

Sintesi di materiali compositi allumina/alluminio con processo di infiltrazione reattiva metallo/ceramico

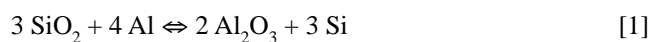
P. Mossino, D. Vallauri, F. A. Deorsola, L. Pederiva, R. Dal Maschio, G. Scavino, I. Amato

Il fenomeno della corrosione dei refrattari silico-alluminosi da parte dell'alluminio e delle sue leghe è stato un problema importante nelle lavorazioni di tali materiali. Negli ultimi dieci anni però l'attacco dell'alluminio su materiali contenenti silice ha portato ad interessanti sviluppi. Numerosi ricercatori hanno studiato la possibilità di ottenere materiali compositi allumina/alluminio con proprietà meccaniche interessanti, sfruttando la reazione di ossido-riduzione tra alluminio e silice. Tale reazione porta alla formazione di un interessante classe di compositi denominata C⁴. I compositi C⁴ (Co-Continuous Ceramic Composites) presentano una microstruttura costituita da fasi intimamente compenstrate (IPCs-Interpenetrating Phase Composites). Il processo utilizzato per la produzione dei compositi C⁴ ha preso il nome di infiltrazione reattiva ceramico-metallo (RMP-Reactive Metal Penetration) e viene realizzato introducendo una preforma contenente silice in un bagno di alluminio fuso (o di una sua lega). In questo lavoro, partendo da uno studio iniziale su pre-forme di silice amorfa infiltrate con alluminio fuso, si sono sperimentate pre-forme ceramiche di varie composizioni e di costo contenuto. Dei compositi formati per reazione con l'alluminio è stata caratterizzata la microstruttura mediante: diffrazione di Raggi X, microscopia ottica, microscopia elettronica. Infine i compositi sono stati sottoposti a caratterizzazione meccanica.

Parole chiave: materiali compositi, caratterizzazione materiali, processi

INTRODUZIONE

Nella fonderia d'alluminio la corrosione dei refrattari contenenti silice, durante le lavorazioni, può presentare un problema. L'alluminio è infatti un metallo chimicamente molto attivo alla temperatura di fusione e aggredisce i materiali silicei e alcuni ossidi metallici contenuti nei refrattari. Nel caso dei primi la reazione è la seguente:



Nei forni a combustibile delle fonderie tutti i materiali refrattari esposti al contatto diretto dell'alluminio hanno contenuto di Al₂O₃ superiore all'85%. In alcuni casi poi il materiale di base viene mescolato con additivi neutralizzanti che si oppongono alla reazione tra il metallo fuso e i componenti del refrattario e nei canali di spillata e di drenaggio vengono utilizzati refrattari allo zirconio. Questo problema è particolarmente importante perché può provocare sia un arricchimento in silicio del fuso sia perdite del metallo per infiltrazione(1, 2).

Negli ultimi dieci anni però questa reazione è stata utilizzata per sintetizzare nuovi materiali: alcuni ricercatori hanno sfruttato l'elevata reattività dell'alluminio verso la silice per ottenere una particolare tipologia di materiali compositi. La reazione porta infatti alla formazione di compositi detti C⁴

(Co-Continuous Ceramic Composites) e ha preso il nome di infiltrazione reattiva o RMP (Reactive Metal Penetration) (3-11). Il processo consiste generalmente nell'inserire una pre-forma contenente silice in un bagno di alluminio fuso o di una sua lega. L'alluminio presente reagisce con la silice, secondo la reazione [1], con formazione di allumina e silicio; questo in parte rimane nel composito e in parte diffonde dalla pre-forma verso il bagno. La formazione di allumina al posto della silice causa una contrazione volumetrica del 25% e questo porta alla rottura dello strato dei prodotti di reazione con formazione di canali che consentono all'alluminio di proseguire l'infiltrazione. La precipitazione di silicio nell'alluminio è potenzialmente vantaggiosa in termini di incremento della resistenza ad usura del materiale composito. La pre-forma viene estratta dal bagno, ancora fuso, quando la reazione è terminata: essa mantiene la forma iniziale senza distorsioni e con una variazione volumetrica totale dell'1% circa, si tratta quindi di un processo "Near net-shape".

La struttura del composito è costituita da fasi (ceramica e metallica) intimamente compenstrate (IPCs-Interpenetrating Phase Composites) che conferiscono al pezzo caratteristiche ottimali come: bassa densità, elevato modulo elastico e buona resistenza, permettendo di superare alcune limitazioni tipiche dei ceramici (3, 4, 8, 10).

Il vantaggio di questa procedura è di essere relativamente semplice rispetto ai metodi tradizionali ("Gas Pressure Metal Infiltration" e "Directed Oxidation of Aluminum") per la produzione di questa classe di compositi (13, 14, 17, 18).

In questo lavoro partendo da uno studio iniziale su pre-forme di silice amorfa, allo scopo di ottenere le condizioni operative migliori, si sono poi sperimentate pre-forme di varie composizioni e di costo più contenuto.

P. Mossino, D. Vallauri, F. A. Deorsola, G. Scavino, I. Amato
Politecnico di Torino
Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica - Torino

L. Pederiva, R. Dal Maschio
Università di Trento - Facoltà di Ingegneria
Dipartimento Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali - Trento

Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

METODOLOGIA SPERIMENTALE

La preparazione dei compositi è stata effettuata a partire da pre-forme di: silice amorfa pura (G.E. Europe Quartz), "Fire-clay", "Vitreous China" e alluminio in sfere (Aldrich 99.9%).

I due ultimi materiali sono attualmente impiegati nell'industria dei ceramici tradizionali, sono poco costosi e facilmente reperibili. Il "Fire-clay" (che indicheremo con F) è una miscela di argilla vetrificabile, argilla calcinata (chamotte), caolino, quarzo e feldspato; il "Vitreous China" (che indicheremo con V) è una miscela di argilla bianca, caolino, quarzo e feldspato.

L'analisi chimica delle pre-forme F e V ha fornito i risultati riportati in tabella 1. L'analisi ai raggi X ha invece permesso l'identificazione delle fasi presenti e la determinazione delle rispettive quantità (Tab. 2).

Composti	"Fire-clay"	"Vitreous China"
SiO ₂	67.48	70.8
Al ₂ O ₃	28.89	23.0
Fe ₂ O ₃	1.18	0.64
TiO ₂	0.54	0.21
CaO	0.20	0.72
MgO	0.41	0.21
K ₂ O	0.81	1.49
Na ₂ O	0.41	2.93
SrO ₂	0.08	/

Tabella 1 – Analisi chimica delle pre-forme (% in peso).

Table 1 – Chemical composition of the perform (wt %).

Fasi	"Fire-clay"	"Vitreous China"
Quarzo	25.50	18.00
Mullite	36.40	23.10
Cristobalite	19.30	/
Fase Vetrosa	18.50	58.90
N.I.	0.30	/

Tabella 2 – Analisi ai raggi X delle pre-forme (% in peso).

Table 2 – X-ray analysis of the preform (wt%).

Al fine di determinare la cinetica di reazione si sono adottate le seguenti condizioni operative: l'alluminio e le pre-forme sono stati posti in forno (in atmosfera di argon) all'interno di un crogiolo di allumina a diversi tempi e temperature. Dopo reazione è stato estratto il composito dal bagno e si è proceduto alla misura dello strato reagito e alla caratterizzazione microstrutturale.

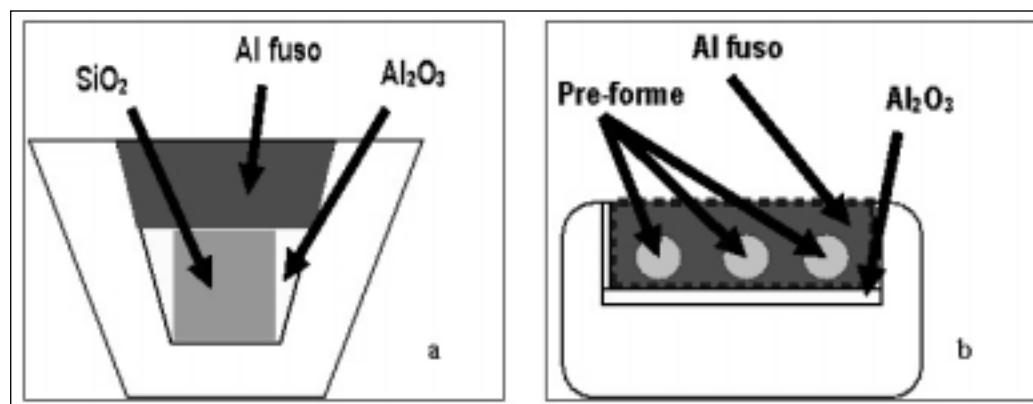


Fig. 1 – Schema adottato per lo studio del processo.

Fig. 1 – Schematic representation of the apparatus for the study of the process.

I compositi sottoposti a prove meccaniche sono stati preparati secondo una procedura leggermente diversa: si è portato a fusione l'alluminio in un crogiolo rivestito di allumina. A 750°C vengono introdotte le pre-forme riscaldate alla temperatura del bagno. Il bagno viene portato alla temperatura richiesta per l'infiltrazione e mantenuto il tempo necessario affinché il pezzo reagisca fino a cuore. Dopo reazione la temperatura si abbassa a 750°C per estrarre il composito che viene lasciato in forno a raffreddare lentamente. Le diverse procedure utilizzate sono schematizzate in figura 1a e 1b rispettivamente.

La caratterizzazione morfologica e strutturale dei compositi è stata effettuata mediante diffrazione di Raggi X, microscopia ottica e microscopia elettronica a scansione (SEM). La densità è stata calcolata utilizzando il metodo di Archimede. Il modulo di Young (E) è stato misurato con la tecnica della risonanza acustica mediante Grindo Sonik Mk5. Il modulo di rottura a flessione (MOR) in quattro punti è stato determinato in accordo con le norme ASTM C 158-84.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il processo RMP su pre-forme di silice amorfa ha permesso di confermare quanto riscontrato in letteratura sui diversi stadi di formazione del composito finale. La profondità di infiltrazione in funzione della temperatura, per 6h di trattamento, è presentata in figura 2.

Lo spessore dello strato infiltrato ha un massimo a 850°C per poi diminuire bruscamente e diventare di nuovo elevato a 1100°C. Questo andamento può essere spiegato considerando che a temperatura più bassa è favorita la formazione

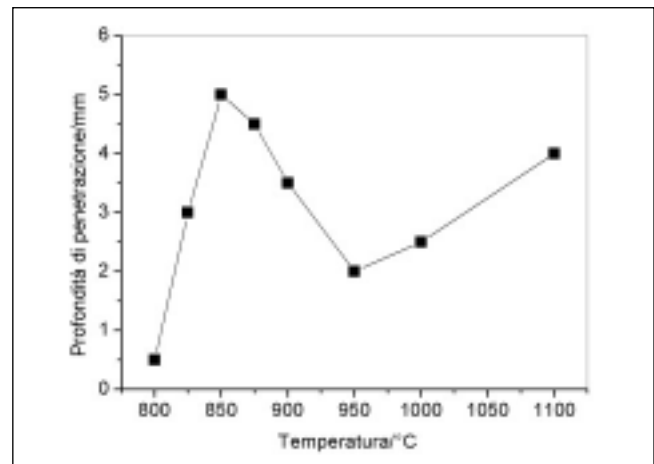


Fig. 2 – Andamento della profondità di penetrazione in funzione della temperatura (alluminio su silice amorfa).

Fig. 2 – Penetration depth vs temperature (aluminum on amorphous silica).

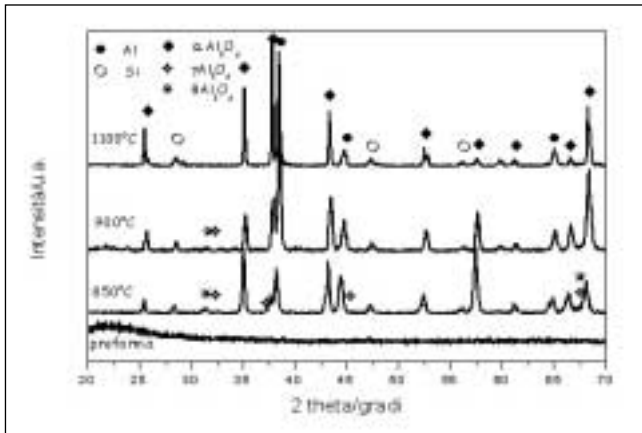


Fig. 3 – Spettri di diffrazione di Raggi X dello strato reagito (alluminio su silice amorfa).

Fig. 3 – X-Ray diffraction analysis of the reacted layer (aluminum on amorphous silica).

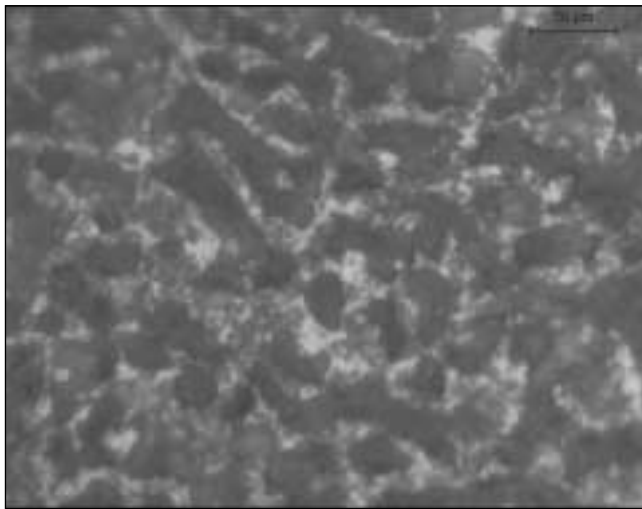


Fig. 4 – Micrografia ottica dei compositi ottenuti a 1100°C: alluminio su silice amorfa (allumina in scuro, alluminio in chiaro) 1000X.

Fig. 4 – Optical micrograph of the composites obtained at 1000°C: aluminum on amorphous silica (alumina in white, aluminum in black) 1000 X.

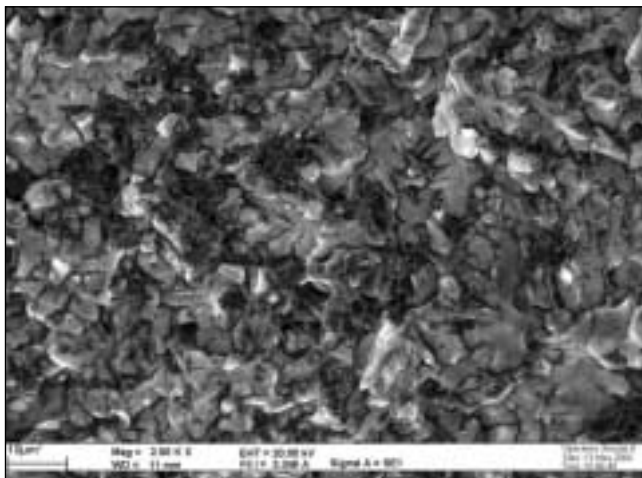


Fig. 5 – Immagine SEM della superficie di frattura del composito ottenuto a 1100°C: alluminio su silice amorfa (allumina in chiaro, alluminio in scuro).

Fig. 5 – SEM image of the fracture surface of composite obtained at 1100°C: aluminium on amorphous silica (alumina in white, aluminum in black).

di allumine di transizione, ciò non avviene ad alta temperatura in quanto si ha direttamente la formazione di α -allumina (19). L'analisi ai Raggi X dei campioni ottenuti, presentata in figura 3, conferma questa ipotesi.

L'osservazione delle superfici lucidate al microscopio ottico ha evidenziato una struttura costituita dalla fase ceramica (allumina) e dalla fase metallica (alluminio) intimamente mescolate (figura 4). Si noti però come questo tipo di caratterizzazione non riesca a mettere in risalto la struttura tridimensionale.

La tridimensionalità della struttura risulta invece evidente dall'analisi SEM della superficie di frattura del campione.

La figura 5 mostra chiaramente le due fasi compenetrate a formare una rete continua (sono evidenti i "dimples" tipici di una fase duttile).

Questa procedura ci ha permesso di individuare le temperature e i tempi di trattamento ottimali per il processo; è stato perciò possibile produrre un quantitativo di campioni considerevole da sottoporre a prove meccaniche, al fine di verificare la correttezza delle modalità operative.

I valori ottenuti di: densità, modulo di rottura a flessione, modulo di Young sono riportati in tabella 3 e confrontati con i valori delle singole fasi costituenti. Poiché il composito presenta un comportamento intermedio rispetto ai singoli costituenti, si può pensare che la frattura che si origina nella parte ceramica venga rallentata dalla deformazione della fase metallica. Risulta evidente inoltre che i provini ottenuti alle due temperature non presentano un comportamento meccanico sostanzialmente diverso. Si noti però che i valori dei compositi sintetizzati a 850°C hanno una dispersione maggiore rispetto a quelli a 1100°C.

I valori di resistenza a flessione e di E sono stati confrontati con quelli riportati in letteratura per compositi ottenuti con metodologie analoghe. Poiché i valori riscontrati si riferiscono a prove di resistenza a flessione in tre punti, al fine di effettuare un confronto significativo, in tabella 4 si sono riportati i valori a quattro punti utilizzando la formula di Weibull ($MOR\ 4\ punti = 0.785\ MOR\ 3\ punti$) (20).

Si può notare che i valori di E e di MOR sono molto simili a quelli riportati in letteratura fanno eccezione di quelli di Breslin et al (3).

Proprietà	850°C	1100°C	Al	αAl_2O_3
E (GPa)	196	209	70	360
MOR (MPa)	243±74	251±19	/	/
Densità (g/cm ³)	3.3	3.6	2.69	3.97

Tabella 3 – Proprietà dei C⁴: alluminio su silice amorfa.

Table 3 – C⁴ properties: aluminium on amorphous silica.

T _{sintesi} (°C)	E (GPa)	MOR (MPa) (4punti)	MOR (MPa) (3 punti)	MOR (MPa) (Rip. 4 punti)
850	196	243	/	243
1100	209	251	/	251
1100 [3]	215	/	470	369
1000 [12]	210	/	/	/
1100 [11]	226	/	/	/
1100 [16]	220	/	/	/
1100 [10]	202	/	260	204

Tabella 4 – Confronto con i dati di letteratura: alluminio su silice amorfa.

Table 4 – Comparison with the literature data: aluminium on amorphous silica.

Questa tipologia di caratterizzazione è in grado di evidenziare se il processo viene eseguito correttamente attraverso il confronto con i dati di letteratura, ma soprattutto la riproducibilità delle caratteristiche meccaniche del pezzo finito. Dopo aver stabilito le condizioni operative ottimali il processo di infiltrazione è stato applicato a pre-forme di composizione più complessa.

Come per le pre-forme in silice amorfa è stato determinato lo spessore dello strato infiltrato in funzione della temperatura per 6h di trattamento (Fig. 6).

Come si può notare vi è una dipendenza lineare (a differenza del caso della silice amorfa) dello strato reagito in funzione della temperatura. Entrambe i materiali presentano una reattività maggiore della silice verso l'alluminio per temperature superiori a 900°C e nel caso della pre-forma V anche a temperature più basse. Le pre-forme in silice inoltre non danno reazione con l'alluminio fuso a temperature inferiori a 800°C (per 6h di trattamento) mentre queste due ultime composizioni sono già reattive a 700°C, cioè poco sopra il punto di fusione dell'alluminio. Si deve inoltre rilevare che la pre-forma V è più reattiva rispetto alla pre-forma F. Questi comportamenti si spiegano considerando le quantità relative delle diverse fasi presenti: la pre-forma V ha una elevata presenza di fase vetrosa, che è la fase maggiormente reattiva nei confronti dell'alluminio.

La massima temperatura di reazione presa in esame è stata limitata dal mantenimento della forma originale del provino. Inoltre per i punti evidenziati nel grafico con un cerchio si osservano già delle piccole deformazioni. Anche in questo caso la minore resistenza della pre-forma V alla deformazione per effetto della temperatura è dovuta alla presenza di quantitativi più elevati di fase vetrosa. La minore reattività, ma anche la maggiore resistenza alla deformazione è conferita dalla mullite. Questa affermazione è confermata dal comportamento della pre-forma F che presenta un maggiore contenuto in mullite. Anche l'analisi chimica convalida questo comportamento in quanto il maggior contenuto in allumina della pre-forma F rallenta il processo di attacco da parte dell'alluminio (1).

L'analisi SEM delle superfici infiltrate ha mostrato che l'alluminio è penetrato all'interno del campione reagendo con esso e formando anche in questo caso una struttura a fasi compenstrate (Fig. 7 e 8).

Sono stati inoltre preparati provini di opportune dimensioni da sottoporre a prove meccaniche per un test preliminare mediante pendolo di Charpy. Le prove hanno messo in evidenza un'energia assorbita molto bassa, dell'ordine del Joule; valori tipici di un comportamento quasi completamente fragile.

CONCLUSIONI

Il metodo dell'infiltrazione reattiva è stato utilizzato per produrre una serie di compositi a partire da pre-forme costituite da materiali diversi in particolare:

- E' stata determinata la cinetica del processo di infiltrazione reattiva di allumina su silice amorfa evidenziando un andamento non lineare in funzione della temperatura. Lo strato infiltrato (C⁴) è stato caratterizzato mediante analisi SEM e XRD.
- Sono stati caratterizzati meccanicamente i compositi C4 di cui sopra ottenendo valori in accordo con i dati di letteratura.
- E' stato messo a punto e valutato il processo di infiltrazione reattiva su materiali argillosi di uso corrente determinandone la microstruttura e il comportamento meccanico: in questa parte del lavoro si è evidenziata una più elevata reattività di questi materiali rispetto alla silice amorfa. Tale comportamento è stato attribuito alla presenza della fase vetrosa. Le prove meccaniche preliminari hanno mostrato un comportamento fragile e hanno messo in evidenza la necessità di ottimizzare ulteriormente il processo.

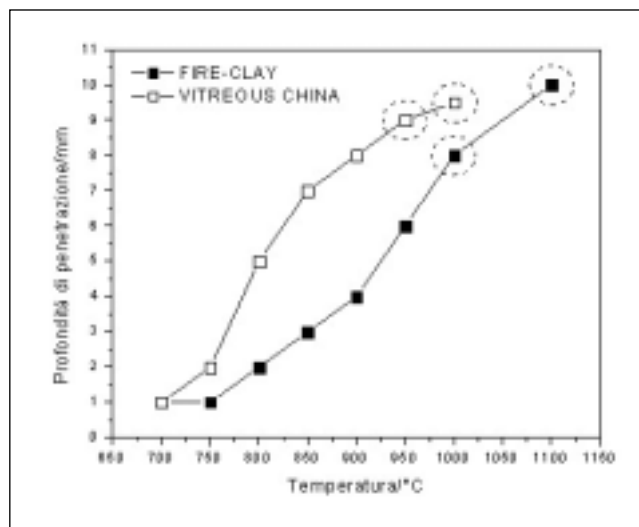


Fig. 6 – Andamento della profondità di penetrazione in funzione della temperatura: alluminio su “Fire-clay” e “Vitreous China”.

Fig. 6 – Penetration depth vs temperature: aluminum on “Fire-clay” e “Vitreous China”.

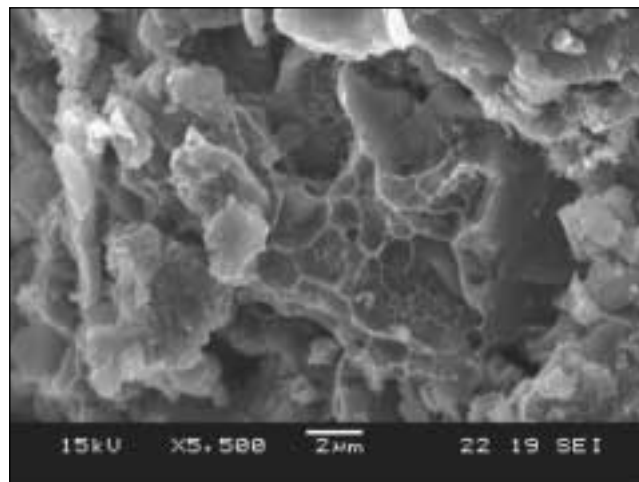


Fig. 7 – Immagine SEM della superficie di frattura del composito ottenuto da infiltrazione delle pre-forme F a 950°C.

Fig. 7 – SEM image of the fracture surface of composite obtained from infiltration of preform F at 950°C.

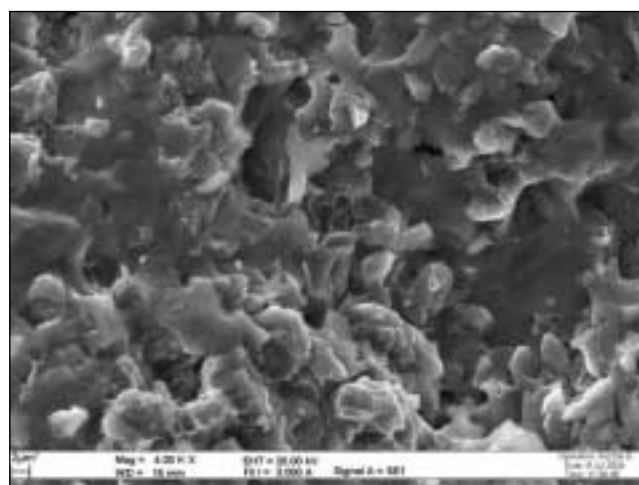


Fig. 8 – Immagine SEM della superficie di frattura del composito ottenuto da infiltrazione delle pre-forme V a 900°C.

Fig. 8 – SEM Image of the fracture surface of composite obtained from the infiltration of preform V at 900°C.

BIBLIOGRAFIA

- 1) M. CAVARRETTA, H. G. FELDHUS, N. SERRATRICE, F. RIVALTA and L. SITIA, I Materiali Refrattari nelle Moderne Fonderie di Acciaio, Ghisa e Metalli Non Ferrosi. Teknos, Torino (1971), p 335.
- 2) K. J BRONDYKE, J. Am. Ceram. Soc. 36 5 (1953) p 171.
- 3) M. C. BRESLIN, J. RINGNALDA, L. XU, M. FULLER, J. SEEGER, G. S. DAEHN, T. OTANI and H. L. FRASER, Mat. Sci. Eng. A 195 (1995) p 113.
- 4) R. E. LOEHMAN and KEVIN EWSUK, J. Am. Ceram. Soc. 79 1 (1996) p 27.
- 5) G. W. HAN, D. FENG, M. YIN and W. J. YE, Mat. Sci. Eng. A 225 (1997) p 204.
- 6) W. G. FAHRENHOLTZ, K. G. EWSUK, R. E. LOEHMAN and P. LU, J. Am. Ceram. Soc. 81 10 (1998) p 2533.
- 7) E. SAINZ and A. P. TOMSIA, J. Am. Ceram. Soc. 81 9 (1998) p 2381.
- 8) C. HA, Y. JUNG and U. PAIK, J. Alloy and Comp. 306 (2000) p 292.
- 9) S. BANERJEE and S. K. ROY, Mat. Chem. Phys. 67 (2001) p 243.
- 10) C. BADINI, D. PUPPO and M. PAVESE, Int. J. Mat. Prod. Tech. 17 3/4 (2002) p 182.
- 11) W. LIU and U. KÖSTER, Mat. Sci. Eng. A 210 (1996) p 1.
- 12) G. S. DAHEN, B. STARK, L. XU, K. F. ELFISHAWY, J. RINGNALDA and H. L. FRASER, Acta Mater. 44 1 (1996) p 249.
- 13) H. PRIELIPP, M. KNECHTEL, N. CLUSSEN, S. K. STREIFFER, H. MÜLLEJANS, M. RÜHLE and J. RÖDEL, Mat. Sci. Eng. A 197 (1995) p 19.
- 14) M. KNECHTEL, H. PRIELIPP, H. MÜLLEJANS, N. CLUSSEN and J. RÖDEL, Scripta Metall. Mater. 31 8 (1994) p 1085.
- 15) D. R. CLARKE, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1992) p 739.
- 16) V. IMBENI, I. M. HUTCHINGS and M. C. BRESLIN, Wear 233-235 (1999) p 462.
- 17) M. SINDEL, N. A. TRAVITZKY and N. CLAUSSEN, J. Am. Ceram. Soc. 73 9 (1990) p 2615.
- 18) T. WATARI, K. MORI, T. TORIKAI and O. MATSUDA, J. Am. Ceram. Soc. 77 10 (1994) p 2599.
- 19) A. E. STANDAGE and M. S. GANY, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) p 101.
- 20) V. SGLAVO, R. DAL MASCHIO and G. D.SORARU', J. Eur. Ceram. Soc. 11 (1993), p 341.

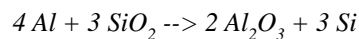
A B S T R A C T

SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS ALUMINUM/ALUMINA THROUGH REACTIVE METAL PENETRATION

Keywords:
composite materials, material characterization, processes

Aluminum corrosion of refractory materials based on silica-alumina has been an important problem in the processing of aluminum alloys: many scientists have been study this phenomena. In the last decade the reaction between aluminum and based silica materials become important in order to obtain new composite materials characterized by interesting mechanical properties. This composites are generally called C⁴ (Co-Continuous Ceramic Composites) and they are characterized by a microstructure with interpenetrating phases. The ceramic phase is generally alumina and the metallic phase is aluminum and they are intimately mixed to form a continuous network thus they are also called IPCs (Interpenetrating Phase Composites). This process has been termed RMP (Reactive Metal Penetration) and it is made by introducing a silica based preform in a bath of melted aluminum (or aluminum alloy); the forma-

tion of composite is done according the following reaction:



The formation of IPC composite is due to the transformation of amorphous silica, in the sacrificial ceramic preform, in alumina. The volume contraction causes a rupture of the product layer with a formation of channels in which the aluminum can continue the reaction with the preform. The other reaction product is silicon, that diffuses out of the composite into the surrounding aluminum bath. A notable advantage of the RMP process is that the dimension of the original preform is retained when the reaction take place: it is possible to say that the process is near net-shape. The dimension variation is about 1%. In this work starting from an initial study of the RMP process on amorphous silica preform, other ceramic preforms with complex composition was tested. The IPC composites synthesized was characterized from a microstructural point of view: X-Ray diffraction, optical microscopy and scanning electron microscopy. Samples with suitable size has been produced in order to characterized it from a mechanical point of view.