particule de ranforsare de SiC, cu dimensiuni mici de 5...10 μ, se obțin prin insuflarea amestecului de gaz 10% CH<sub>4</sub>/90% Ar în matricea de aliaj lichid care conține minimum 7% Si și 0,5...0,7% Mg, la temperaturi cuprinse între 900 și 1100°C, timp de 5...10 h, răcirea și retopirea compozitului primar la 670...700°C, timp de 5...10 min, pentru omogenizare, urmată de turnarea în forme. Instalația conform invenției are o cameră (1) de topire-reacție cu un capac (5) răcit cu apă, două racorduri (a și b) prin care circulă apa de răcire, un racord prin care circulă continuu gazul de protecție împreună cu gazele rezultate, în camera (1) este introdus un creuzet (2, 3) de topire-reacție, care are practicate la partea inferioară un număr de duze cu diametrul de 1 mm, prin care este insuflat gazul (c) reactiv.

Revendicări: 3  
Figuri: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
 Cerere de brevet de invenție  
 Nr. a 2010 00835  
 Data depozit 15-09-2010

**PROCEDU ȘI INSTALAȚIE DE OBTINERE PRIN PROCES IN-SITU A MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN ALIAJE DE ALUMINIU ȘI PARTICULE DE RANFORSARE DIN CARBURI**

Prezenta invenție se referă la un procedeu și o instalație de obținere a unor materiale compozite cu matrice metalică din aliaje de aluminiu aliate cu elemente care formează carburi, cum sunt siliciul, titanul, ranforsate cu particule ceramice din carburi de siliciu, de titan, etc., obținute printr-un proces in – situ, desfășurat în atmosferă de argon, prin insuflarea de gaz metan introdus ca amestec CH<sub>4</sub>/Ar, în baie de aliaj aluminiu-siliciu, disocierea gazului metan și reacția de sinteză a carburii între carbonul format și elementul din aliajul lichid.

Procedeele cunoscute pentru obținerea materialelor compozite cu matrice din aluminiu și aliaje de aluminiu cu inserții de particule sunt: procesare în stare lichidă prin amestecare – metoda „Vortex” și procesarea în stare solidă prin metalurgia pulberilor pentru compozite „particulate”, utilizând pulberi de metale sau aliaje și pulberi ceramice de ranforsare, amestecate și prelucrate prin presare, extrudare sau laminare la temperaturi înalte; sau prin co-depunerea prin pulverizare a matricei lichide și a particulelor solide de ranforsare, sau prin infiltrare sub presiune a matricei topite în pre-forma presată, poroasă din material de ranforsare; turnare „rheocasting”, turnare sub presiune, turnare „campocasting”, „squeeze casting”; procesare în stare de vapori – „spray deposition” prin diferite metode de acoperire a componentelor de ranforsare cu straturi intermediare pentru compatibilizarea îmbinărilor sau/și a matricelor metalice .

Procedeele actuale de obținere a materialelor compozite cu matrice metalică din aluminiu și aliaje de aluminiu Al–MMC prezintă o serie de dificultăți și dezavantaje, între care: numărul mare de etape tehnologice pentru tratarea superficială a particulelor de ranforsare și consolidarea compozitului în cazul procesării prin metalurgia pulberilor; procesarea cu dispozitive de amestecare complicate, din materiale speciale, în matrice lichidă corozivă la temperaturi ridicate, riguros controlate în fazele de amestecare și de solidificare, și utilizarea de ranforsări tratate superficial la metoda „Vortex”; numărul mare de operații și utilaje specifice, cu consumuri mari de energie; prețul crescut al componentelor de matrice sub formă de benzi table sau pulberi și a particulelor de ranforsare tratate superficial; posibilitatea utilizării de particule de ranforsare cu dimensiuni minime limitate (≥ 20-40 μm) care limitează caracteristicile fizico-mecanice ale compozitelor; realizarea de interfețe matrice – particule de ranforsare insuficient de aderente și distribuții neomogene ale particulelor de ranforsare în matrice, care limitează caracteristicile fizico – mecanice potențiale ale compozitelor, etc.

În stadiu experimental, de cercetare, se află diverse procedee *in-situ*, de obținere a compozitelor cu matrice din aluminiu și aliaje de aluminiu și inserții de particule ceramice de carburi, nitruri, compuși intermetalici.

Procedeele și metodele principale cunoscute, de obținere *in-situ* a materialelor compozite cu matricea din aluminiu și aliaje de aluminiu, sunt: solidificarea dirijată a unor aliaje eutectice cu formarea de compuși intermetalici orientați; sinteza prin reacție lichid-solid, între topitura metalică (matrice) și un amestec de săruri, cu formarea de particule solide de ranforsare ceramice/compuși intermetalici, cu temperaturi ridicate de topire; sinteza prin reacție lichid-gaz, între topitura metalică(matrice) și un gaz reactiv, cu formarea de particule solide de ranforsare ceramice/compuși intermetalici; sinteza în fază solidă prin difuzie/reacții la temperaturi ridicate între straturi subțiri suprapuse, care conțin elementele constituente ale compușilor de ranforsare.

Tehnologiile *in-situ* actuale, cum ar fi DIMOX, PRIMEX, XD, SHS și RD, produc materiale compozite cu matrice de aluminiu și aliaje de aluminiu, cu volume mari de particule de ranforsare ca SiC, AlN, TiC, TiB<sub>2</sub>, etc. Metodele XD și SHS sunt caracterizate de costuri scăzute de consumuri de energie și sunt bazate pe procese greu controlabile și etape tehnologice complexe; acestea determină rezistențe reduse la uzură ale compozitelor obținute din cauza instabilității interfazice, compușilor secundari nedorți și a porozității ridicate. Alte metode, cum sunt DIMOX, PRIMEX și RD implică utilizarea de particule de ranforsare pre-sintetizate prin procese cu etape multiple, care ridică mult costul final de producție.

Lucrări în domeniu [1,2,3] și brevete [4] cuprind unele date despre procedeul de obținere a compozitelor AlSi/SiC<sub>p</sub>, dar fără precizarea valorilor parametrilor procesului.

Instalații productive sau prototip pentru sinteza prin reacție lichid-gaz, specifice pentru obținerea *in-situ* a compozitelor cu matrice din aluminiu și aliaje de aluminiu și inserții de particule ceramice de carburi, nitruri, compuși intermetalici nu sunt cunoscute și nu sunt accesibile, procedeul fiind unul încă nedefinitivat.

Procedeul propus pentru obținerea prin sinteză *in-situ* a unui material compozit material compozit cu matrice din aliaje de aluminiu și inserții de particule ceramice din carburi (SiC, TiC, etc.), constă în esență în reacția directă dintre matricea de aliaj aluminiu lichid și gaz metan reactiv, prin barbotarea gazului în baia metalică, cu formarea particulelor de ranforsare.

Procesul se desfășoară într-un sistem închis, sub atmosferă inertă de Ar, și conține trei etape: topirea aliajului în creuzet, în cuptor electric încălzit la 950-1100°C pentru omogenizare, injectarea gazului reactiv în topitură, solidificarea materialului compozit primar, retopirea în cuptor cu inducție, în atmosferă de Ar la presiunea de 2,5 mbar și turnarea materialului compozit în formă de turnare.

De exemplu, pentru obținerea materialelor compozite de tipul AlSi7÷12Mg0,5÷0,7 / 10÷15SiC<sub>particule</sub>, matricea metalică lichidă din aliaj AlSi15÷22Mg0,5÷1,0, la temperaturi de 950-1100°C se barbotează cu un amestec argon Ar / gaz metan CH<sub>4</sub>; reacția directă, de tip gaz-lichid are loc între carbonul format din gazul metan disociat și siliciu, cu sinteza de particule de ranforsare SiC, de dimensiuni microne, stabile termodinamic și dispersate uniform în masa de aliaj topit. Prin retopire și turnare-solidificare, se obține un material compozit aliaj de aluminiu/carbură de siliciu particule sub formă de semifabricat turnat.

Instalația propusă, pentru pentru obținerea prin sinteză *in-situ* a unui material compozit material compozit cu matrice din aliaje de aluminiu și inserții de particule ceramice din carburi (SiC, TiC, etc.), prin barbotarea gazului metan în baia metalică, cu formarea particulelor de ranforsare este compusă dintr-un cuptor electric cu rezistență, tubular vertical, o cameră de topire-reacție, din oțel inoxidabil refractar, închisă etanș și o instalația de alimentare cu gaze.



Se dă în continuare un exemplu de realizare conform figurii. Fig. 1 Secțiune prin instalație

Camera 1, de topire-reacție (fig. 1) este compusă din corpul camerei 1 de topire, capacul camerei de topire 5, creuzetul de topire – reacție 3 și tubul 4, de introducere a amestecului de gaz reactiv c.

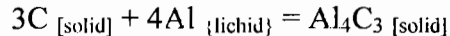
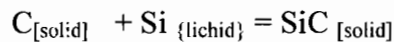
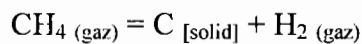
Corpul camerei de topire 1, din oțel inoxidabil este prevăzut cu o flanșă pentru cuplarea capacului 5, mânere de manipulare la partea superioară, un racord de legătură cu tubul de introducere a amestecului de gaze și un șurub de fixare pe un suport și de poziționare în cuptor.

Capacul camerei de topire 1, este confecționat cu o cameră interioară pentru răcire cu apă a, b, o flanșă de fixare pe corp, țevi racord pentru circulația apei de răcire a și pentru introducerea gazului de protecție Ar și evacuarea gazelor din incintă, precum și mânere pentru manipulare și fixare.

Creuzetul de topire – reacție 2, 3, este confecționat din grafit dens, prevăzut la partea inferioară cu găuri pentru insuflarea cu gaz reactiv c.

Tubul de insuflare a gazului reactiv 4, este confecționat dintr-un tub din grafit de dens fixat într-o țevă din oțel inoxidabil refractar având la partea superioară un racord de cupare la fundul creuzetului, și la partea inferioară un racord la instalația de alimentare cu gaz reactiv c.

Procedeul de obținere a compozitelor aliaje de aluminiu AlSi / SiC<sub>p</sub>, conform invenției, are ca fundament procesele chimice de disociere a gazului metan și de reacție între carbonul format și siliciul din aliajul lichid, precum și cu aluminiul din aliajul lichid, care au loc:



Reacțiile chimice sunt posibile termodinamic la temperaturi de 900 - 1100 °C.

Reacția dintre carbon și siliciu se desfășoară simultan cu cea dintre carbon și aluminiu. Pentru a micșora sau/și elimina probabilitatea de formare a particulelor de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> care generează fisuri la interfața particulă / matrice la temperaturi mai mari de 900°C se adaugă un exces de siliciu peste limita de 7% gr. în aliajul final.

Mecanismul procesului de formare a SiC conține următoarele etape principale:

- disocierea metanului în carbon (particule) și hidrogen (gaz)
- difuzia particulelor de carbon către interfața gaz/topitură
- difuzia particulelor de carbon în topitură
- reacția carbonului cu siliciul din topitură, cu nucleerea și creșterea particulelor de SiC: C<sub>(l)</sub> + Si<sub>(l)</sub> = SiC<sub>(monomer)</sub>; SiC<sub>(monomer)</sub> = SiC<sub>(cristal)</sub>.

Procedeul, conform invenției, înlătură unele din dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că: prin barbotarea matricei lichide de aliaj de aluminiu AlSiMg cu gaz metan, la temperaturi de 900 - 1100 °C determinate cu termocuplul d, are loc disocierea CH<sub>4</sub> și reacția dintre carbonul rezultat și siliciu, se formează particule de ranforsare din SiC, de dimensiuni micronice (5-10 μ), stabile termodinamic și dispersate uniform în masa de aliaj topit; după solidificare, îmbinările la interfețele matrice – particule sunt aderente, cu legături structurale între faze, fără a fi necesare tratamente superficiale de acoperiri prealabile ale materialelor de ranforsare, ca în cazul altor procedee de obținere a compozitelor; prin introducerea în aliajul de matrice a unei cantități mai mari de 7% gr. Si, se evită formarea de particule stabile de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> care ar produce fragilitate; prin introducerea în procente de până la 0,7% gr.



A



Signature

magneziu, se catalizează procesul de sinteză a SiC, se reduce durata procesului desfășurat în intervalul optim de temperatură, și astfel se reduc consumurile energetice.

Instalația, conform invenției, înlătură unele din dezavantajele instalațiilor principale cunoscute prin aceea că: are în componență o cameră închisă de topire-reacție, cu construcții și racorduri pentru circulația apei de răcire și introducerea și evacuare continuă a gazului de protecție și gazelor rezultate; are în componență un creuzet de grafit cu înălțime ridicată, care permite un timp de contact gaz reactiv – topitură suficient și un racord de insuflare a gazului reactiv (amestec 90% CH<sub>4</sub> / 10% Ar) prin partea inferioară a creuzetului, printr-un număr mare de duze de cca. 1mm diametru dispuse uniform la fundul băii lichide, care asigură un debit corespunzător de gaz reactiv și o mărime potrivită a bulelor de gaz, și astfel, un randament maxim de utilizare a gazului reactiv, realizarea de particule de ranforsare de SiC cu dimensiuni mici (5-10 μ), și o durată optimă a procesului.

Materiile prime utilizate pentru obținerea materialului compozit *AlSi7÷12-Mg-0,5÷1 / SiC<sub>particule</sub>* sunt: aluminiu, siliciu, magneziu și gaz metan (amestec 90% CH<sub>4</sub> / 10% Ar). Aliajul lichid de matrice, care conține siliciu în exces corespunzător cantității de carbură de siliciu necesară în compozit, cu compoziția *AlSi15÷22Mg0,5÷0,7*, se elaborează separat. Se introduce cantitatea de aliaj de matrice solid în creuzetul camerei de topire reacție, se topește în atmosferă de Ar și se aduce la temperatura de 900 - 1100 °C. Se insuflă amestecul de gaz reactiv purificat, preîncălzit, cu un debit corespunzător, și o durată stabilită în raport cu cinetica procesului, pentru asigurarea desfășurării procesului la parametrii optimi și pentru formarea particulelor de SiC de mărimea și cantitatea necesară.

Schița instalației cu camera de topire-reacție este prezentată în figura 1.

Invenția prezintă următoarele avantaje: se utilizează materii prime mai ieftine, aliaje de matrice în stare turnată, în loc de semifabricate deformate sau sub formă de pulberi; se elimină necesitatea tratamentelor superficiale de acoperiri cu straturi subțiri de elemente care asigură umectabilitatea în fază lichidă și aderența cu matricea în fază solidă și care sunt complicate și costisitoare; procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse și cu consumuri energetice scăzute; procedeul permite obținerea de materiale compozite cu o distribuție foarte omogenă a particulelor de ranforsare ceramice în matricea metalică; se obține o stabilitate înaltă a îmbinării matrice – armătură datorită caracteristicilor interfețelor, urmare formării „in situ” a acestora, premisă a unor caracteristici fizico – mecanice înalte.

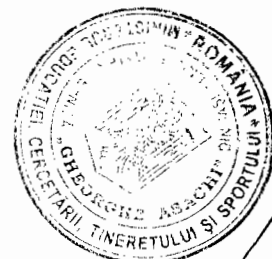
Se dă în continuare un exemplu de aplicare a procedurii.

Materialul compozit care urmează a fi realizat este de tipul aliaj de aluminiu

Al-Si7-Mg0,7 cu 10 % greutate inserții de particule de ranforsare de SiC.

Pentru obținerea unei șarje de 300g material compozit *AlSi7Mg0,7/10%SiC<sub>p</sub>*, se introduce în creuzetul de grafit, în camera de topire-reacție, cantitatea de 310 g aliaj *AlSi15Mg0,7*, elaborat în prealabil. Se încălzește șarja până la temperatura de proces 1000°C, sub atmosferă de argon, și se menține 15 min. pentru omogenizare. Prin tubul de insuflare a gazului reactiv al instalației se introduce un amestec de 10%CH<sub>4</sub> și argon la un debit de 0,3 l/min, sub atmosferă protectoare de argon. După 10 ore se oprește barbotarea topitului și se răcește șarja de material compozit primar obținut, în camera de topire-reacție, sub atmosferă protectoare de argon. Materialul compozit primar obținut, pentru omogenizare, se retopește în cuptor electric cu inducție, în atmosferă de argon la presiunea de 1,5-2,5 mbar, la temperatura de 670-700 °C, se menține topitura o durată de 5-10 min, și se toarnă în formă de turnare, sub atmosfera de Ar.

Se obține un material compozit cu matricea din aliaj de aluminiu *AlSi7Mg0,7* cu 10%gr. particule de SiC, cu dimensiuni de particule de 5 ÷ 10 μm, sub formă de semifabricat turnat.

**REVENDICĂRI****PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE OBTINERE PRIN PROCES IN-SITU A MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN ALIAJE DE ALUMINIU ȘI PARTICULE DE RANFORSARE DIN CARBURI, caracterizat prin aceea că:**

1. Procedeu de obținere a unor materiale compozite cu matrice din aliaje de aluminiu aliate cu elemente care formează carburi, cum sunt siliciul, titanul, ranforsate cu particule ceramice din carburi (carbură de siliciu, carbură de titan, etc.), printr-un proces in-situ, desfășurat în atmosferă de argon, prin insuflarea de gaz metan introdus ca amestec  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ , în baie de aliaj aluminiu-siliciu, disocierea gazului metan și reacția de sinteză a carbunii între carbonul format și elementul din aliajul lichid.

2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, pentru obținerea compozitelor cu matrice din aliaje de aluminiu-siliciu și particule de ranforsare de  $\text{SiC}$  cu dimensiuni mici, de 5-10  $\mu$ , dispuse omogen, matricea de aliaj lichid conține min. 7%Si pentru evitarea formării carbunii de aluminiu și 0,5-0,7%Mg cu rol de catalizator, iar procesul se desfășoară prin insuflarea amestecului de gaz 10% $\text{CH}_4$  / 90%Ar la temperatura de 900 - 1100 °C, cu o durată de 5-10 ore, răcirea și apoi retopirea compozitului primar la 670-700 °C, în atmosferă de Ar, la presiunea de 1,5-2,5 mbar, cu menținerea de 5-10 min. pentru omogenizare și turnarea în formă de turnare.

3. Instalație de obținere a unor materiale compozite cu matrice din aliaje de aluminiu ranforsate cu particule ceramice din carburi prin proces in - situ, prin insuflarea de gaz metan introdus ca amestec  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ , în baie de aliaj lichid, caracterizată prin aceea că, conform revendicărilor 1 și 2 are în componență o cameră închisă de topire-reacție, cu capac răcit cu apă și racorduri pentru circulația apei de răcire și admisia și evacuarea continuă a gazului de protecție și gazelor rezultate, în care este introdus un creuzet de grafit dens cu înălțime ridicată, care permite un timp de contact gaz reactiv – topitură suficient, având la partea inferioară un racord de insuflare a amestecului 90%  $\text{CH}_4$  / 10% Ar printr-un număr de duze de cca. 1mm diametru, dispuse uniform la fundul băii lichide, care asigură un debit corespunzător de gaz reactiv, o durată optimă a procesului și o mărime potrivită a bulelor de gaz, și astfel, un randament ridicat de utilizare a gazului reactiv.



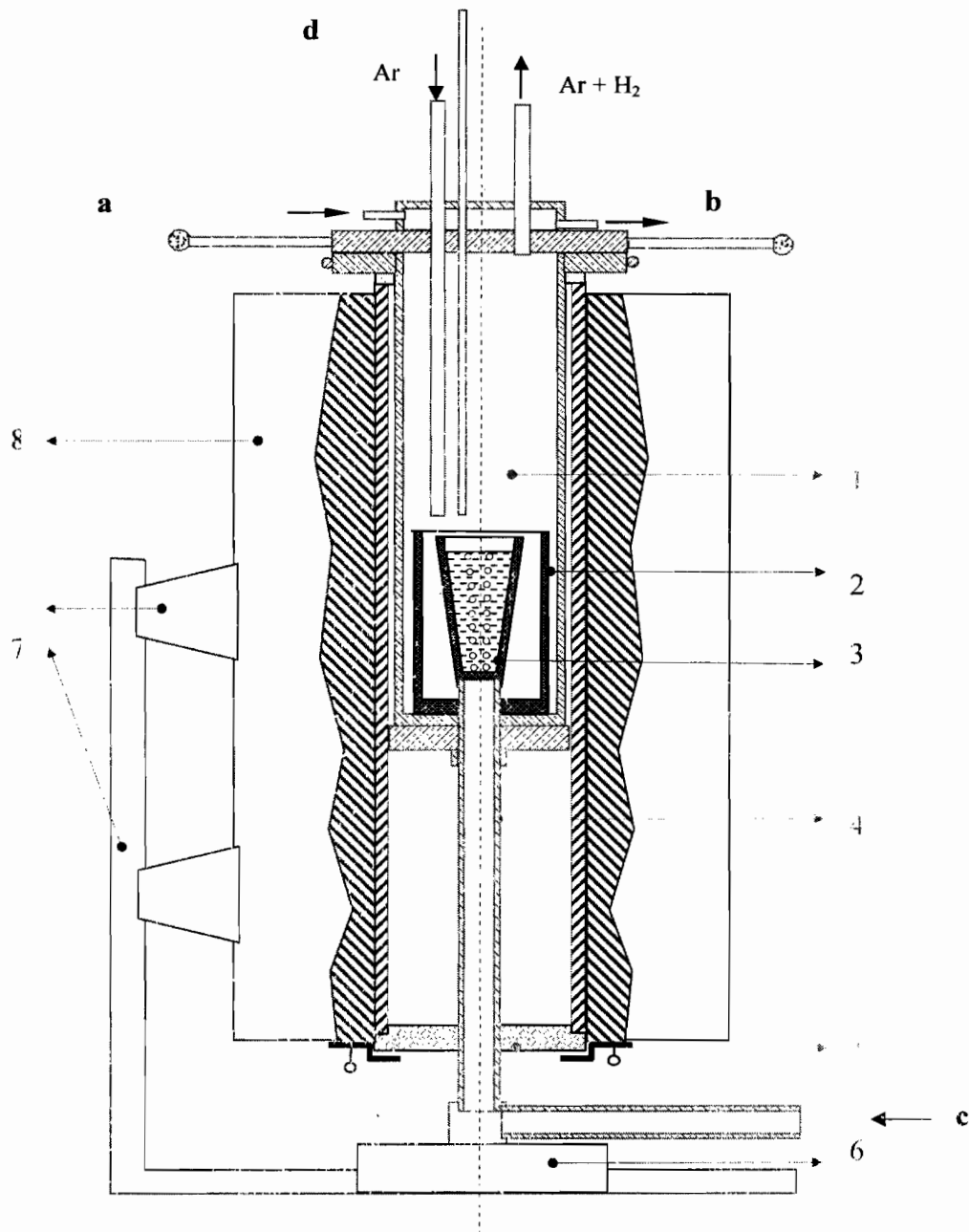


Fig. 1



*a*

