

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00385**

(22) Data de depozit: **22.04.2011**

(41) Data publicării cererii:
29.03.2013 BOPI nr. 3/2013

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU METALE
NEFEROASE ȘI RARE INCDMNR-IMNR,
BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF,
RO**

(72) Inventatori:
• **MITRICĂ DUMITRU, BD. 1 DECEMBRIE
NR.30, BL.Z4, SC.6, PARTER, AP.66,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **SOARE VASILE, BD.THEODOR PALLADY
NR.29, BL.N3-N3A, SC.A, AP.9, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CONSTANTIN IONUȚ, BD. BASARABIA
NR. 67, BL. A16, SC. A, ET. 3, AP. 10,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BURADA MARIAN, ȘTR.STRAJA NR.3,
BL.62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE *IN SITU* A MATERIALELOR
COMPOZITE DE TIPIUL AI-Si/AI ȘI INSTALAȚIE
EXPERIMENTALĂ**

(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 ranforsate cu particule ceramice din nitrură de aluminiu, obținute printr-un proces *in situ*, desfășurat în mediu protector de atmosferă inertă, prin insuflarea de azot în baia de aliaj de aluminiu, cu reacția directă între azot și aluminiu, pentru formarea nitrurii de aluminiu. Procedeu conform invenției constă în obținerea unor compozite cu matrice din aliaje de aluminiu-siliciu ranforsate cu particule de AlN de dimensiuni cuprinse între 1 și 5 μ , dispuse omogen, folosindu-se o matrice de aliaj lichid, ce conține minimum 0,7% Mg, pentru înlăturarea chemosorbției oxigenului și creșterea cantității de AlN și, implicit, a randamentului procesului, ce se desfășoară prin insuflarea azotului de puritate 99,9999 vpm la o temperatură cuprinsă între 1100 și 1200°C, timp de 10...12 h, la o rată de formare de 0,04 g AlN/min, urmată de răcirea și apoi retopirea compozitului primar la 700...800°C în atmosferă de Ar, la o presiune de 1,5...2,5 mbar, menținerea acestuia timp de 5...10 min pentru omogenizare, urmată de turnarea compozitului în forma de turnare. Instalația conform invenției este constituită dintr-un reactor format dintr-un corp (1) din oțel refractar, prevăzut, la partea superioară, cu mânere de manipulare și o flanșă pentru etanșarea capacului (2), un tub (3) de insuflare a gazului reactiv, din grafit dens, prevăzut cu un număr mare de duze de 1 mm, ce este racordat la o

țevă (12) din oțel refractar, și un creuzet (4) de reacție din grafit dens, cu un raport înălțime/diametru de 2,5, capacul (2) fiind prevăzut cu o cameră (5) interioară de răcire cu apă, o flanșă de fixare pe corp, două țevi (6 și 7) racord, o țevă (8) pentru insuflare Ar, o țevă (9) pentru evacuarea gazelor din incintă, un dispozitiv de ridicare/coborâre a tubului de insuflare cu gaz reactiv, și un vizor de observare a procesului (10).

Revendicări: 3
Figuri: 2

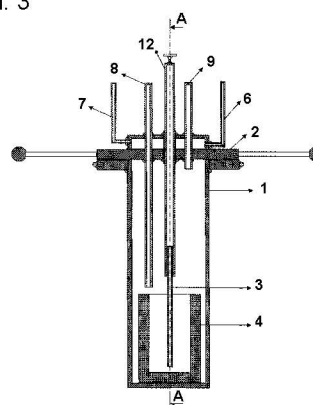


Fig. 1



PROCEDEU DE OBTINERE IN-SITU A MATERIALELOR COMPOZITE DE TIPUL AI-Si/AIN ȘI INSTALAȚIE EXPERIMENTALĂ

Prezenta invenție se referă la un procedeu și o instalație de obținere a unor materiale compozite cu matrice metalică din aliaje de aluminiu ranforsate cu particule ceramice din nitrura de aluminiu, obținute printr-un proces in-situ, desfășurat în mediu protector de atmosferă inertă, prin insuflarea de azot introdus în baie de aliaj aluminiu-siliciu și reacția directă între azot și aluminiu pentru formarea nitrurii de aluminiu.

Materialele compozite posedă un complex deosebit de proprietăți mecanice: rezistență la rupere, rigiditate, duritate și reziliență, stabilitate la temperaturi ridicate în condițiile unei mase specifice reduse, cu aplicații atât în domeniul de vârf (industria aerospațială, militară, electronică, etc) cât și în industria civilă (industria constructoare de autovehicule, materiale sportive, energetică, etc.). Materialele compozite cu matrice metalică din aliaje de aluminiu ranforsate cu particule ceramice prezintă costuri de producție relativ scăzute și proprietăți izotrope, în special în acele aplicații care nu necesită tensiuni extreme sau condiții termice deosebite. Cele mai utilizate ranforsări utilizate la obținerea de materiale compozite cu matrice din aliaje de aluminiu sunt carbura de siliciu și alumina. Prin înlocuirea acestora cu nitrura de aluminiu se îmbunătățește substanțial conductivitatea termică a compozitului (160-220 W/mK pentru AlN, față de 90W/mK pentru SiC și 20W/mK pentru Al₂O₃) cu consecințe importante la utilizarea acestora în piese care necesită atât rezistență mecanică mare cât și răcire rapidă (radiatoare, sisteme de frână, pompe, etc.).

Zona de interfață matrice/particulă este caracterizată de interacțiuni fizice sau chimice care influențează în mod direct forța de frecare interfazică și tensiunile termice din cauza coeficientul de dilatare termică diferit al matricei și al ranforsării. Înțelegerea și controlul fenomenelor de la interfața care conduc la formarea și stabilitatea structurii compozitului, reprezintă factorul cheie în îmbunătățirea proprietăților termice, electrice și mecanice ale acestor materiale. Prin germinarea și creșterea in-situ a particulelor de ranforsare se obține o interfață matrice/particulă stabilă termodinamic și fără impurități, eliminând astfel defectele întâlnite la compozitele formate prin introducerea particulelor pre-sintetizate, și deci prelungește considerabil rezistența la uzură a acestora.

Principalele metode utilizate în practică la obținerea materialelor compozite cu matrice din aliaje de aluminiu și inserții de particule sunt: procesarea în stare lichidă cu amestecare – metoda „Vortex”, unde particulele de nitruri pre-sintetizate și tratate superficial sunt amestecate prin intermediul unui agitator mecanic în baia de aliaj topit; procesarea în stare solidă prin metalurgia pulberilor utilizând pulberi de metale sau aliaje și pulberi ceramice de ranforsare, amestecate și prelucrate prin presare, extrudare sau laminare la temperaturi înalte; co-depunerea cu pulverizare a matricei lichide și a particulelor solide de ranforsare; infiltrare sub presiune a matricei topite în pre-forma poroasă de AlN - „squeeze casting”; turnare cu agitare accentuată din stare păstoasă - „campocasting”; și procesare în stare de vapori – „spray deposition” prin diferite metode de acoperire a componentelor de ranforsare cu straturi succesive.

Aceste procedee de obținere a materialelor compozite cu matrice metalică din 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 pre-sintetizate 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 ($\geq 20\text{-}40\ \mu\text{m}$) 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 aliaje de aluminiu și inserții de particule ceramice de nitruri [1]. Astfel de procedee sunt: sinteza prin reacție lichid-gaz, între topitura metalică (matrice) și azot sub presiune, la suprafața aliajului topit – „DIMOX”; turnarea gravitațională în preforma de ranforsare – „PRIMEX”; sinteza cu reacție în faza lichidă - „XD”; sinteza prin retopire și diluție – „RD”; sinteză prin reacție din fază solidă cu autopropagare – „SHS”; și sinteza în fază solidă prin laminare cu difuzie la temperaturi ridicate între straturi subțiri suprapuse. Aceste procedee au capacitatea de a obține materiale compozite cu procente mari de ranforsare, dar sunt caracterizate de costuri mari de producție datorită numărului ridicat de etape tehnologice și complexității instalațiilor de lucru. Metode cu aport mic de energie din exterior, XD și SHS, produc materiale cu un conținut ridicat de porozitate și impurități, ceea ce implică etape ulterioare de curățire, presare, și sinterizare. Procedeele de tipul PRIMEX și RD implică utilizarea de preforme pre-sintetizate prin procese cu etape multiple, care ridică mult costul final de producție.

Lucrări în domeniu [2,3,4] și brevete [5] menționează date referitoare la desfășurarea procesului in-situ de obținere a compozitelor aliajAl/AlN prin insuflare de gaz reactiv, dar fără precizarea valorilor parametrilor procesului sau configurația detaliată a instalației utilizate. Tehnologii prototip sau industriale pentru sinteza in-situ a materialelor compozite de tipul aliajAl/AlN prin barbotare de gaz reactiv nu sunt cunoscute și nu sunt accesibile, procedeul fiind unul încă nedefinitivat.

Procedeul propus pentru obținerea prin sinteză in-situ a unui material compozit cu matrice din aliaje de aluminiu și inserții de particule ceramice din nitrură de aluminiu, constă din reacția directă dintre matricea de aliaj de aluminiu lichid și azotul gazos. Acest lucru se realizează 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 următoarele etape principale: topirea aliajului în cuptor electric vertical, menținerea la $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ 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.

Parametrii procesului sunt: temperatura de lucru, debitul de gaz reactiv barbotat, durata de barbotare și conținutul de magneziu din aliaj. Eficiența procesului este estimată prin calculul vitezei de formare a particulelor de AlN.

Materiile prime utilizate pentru obținerea materialului compozit $\text{AlSi}_6\text{+}7/\text{10+}12\text{AlN}_{\text{particule}}$ sunt: aluminiu primar, siliciu primar, magneziu primar și azot purificat (99,9999 vpm). Aliajul precursor $\text{AlSi}_6\text{+}7\text{Mg}_{0,7+1}$, care conține magneziul sub formă de element tensioactiv consumabil, se elaborează separat. Se introduce cantitatea de aliaj solid în creuzetul reactorului, se topește în atmosferă de Ar și se aduce la

temperatura de 1100 - 1200 °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 parametri optimi și pentru formarea particulelor de AlN de mărimea și cantitatea necesară.

De exemplu, pentru obținerea materialelor compozite de tipul AlSi6+7/10÷12AlN_{particule}, matricea metalică lichidă din aliaj de aluminiu se barbotează, la temperaturi de 1100÷1200°C cu N₂ gazos; reacția directă, de tip gaz-lichid are loc între azotul molecular și aluminiu. Germinarea și creșterea in-situ a particulelor de AlN produce ranforsări de dimensiuni reduse (1+5μm), stabile termodinamic și dispersate uniform în masa de aliaj topit. Prin retopire și turnare-solidificare, se obține un material compozit aliaj de aluminiu/nitru de aluminiu particule sub formă de semifabricat turnat.

Instalația propusă, pentru obținerea prin sinteză in-situ a unui material compozit material compozit cu matrice din aliaje de aluminiu și inserții de particule ceramice AlN, prin barbotarea azotului în baia metalică este compusă dintr-un cuptor electric vertical, un reactor închis etanș construit din oțel refractar și o instalația de alimentare cu gaze.

Reactorul (figura 1 și 2) este compus din corpul reactorului (1), capacul reactorului (2), tubul de insuflare a gazului reactiv (3) și creuzetul de reacție (4).

Corpul reactorului (1), construit din oțel refractar, este prevăzut cu o flanșă pentru cuplarea capacului și mânăre de manipulare la partea superioară.

Capacul reactorului (2) este prevăzut cu o cameră interioară de răcire cu apă (5); o flanșă de fixare pe corp; țevi racord pentru circulația apei de răcire (6 și 7) și pentru introducerea gazului de protecție Ar (8) și evacuarea gazelor din incintă (9); mânăre pentru manipulare și fixare; dispozitiv de ridicare/coborâre a tubului de insuflare cu gaz reactiv; vizor de observare a procesului (10); precum și un adaptor pentru termocuplu (11).

Tubul de insuflare a gazului reactiv (3) este reprezentat de un tub din grafit dens racordat la o țevă din oțel refractar (12) cu trecere filetată prin capacul reactorului.

Creuzetul de reacție (4) este confecționat din grafit dens, cu un raport înălțime/diametru de 2,5.

Instalația de alimentare cu gaze este compusă din: butelia de argon necesară atmosferei inerte din reactor, butelia de azot necesară alimentării cu gaz reactiv, echipamentul de filtrare a gazului reactiv - la 99,9999vpm, reductoare, debitmetre, racorduri de circulație a gazelor.

Procedeul de obținere a compozitelor de aliaje de aluminiu Al-Si / AlN_p, conform invenției, are ca fundament procesul chimic de reacție între azotul molecular și aluminiul din aliajul lichid.



Reacția chimică este posibilă termodinamic la temperaturi de 1100 -1200 °C.

Datorită vitezei ridicate de chemosorbție a oxigenului în topitură, gazul reactiv intrat în sistem prezintă o puritate avansată. Adăosul de magneziu în topitură scade tensiunea superficială gaz/lichid și reacționează energetic cu oxigenul remanent din bula de gaz, eliminându-l astfel din proces.



Mecanismul procesului de formare a AlN conține următoarele etape principale:

- Transferul de masă al moleculelor de azot prin stratul limită al interfeței bulă de gaz - topitură.
- Chemosorbția moleculelor de azot la interfață.

- Transferul de masă al atomilor de azot în stratul limită al lichidului.
- Reacția chimică dintre atomii de azot și aluminiu cu formare de particule de AlN la interfață, în stratul limită de lichid și în topitură.

Etapa cea mai lentă a procesului este chemosorbția azotului molecular la interfața gaz/topitură.

Procedeul, conform invenției, înlătură unele din dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea că: prin barbotarea matricei lichide de aliaj de aluminiu AlSi cu azot, la temperaturi de 1100 - 1200 °C, are loc o reacția chimică de formare a nitrurii de aluminiu, sub formă de particule de ranforsare, de dimensiuni reduse (1-5μ), stabile termodinamic și dispersate uniform în masa de aliaj topit; după solidificare, interfața matrice – particulă prezintă omogenitate, umectare superioară, tensiuni superficiale minime, 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 procentuale de 0,7-1%gr.Mg se suprimă chemosorbția oxigenului remanent din gazul reactiv și se îmbunătățește randamentul procesului. Siliciul tensioactiv prezent în aliajul de aluminiu crește viteza de chemosorbție a azotului la interfața gaz/topitură prin reducerea energiei de activare a acesteia. Aceste avantaje îmbunătățesc proprietățile mecanice ale materialului obținut, consumul energetic al procesului și implicit costul produsului final.

Instalația, conform invenției, înlătură unele din dezavantajele instalațiilor uzuale prin aceea că: are în componență un creuzet de grafit cu înălțime ridicată, care permite un timp de contact gaz reactiv – topitură suficient de lung. Lungimea tubului de insuflare a gazului reactiv (N₂) este suficient de mare pentru a da posibilitatea gazului de a ajunge în timpul cel mai scurt la temperatura de reacție. Acesta este prevăzut la partea inferioară cu un număr mare de duze de cca. 1mm diametru dispuse uniform și asigură un debit corespunzător de gaz reactiv și o mărime potrivită a bulelor de gaz, o suprafață de contact gaz/topitură mărită și astfel, un randament maxim de utilizare a gazului reactiv cu obținerea de particule de ranforsare de AlN germinate in-situ cu dimensiuni de 1-5 μ, distribuite uniform în topitura de aliaj.

Invenția prezintă următoarele avantaje: se utilizează materii prime uzuale și 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 omogenă a particulelor de ranforsare ceramice în matricea metalică; se obține o stabilitate înaltă a îmbinării matrice – ranforsare datorită interfeței formată in-situ, premisă a unor caracteristici fizico – mecanice înalte.

Se dă în continuare un exemplu de aplicare a procedeului:

Pentru obținerea unei șarje de 300g material compozit AlSi7%/10%AlN_p, se introduce o cantitate de 314g aliaj precursor AlSi6-7%Mg0,9-1% (conține Al în exces pentru formarea de AlN, magneziul necesar îmbunătățirii cineticii procesului și pierderi de material 7%), elaborat în prealabil, plasat în creuzetul de grafit, în interiorul reactorului. La calculul cantității de șarjă necesare se adaugă pierderi de material inerente datorate procesului și instalației (în cazul de față 7%). Se încălzește șarja până la temperatura de proces de 1200°C, sub atmosferă de argon, și se menține 25 min. pentru omogenizare. Se începe procesul de barbotare cu gaz

reactiv la un debit de 0,4 litri/min sub atmosferă protectoare de argon. După 12 ore se oprește barbotarea topiturii și se răcește șarja de material compozit primar obținut, în camera de topire-reacție, sub atmosferă protectoare de argon. Se obține astfel o viteză de formare de 0,04 grame AlN/min. Materialul compozit primar obținut se retopește în cuptor electric cu inducție pentru omogenizare, în atmosferă de argon la presiunea de 1,5-2,5 mbar, la temperatura de 700-800 °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 AlSi7 ranforsat cu 10%gr. particule de AlN, cu dimensiuni de particule de $1 \div 5 \mu\text{m}$, sub formă de semifabricat turnat.

REVEDICĂRI

1. Procedeu de obținere a unor materiale compozite cu matrice metalică din aliaje de aluminiu ranforsate cu particule ceramice din nitrura de aluminiu, obținute printr-un proces in-situ, desfășurat în mediu protector de atmosferă inertă, prin insuflarea de azot în baia de aliaj de aluminiu cu reacția directă între azot și aluminiu pentru formarea nitrurii de aluminiu.

2. Un procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, pentru obținerea compozitelor cu matrice din aliaje de aluminiu-siliciu și particule de ranforsare de AlN de dimensiuni mici (1-5 μ), dispuse omogen, matricea de aliaj lichid conține min. 0,5%Mg pentru înlăturarea chemosorbției oxigenului și creșterea cantității de AlN și implicit a randamentului procesului, care se desfășoară prin insuflarea azotului purificat (99,9999 vpm) la temperatura de 1100 - 1200 °C, cu o durată de 10-12 ore, la o rată de formare de 0,04 grameAlN/min, răcirea și apoi retopirea compozitului primar la 700-800 °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 nitruri prin proces in – situ, prin insuflarea de azot, în baie de aliaj lichid, caracterizată prin aceea că, are în componență un reactor închis etanș, cu capac răcit cu apă și racorduri pentru circulația apei de răcire și admisia și evacuarea continuă a gazului de protecție, în care este introdus un creuzet de grafit dens cu un raport înălțime/diametru de 2,5, care permite un timp ridicat de contact gaz reactiv – topitură, un tub de insuflare suficient de lung pentru a permite încălzirea gazului la temperatura procesului și care prezintă un număr ridicat de duze de cca. 1mm în diametru, plasate la partea inferioară a băii lichide, care asigură un debit corespunzător de gaz reactiv, o mărime potrivită a bulelor de gaz și o distribuție uniformă a acestora în baia de aliaj și astfel un randament ridicat al procesului de sinteză a materialului compozit.

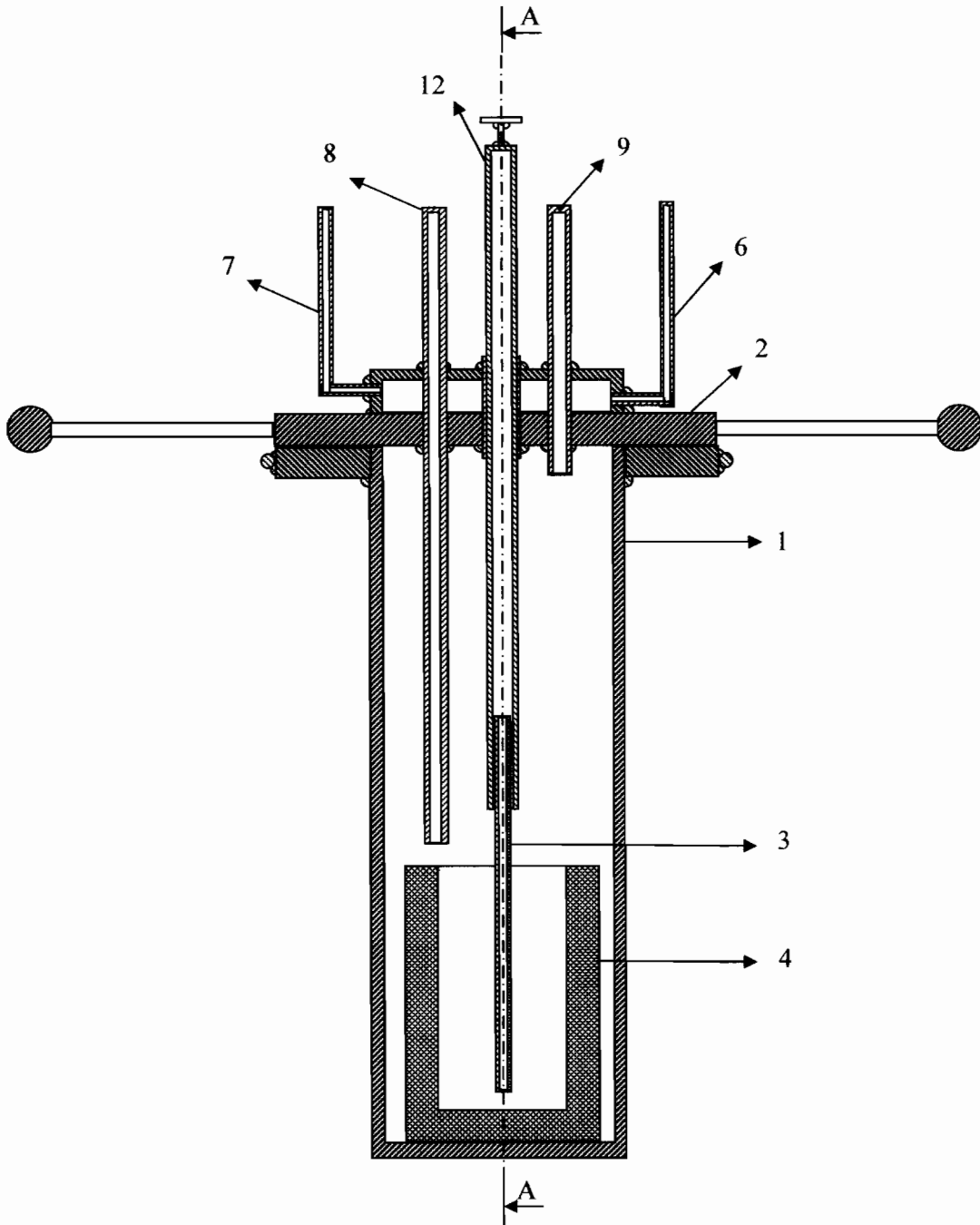


Figura 1

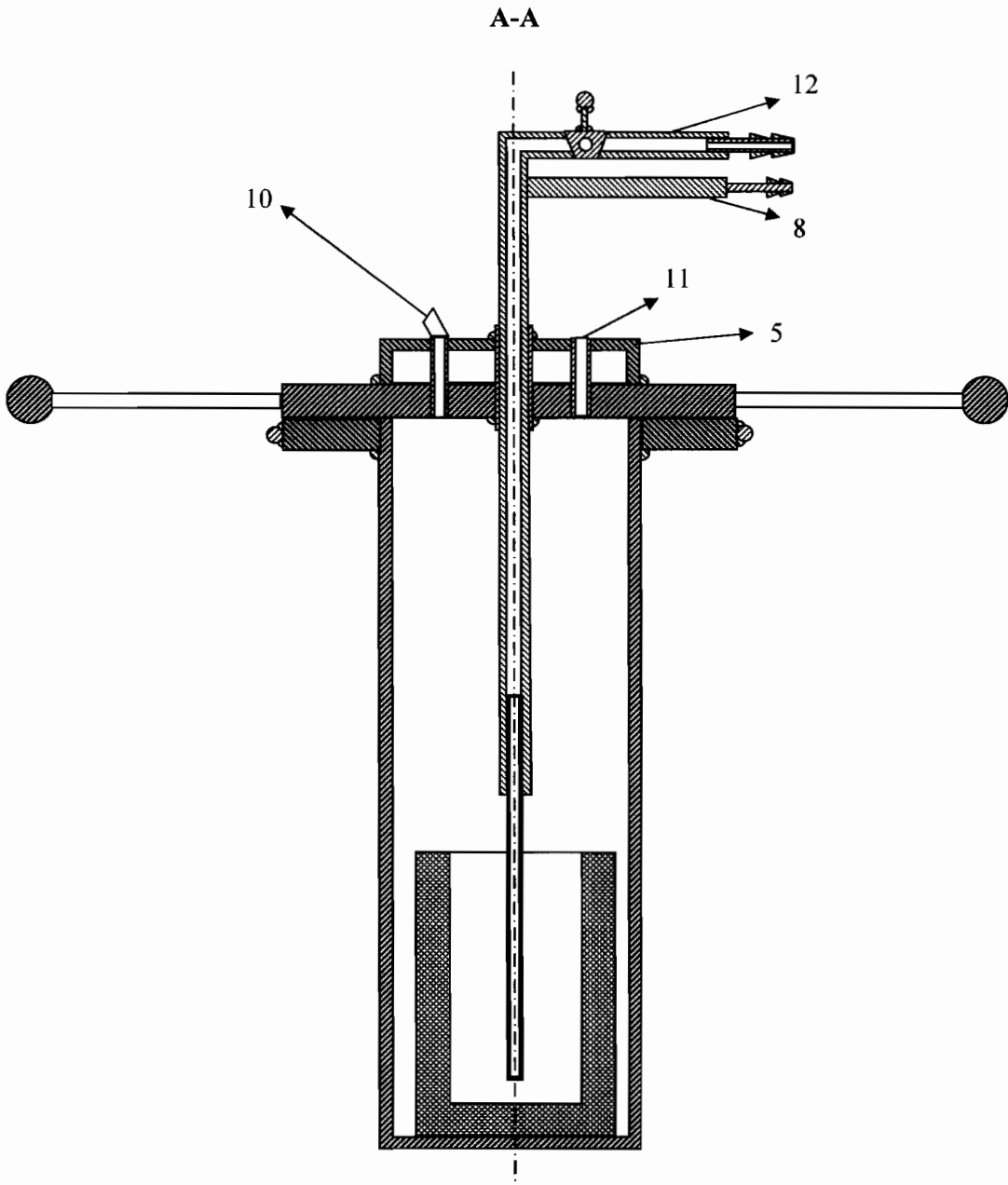


Figura 2