

MATERIALS OBTAINED THROUGH SINTERISATION OF NANOMETRIC POWDERS USED AT COMPONENTS AND SUB-ASSEMBLIES FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES

Adela FILIP, Dan Virgiliu NEGREA

Drd. National College "Vasile Lucaciu" Baia Mare, prof. univ. dr. ing. Polytechnic University Timisoara, Faculty of Mechanics, Department of Thermic Machines
e-mail: adela_fillip@yahoo.com, negrhometm@yahoo.com

Abstract. The present paper deals with a general overview of the actual stage of the research in the field of the materials obtained from sinterised powders, used at internal combustion engines, as well as the other fields of activity in which they are used, with the aim of showing the advantages of their use.

In Europe the raw materials that contain metal in variable concentrations have progressively been exhausted and there are few left these days. On the whole, secondary raw materials cover a significant part of the production, therefore reducing the wasting of the raw materials and energy.

1.INTRODUCERE. METODE DE OBTINERE PENTRU PULBERI NANOMETRICE.

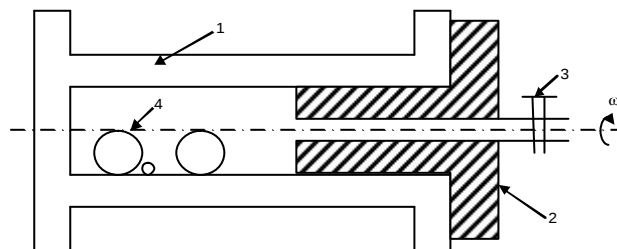
Ansamblarea materiei prin condensarea în gaz a unor „clusteri atomici” reprezintă, probabil, o metoda aparuta odata cu Universul însusi, când în perioadele de racire, după „big bang” au aparut primele corpuri.

Sinteza unor „clusteri atomici” nanometrici din metale prin metoda condensarii în gaz, urmată de consolidarea in situ, în conditii de vid înalt, a condus la obtinerea unor clase noi de materiale cu graunți ultrafini (5 - 25 nm). Dintre metodele de obtinere a nanostructurilor amintim:

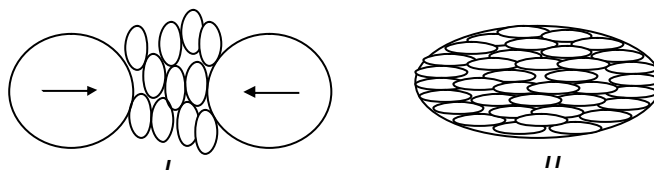
- alierea mecanică,
- condensarea în gaz,
- sinterizarea la rece a aliajelor pe baza de argint prin metoda fotoacustică, etc.

a) alierea mecanică;

Procesul de amorfizare care are loc în stare solidă se realizează prin procedeul cunoscut în literatura sub denumirea de aliere mecanică. Acest procedeu este folosit în prezent pentru obtinerea superaliajelor, care se obțin greu prin procedee metalurgice convenționale.



Schema morii cu bile utilizată în obținerea nanostructurilor



Formarea structurii lamelare prin sudare la rece în timpul macinării mecanice

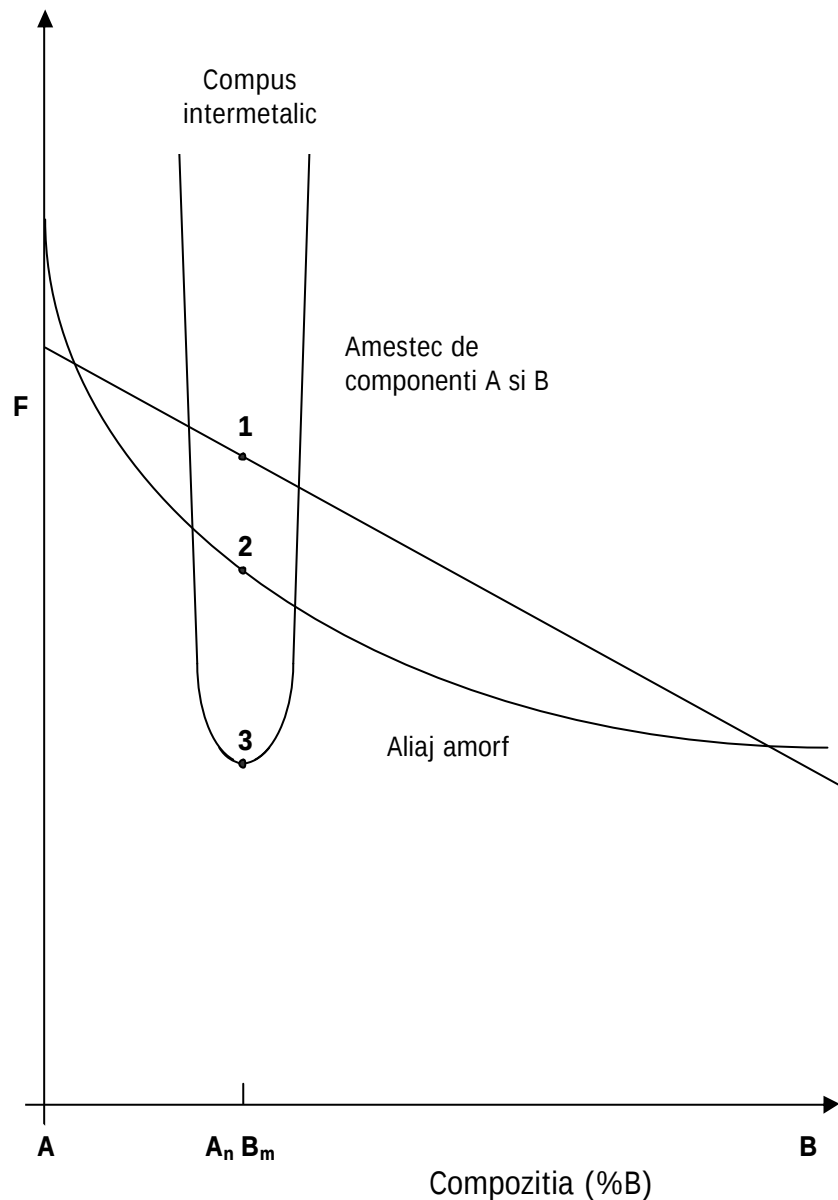
Mecanismul alierii mecanice, prin care se produc aliaje metalice cu microstructura controlata, consta în procesul de *sudare la rece* a pulberilor elementelor componente, urmat de sfărâmarea acestora în componente fine. Rezultate încurajatoare, privind producerea de aliaje amorse, nanocristaline si cvasicristaline prin aliere mecanica, au fost semnalate în anul 1981, de catre *Ermakov* si colaboratorii sai.[1]

Prima descriere a mecanismului producerii prin aliere mecanica a structurilor amorse a fost facuta de *Koch*, pentru aliajul amorf $Ni_{60}Nb_{40}$.

Astfel, structura amorsa se poate obtine prin aliere mecanica, daca se folosesc drept componentii initiali, atât pulberi cristaline cât si pulberi de compusi intermetalici de echilibru.

Aprecieri cu privire la acest mecanism se pot face daca analizam curbele de variatie a energiei libere, cu concentratia unui component, în cadrul unui sistem de aliaje binare, asa cum au aratat *Koch* si *Schwarz*.

Astfel, în figura de mai jos sunt prezentate, pentru un sistem de aliaje binare, format din componentii *A* si *B*, curbele de variatie a energiei libere *F* cu concentratia componentului *B*, unde:



Curbele de variație a energiei libere cu concentrația componentului B

- starea (1) reprezintă energia amestecului de pulbere cristalină, format din elementele chimice pure A și B; în acest caz energia liberă variază cu concentrația aliajului după o linie dreaptă;
- starea (2) reprezintă energia liberă a fazei amorfe, considerată ca fiind echivalentă cu cea a unui lichid suprarăcit; variația energiei libere cu concentrația aliajului se face după o linie curbă;
- starea (3) se referă la un compus intermetalic $A_n B_m$, care reprezintă un interval îngust de existență; curba energiei libere prezintă un minim corespunzător compoziției chimice a compusului.

În această situație, în zona de sudură la rece a componentilor cristalini are loc un proces de interdifuzie a componentilor, astfel ca, energia liberă scade, trecând din starea (1) în starea (2). În acest caz, cinetica de formare a fazei amorfe este mai rapidă decât cea a compusului intermetalic $A_n B_m$. Deci, în acest caz, din punct de vedere termodinamic,

forța motrice care stă la baza amorfizării este diferența dintre energia liberă a amestecului de pulbere cristalină și cea a fazei amorfe.

După *Bhattacharya* și *Artz*, reacția de difuzie în stare solidă este puternic influențată de deformarea plastică la rece a amestecului de pulberi, proces care însoțește alierea mecanică. Prin deformarea plastică la rece desnitărea de dislocații crește, ceea ce intensifică procesul de difuzie în volumul pulberii. Datorită acestui proces, în fiecare particulă concentrația de defecte cristaline, de tipul atomilor interstitali și a vacanțelor crește. Deoarece mobilitatea atomilor interstitali este mai mare decât a vacanțelor apar zone care pot să fie suprasaturate în vacanțe. Dacă zone bogate în atomi interstitali ai unei particule se sudează cu zone bogate în vacanțe ale altei particule, procesul de difuzie în această zonă va fi puternic.

b) Obținerea de nanostructuri prin metoda condensării din gaz

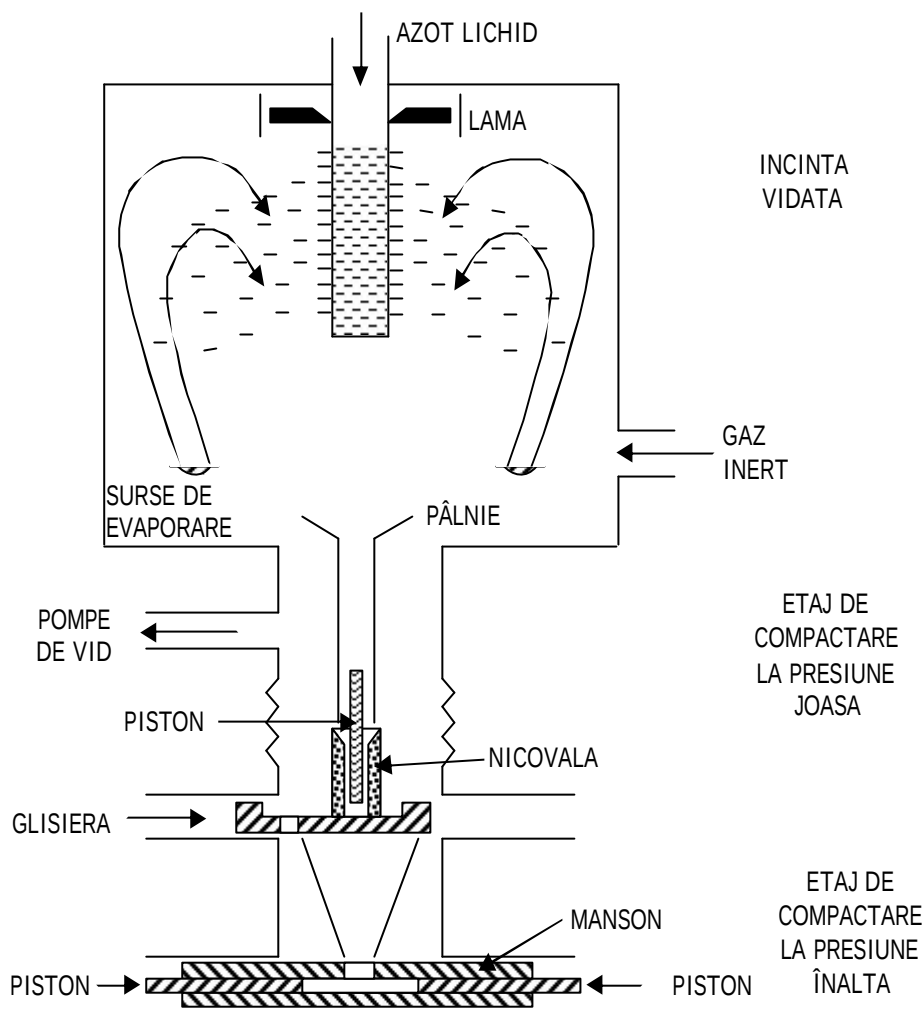
În figura de mai jos este prezentată schematic instalația pentru sinteza materialelor nanofazice prin metoda condensării din gaz. [2]

Instalația cuprinde un sistem de vid ultra-înalt cu două surse de evaporare încălzite rezistiv, un dispozitiv de colectare a grupului de particule (prin sonda rece cu azot lichid) și instalația de compactare „in situ” pentru consolidarea pulberilor produse.

Înainte de pulverizare, sistemul UHV este, mai întâi, evacuat cu o pompă „turbomoleculară” până la 10^{-5} Pa și apoi reumplut cu o atmosferă controlată de gaz de înaltă puritate la presiuni de aproximativ câteva sute de Pascali.

Gazul folosit la producerea pulberii metalice este, de obicei, un gaz inert, de exemplu He, dar poate fi uneori un gaz reactiv sau un amestec de gaze, dacă, de exemplu, se urmărește obținerea unor compusi ceramici.

În timpul evaporării materialului precursor (sau a materialelor precursorare) din care va fi sintetizat materialul nanofazic, atomii se condensează în regiunea suprasaturată din apropierea sursei și sunt transportați prin convecție în gaz către sonda racită cu azot lichid, unde aceștia sunt colectați. Tipul, presiunea gazului și rata de evaporare a precursorului, care sunt ușor de controlat, determină distribuția dimensională a particulelor rezultante. Cele mai mici dimensiuni ale clusterilor, pentru un material dat se obțin pentru o rată scăzută de evaporare a precursorului și pentru condensare la presiune joasă în gaz inert ușor (He). Aceste condiții duc la o suprasaturare mai rapidă a atomilor precursori în gaz, la o pierdere mai lentă de energie de la atomii evaporati și un flux de convecție mai rapid. Aspectul din urmă este important deoarece garantează o extragere mai rapidă a clusterilor condensați din regiunea suprasaturată, unde, dacă rămân, ei pot crește în continuare.



Schema instalatiei de sinteza a materialelor nanofazice prin condensare din gaz.
Materialul precursor evaporat din sursele A și/sau B se condensează și este transportat prin convecție către sonda rece umplută cu azot lichid. Pulberea este colectată ulterior de pe sonda rece, transportată prin pâlnie și consolidată mai întâi prin metoda compactării la presiune scăzută și apoi prin procedeul compactării la presiune înaltă. Toate aceste procese au loc în vid.

Clusterii colectați pe suprafața sondei reci pot fi observați prin microscopie electronică în transmisie (TEM). Clusterii pot fi scoși cu ușurință de pe această suprafață colectoare prin intermediul unei lame de teflon și colectați într-un dispozitiv piston – nicovală, în care presiunea de compactare este de peste 1 – 2 Gpa. În acest dispozitiv, sistemele nanofazice compactate se formează la temperatura camerei. Tableta (discul) are dimensiuni de aproximativ 9 mm diametru și 0,2 mm până la 0,5 mm grosime.

Razuirea și consolidarea se desfășoară în condiții de vid ultraînalt după ce gazele inerte sau reactive sunt extrase din incintă cu scopul de a rafina suprafețele particulei și interfețele formate ulterior, reducându-se posibilitatea înglobării moleculelor de gaz în materialul nanofazic compactat.

Folosind metoda convențională de condensare din gaz descrisă aici, ce utilizează flux convectiv de gaz, dimensiunile medii ale clusterilor produși sunt cuprinse între 5 – 25 nm, rezultând materiale magnetice nanofazice moi.

Transportul de clusteri atomici condensati prin convecție în gaz poate fi îmbunătățit folosind deplasarea gazului sub presiune.

Pe lângă sursele de evaporare încălzite prin efect Joule, ce au fost frecvent utilizate la producerea clusterilor pentru sinteza materialelor nanofazice, mai există și alte metode

de obtinere a acestor materiale, prin care se pot controla mai bine parametrii de evaporare:

- metoda pulverizarii; metoda bombardarii cu electroni;
- metoda evaporarii în plasmă;
- metoda iradierii cu laser.

Aceasta varietate de metode de evaporare va permite, de asemenea, folosirea unor precursori refractari sau reactivi pentru clusteri si, în mod special, sunt utile în sinteza unor materiale nanofazice complexe.

2. PROPRIETATI ALE MATERIALELOR NANOMETRICE

Aceste materiale posedă proprietati deosebite si adesea îmbunătățite fata de materialele conventionale. Din acest motiv, în ultimii 25 ani s-a dezvoltat o adevărată știință a metalurgiei pulberilor atât metalice cât si nemetalice.

Proprietatile fizice si avantajele unice ale acestor materiale nanofizice sunt determinate de urmatoarele aspecte:

1) Dimensiunea ultrafina a acestor graunți cât si suprafetele lor netede permite satisfacerea unor restrictii legate de echilibrul fazelor si a proceselor cinetice ce pot fi evitate când are loc procesul de sinterizare. Aceasta dimensiune fină asigură stabilitatea materialului împotriva tendintelor de crestere a graunților cristalini în timpul sinterizării.

2) O mare fracțiune din atomi sunt plasati la limita graunților si la interfata acestor materiale, fapt ce conduce la formarea de materiale cu proprietati fizice noi. De exemplu, la un graunte cu dimensiune de aproximativ 5 nm, fracțiunea volumica ce definește stratul superficial este de aproape 50%. Astfel, spre deosebire de materialele masive, la materialele nanometrice apar fenomene specifice zonei superficiale.

3) Metodele de obtinere puse la punct furnizează o gamă largă de materiale: incluzând metale, aliaje metalice, compusi intermetalici, materiale ceramice care pot avea o structură cristalină, cvasicristalină sau amorfă.

4) Posibilitatea obtinerii unor reactii, acoperiri si mixari in situ, pentru diferite tipuri, dimensiuni si morfologii ale clusterilor reprezintă o metoda pentru sinteza unor materiale compozite multicomponente.

5) Stabilitatea până la temperaturi înalte împotriva creșterii graunților.

Aceste proprietati fizice deosebite, precum si comportarea materialelor obtinute prin sinterizare în conditii extreme de temperatura si presiune pot determina utilizarea lor în realizarea unor componente de m.a.i.

Aspectul predominant al materialelor nanofazice îl constituie dimensiunea lor ultrafina, fapt care determină ca o fracțiune de atomi sa fie localizati la limita graunților sau la interfata. Din acest punct de vedere ei pot fi considerati ca analogul tridimensional al unor materiale multialiate. De exemplu, pentru un material nanofazic, cu mărimea medie a graunților 5 nm, aproximativ 30%-60% din atomi sunt plasati la limita graunților (limita ce are grosimea de 0,5 - 1 nm).

Dintre aplicatiile potentiale ale nanosistemelor amintim: stocarea informatiilor, obtinerea imaginilor color, obtinerea ferrofluidelor, refrigerarea magnetica, obtinerea de materiale speciale, cu proprietati fizice deosebite, care intra în alcătuirea unor componente si subansamble de motoare si masini termice (de exemplu, în studiu: scaun de supape).

Cercetarile recente au fost consacrate, îndeosebi particulelor nanometrice de *Fe* si aliajele lui, acoperite cu Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO sau inclusiv într-o matrice sticloasă sau de polimer.

3. MATERIALE SINTERIZATE

Metalurgia pulberilor este o ramura noua si importanta a tehnicii si tehnologiei moderne, a carei aparitie a fost determinata de necesitatea de a obtine materiale cu anumite caracteristici deosebite care nu se pot obtine prin procedeele clasice.

Este demn de remarcat ca, in prezent, industria de automobile, industria aparatelor electrocasnice, a instrumentelor electrice de masura, a televizoarelor si chiar a rachetelor nu pot fi concepute fara utilizarea pieselor si materialelor speciale obtinute din pulberi metalice.

Procesul tehnologic de fabricatie a produselor sinterizate este fundamental deosebit de tehnologia metalurgiei clasice, unde semifabricatele obtinute prin turnarea metalelor si aliajelor topite sunt prelucrate prin laminare, forjare, matritare, aschiere, etc. ajungandu-se astfel la piese realizate printr-un numar mare de operatii pretentioase, costisitoare si de lunga durata. Prin metalurgia pulberilor, piesele sunt obtinute, de regula, fara ca materialele si aliajele sa treaca prin faza topita. Procesul tehnologic de fabricatie a pieselor sinterizate cuprinde urmatoarele faze:[3]

- obtinerea materiilor prime sub forma de pulberi de fier, cupru, staniu, plumb, grafit, lubrifianti si lianti;
- omogenizarea pulberii sau a unui amestec de pulberi cu compozitia dorita;
- obtinerea prin presare sau alte metode a comprimatelor din pulberi metalice;
- presinterizarea si sinterizarea comprimatelor la temperaturi inalte, intr-o atmosfera protectoare;
- calibrarea pieselor sinterizate;
- prelucrarea mecanica sau alte prelucrari de finisare a pieselor sinterizate;
- impregnarea cu uleiuri sau aliaje usor fuzibile a pieselor sinterizate;
- controlul si receptia produselor sinterizate.

Metalurgia pulberilor asigura produselor si materialelor sinterizate o compozitie precisa si uniforma, cu o mare constanta a proprietatilor. Astfel, devine posibila inlocuirea unor materiale scumpe sau deficitare cu altele mai ieftine si usor de procurat, iar prin aceasta tehnologie se obtin materiale si produse metalice care nu pot fi elaborate prin procedeele clasice, cum ar fi: wolframul, pseudoaliajele wolfram-cupru si wolfram-cupru-argint. Un avantaj deosebit de important al metalurgiei pulberilor este posibilitatea obtinerii unor materiale si produse poroase, cu o porozitate fina, uniforma si dirijabila, dupa nevoie, intre limite largi. Important si avantajos este si faptul ca utilajele necesare in tehnologia de fabricatie a produselor sinterizate sunt universale, la schimbarea reperului sau a produsului fiind necesara numai inlocuirea matritei de presare si de calibrare. Datorita simplitatii operatiilor, mecanizarea, automatizarea si robotizarea fabricatiei sunt usor realizabile si duc la cresterea productivitatii muncii.[4]

Eficienta economica a metalurgiei pulberilor se manifesta pe mai multe planuri, antrenand pe langa economiile directe sau indirecte de metal sau energie si urmatoarele aspecte:

- imbunatatirea performantelor si parametrilor functionali ai utilajelor pe care sunt montate piese sinterizate;
- marirea productivitatii unor procese tehnologice care folosesc produse ale metalurgiei pulberilor;
- reconditionarea produselor masive si complexe;
- recuperarea unor deseuri sub forma de pulberi metalice (oxizi de fier, deseuri de cupru tehnic);
- valorificarea superioara a metalului.

Avantajele tehnice ale metalurgiei pulberilor sunt:

-Metalurgia pulberilor are menirea sa completeze nomenclatorul produselor fabricate in industrie;

-Metalurgia pulberilor ofera, in anumite cazuri, unica solutie rationala, avantajoasa, la elaborarea unor materiale si produse cu proprietati speciale, care nu pot fi obtinute prin procedee tehnologice clasice;

-Se obtin piese la o calitate superioara, cu un continut minim de metal, cu o productivitate ridicata;

-Constituie un pas important in domeniul studiului structurii materialelor metalice;

-Obtinerea unei serii de metale si aliaje cu o temperatura de topire inalta.

In prezent metalurgia pulberilor sta la baza obtinerii urmatoarelor tipuri de materiale: metale si aliaje utilizate in electrotehnica: materiale dure pe baza de carburi metalice, nitruiri, siliciuri etc.; materiale sinterizate poroase cu caracteristici autolubrifiante; materiale si aliaje de mare puritate, cu o structura fina si omogena, lipsita de defecte, practic imposibil de obtinut prin topire si turnare; materiale cu compozitie foarte variata, fara a lua in considerare solubilitatea reciproca a constituintilor metal-compusi ai metalelor (carbura de wolfram - cobalt, cermenti), metal - metaloizi (cupru - grafit), metal - mase plastice (fier-bachelita, bronz-teflon).

4. CONCLUZII

Competitivitatea economico-industrială a viitorului impune obținerea de produse noi, cu parametrii ridicați, la care caracteristicile complexe geometrico-functionale se combina cu exploatarea completa a proprietatilor materialului. Acest scop se atinge utilizand materiale noi prelucrabile si tehnologii noi sau modernizate, adaptate materialului nou. Dezvoltarea tehnologiilor pentru materiale noi (compozite, ceramice, minerale si sinterizate) constituie tematica cercetarilor intense si a descoperirilor tehnice din ultimii ani si a preocuparilor in viitor pe plan international.

BIBLIOGRAPHY:

1. Cojocaru M., Producerea si procesarea pulberilor metalice Editura Matrix Rom, Bucuresti, 1997
2. Craciunescu M., Materiale compozite, Editura SEDONA, Timisoara, 1998
3. Iacobescu A., Urecheatu Gh., Homei D., Studiul materialelor, Editura Academiei Trupelor de Uscat, Sibiu, 1998
4. Surdeanu T., Pernes M., Piese sinterizate din pulberi metalice, Editura Tehnica, Bucuresti, 1984