https://doi.org/10.62753/ctp.2004.08.1.0

Marian Mitko[1], Szczepan Tomczyński[2]
Politechnika Częstochowska, Katedra Odlewnictwa, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

ZMIANY STRUKTURY W STREFIE MIĘDZYFAZOWEJ CZĄSTKA GRAFITU-STOP AlSi6Cu4 W KOMPOZYCIE METALOWYM PO RECYKLINGU

Kompozyt wytworzony metodę mieszania i prasowania cząstek grafitu syntetycznego ze stopem odlewniczym AlSi6Cu4 (AK64) w stanie ciekło-stałym poddano recyklingowi poprzez ponowne przetopy oraz rozcieńczanie stopem osnowy. Uzyskano kompozyt o 5% udziale cząstek grafitu. Struktury kompozytu przed i po recyklingu pokazano na rysunku 1. Strefę międzyfazową cząstka grafitu-osnowa poddano badaniom metodami mikroskopii optycznej, mikroskopii elektronowej oraz mikroanalizie rentgenowskiej metodą cienkich folii. Obrazy elektronowe oraz wyniki mikroanalizy powierzchniowej i liniowej zamieszczono na rysunkach 2-5. Połączenie adhezyjno-mechaniczne cząstek grafitu z osnową metalową uzyskane w kompozycie złomowanym, otrzymanym poprzez mieszanie, następnie prasowanie, nawet podczas kilkukrotnego przetapiania i rozcieńczenia ciekłym stopem osnowy, zostało zachowane, a kompozyt można było odlewać grawitacyjnie. W strefie osnowy otaczającej cząstki grafitu nie zaobserwowano faz przejściowych. W wyniku przeprowadzonego recyklingu cząstki grafitu ulegają częściowemu rozkruszeniu, a przy ich powierzchni gromadzą się zanieczyszczenia. Rozkruszanie i rozwarstwianie cząstek grafitu jest także wynikiem zmiennych naprężeń powstających podczas zmian temperatury w trakcie przetopu i krzepnięcia kompozytu. W strefie graniczącej z cząstkami grafitu częściej występują obszary o wyższej zawartość tlenu, a w nich także skupiska bogate w Mn, Fe i Cu. Świadczy to o tendencji gromadzenia się wydzieleń tlenkowych na granicy rozdziału cząstka zbrojąca-osnowa. Mimo przestrzegania reżimu technologicznego w miarę zwiększania liczby przetopów i rozcieńczeń ilość tych zanieczyszczeń rośnie, gdyż nie można stosować zabiegów rafinacyjnych. Prowadzi to do degeneracji stref przejściowych i w konsekwencji znacznej utraty właściwości użytkowych tych kompozytów. Z tego względu liczba przetopów i rozcieńczeń, jakim może być poddany kompozyt, jest ograniczona.

Słowa kluczowe: stopy aluminium, kompozyty, cząstki grafitu, struktura kompozytów, recykling

STRUCTURAL CHANGES WITHIN THE GRAPHITE PARTICLE-AlSi6Cu4 ALLOY INTERFACE ZONE IN THE RECYCLED METAL COMPOSITE

Composite material obtained by squeeze casting of the AlSi6Cu4 (AK64)alloy mixed with graphite particles has been recycled by subsequently repeated cycles of melting and diluting with the matrix alloy. Finally a composite containing 5% of graphite particles has been produced. Structures of composite before and after being recycled have been shown in Figure 1. The graphite particle-matrix alloy interface has been examined by means of optical and electron microscopy, and X-ray microanalysis using the thin foil method. SEM images and results of field and linear microanalyses are presented in Figures 2-5. The adhesive-mechanical bonding between graphite particles and metal matrix achieved in the initial composite obtained by mixing and squeeze casting has been retained even after several hours' course of melting and diluting, and the gravity casting of the resulting composite has been still possible. No intermediate phases have been found in the matrix zone enveloping the graphite particles. However, some graphite particles are crushed due to the recycling process and a sort of impurities gathers near their surface. Crushing and lamination of graphite particles is also induced by changing stresses which accompany temperature changes during repeated melting and solidifying of composite. The zone close to the graphite particles more frequently reveals the presence of oxygen-rich regions, and within them also Mn-, Fe-, or Cu-rich areas are found. This indicates the tendency of the oxide precipitates to concentrate at the reinforcing particle/matrix interface. Despite strictly observing the technological regime the quantity of these impurities grows with the growth of the number of melting and diluting cycles, because rafination processes cannot be employed. This process leads to the degeneration of the intermediate zones and in consequence to the significant loss of the serviceability of these composites. Therefore the composite can be subjected only to a restricted number of subsequent melting and diluting cycles.

Key words: aluminium alloys, composites, graphit particles, structure of the composites, recykling

WSTĘP

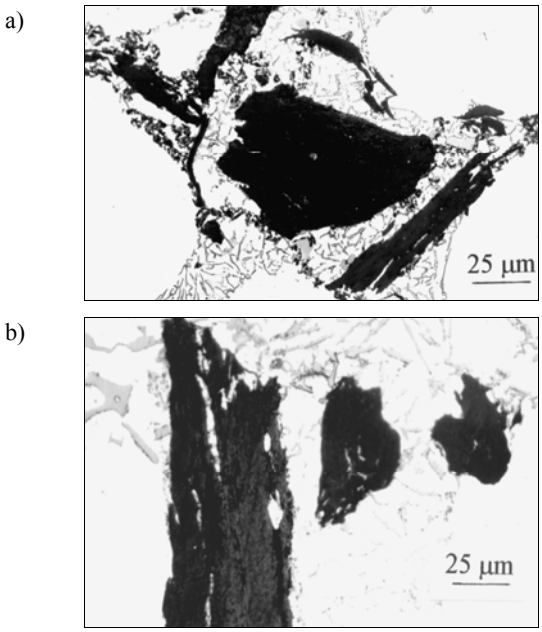
Wytwarzanie kompozytów metalowych typu stop Al/cząstki grafitu jest trudne technologicznie, gdyż ciekły stop aluminium praktycznie nie zwilża cząstek grafitu. Jedną z metod wytwarzania tego typu kompozytów jest mieszanie i prasowania cząstek grafitu ze stopem będącym w stanie ciekło-stałym [1, 2]. Badania nad technologią powtórnego wykorzystania odpadów produkcyjnych oraz zużytych odlewów kompozytowych dały pozytywne rezultaty. Odpady te można ponownie wykorzystać jako wsad do produkcji nowych odlewów

[1, 2] dr inż.

kompozytowych. O właściwościach tego typu kompozytów w dużej mierze decyduje jakość i charakter połączenia cząstek zbrojących z osnową [3, 4]. W tym celu podjęto badania metodami mikroskopii rentgenowskiej strefy połączenia cząstek zbrojących z osnową metalową w kompozycie typu AlSi6Cu4 z 8% udziałem cząstek grafitu syntetycznego. Kompozyt do badań otrzymano poprzez wielokrotny przetop złomu kompozytowego i rozcieńczanie go ciekłym stopem osnowy.

MATERIAŁ BADAWCZY

Przetapiano złom z kompozytu o osnowie stopu AlSi6Cu4 i 12% udziale cząstek grafitu syntetycznego. Zastosowano grafit syntetyczny o ziarnach 71÷100 μm produkcji ZEW S.A. w Raciborzu, Złomowany kompozyt otrzymano metodą mieszania osnowy w stanie ciekło-stałym (ok. 605^{o}C), a następnie prasowania pod ciśnieniem 300 MPa. Wsad topiono i przegrzewano do temperatury 750^{o}C, a następnie mieszano z prędkością ok. 60 obr/min. Z mieszaniny prasowano w formie metalowej krążki ϕ55 x 30 mm pod ciśnieniem 300 MPa. Otrzymany w ten sposób kompozyt służył także jako materiał wsadowy do następnych przetopów. Po trzecim przetopie kompozyt rozcieńczano roztopionym stopem AK64 w stosunku wagowym 1:1, następnie mieszano
i z temperatury ok. 700^{o}C odlewano grawitacyjnie pręty o średnicy ϕ20 x 150 mm [4]. Udział cząstek grafitu w kompozycie po przetopach i rozcieńczeniu wynosił około 5%. Przykładowe struktury kompozytu do przetopu oraz po recyklingu przedstawiono na rysunku 1.

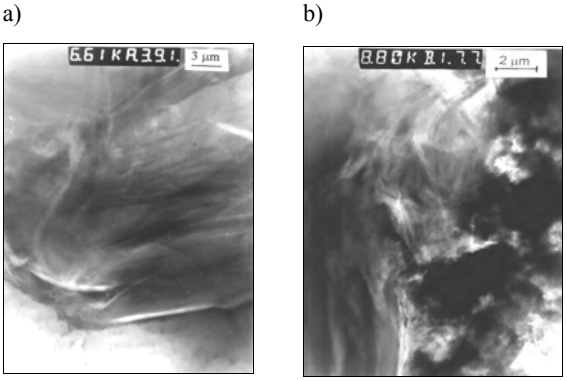


Rys. 1. Struktura kompozytu AK64/grafit, trawiono 2% HF: a) kom-pozyt wyjściowy, b) kompozyt po recyklingu

Fig. 1. Structure of the AK64/graphite composite, etched with 2% HF: a) initial composite (scrap), b) recycled composite

METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Ocenę struktury badanych kompozytów przeprowadzono na mikroskopie optycznym przy powiększeniach do 400x. Po przeprowadzonych przetopach oraz rozcieńczeniu struktura kompozytu w skali makro nie uległa zasadniczym zmianom. Przy większych powiększeniach obserwuje się łamanie niektórych cząstek grafitu, a granica rozdziału cząstek od osnowy nie jest już tak gładka (rys. 1). Badania mikrostruktury strefy rozdziału cząstka-osnowa przeprowadzono na elektronowym mikroskopie transmisyjnym TEM CM20 firmy PHILIPS wyposażonym w analizator EDX. Zdolność rozdzielcza wynosiła 2,8 Å, a napięcie przyśpieszające 200 kV. Z badanych próbek kompozytu preparowano cienkie folie, stosując ścienianie mechaniczne, polerowanie elektrolityczne i ścienianie jonowe. Mikrostrukturę strefy rozdziału obserwowano przy powiększeniach do 40 tysięcy. Pomiędzy cząstkami grafitu a osnową metalową nie zaobserwowano faz przejściowych, jednak wokół niektórych cząstek zaczynają pojawiać się drobne wydzielenia (rys. 2) oraz w wielu miejscach cząstki grafitu nie przylegają tak ściśle do osnowy jak w kompozycie przed przerobem [5].

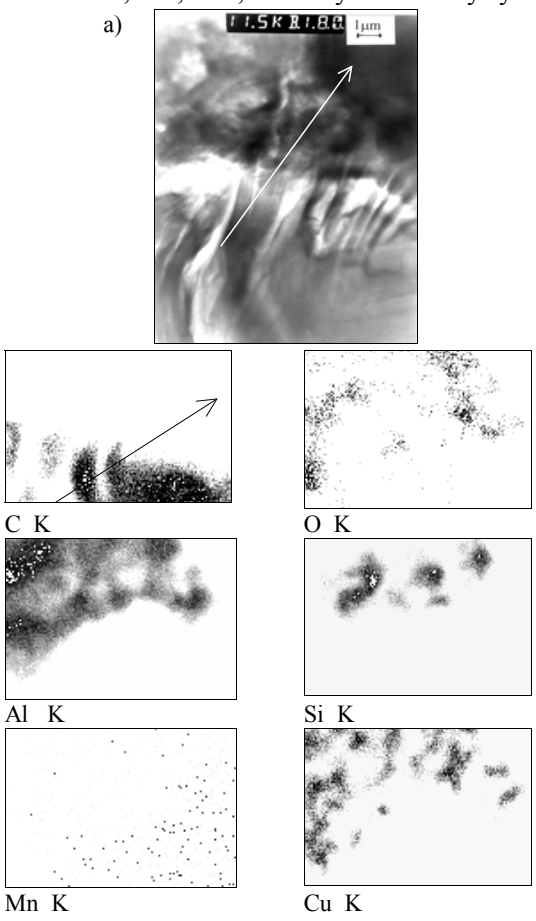


Rys. 2. Mikrostruktura strefy połączenia cząstka grafitu-osnowa metalowa w kompozycie AlSi6Cu4/grafit: a) kompozyt wyjściowy, b) kompozyt po recyklingu

Fig. 2. Microstructure of the graphite particle-metal matrix interface zone in AlSi6Cu4/graphite composite: a) initial composite, b) recycled composite

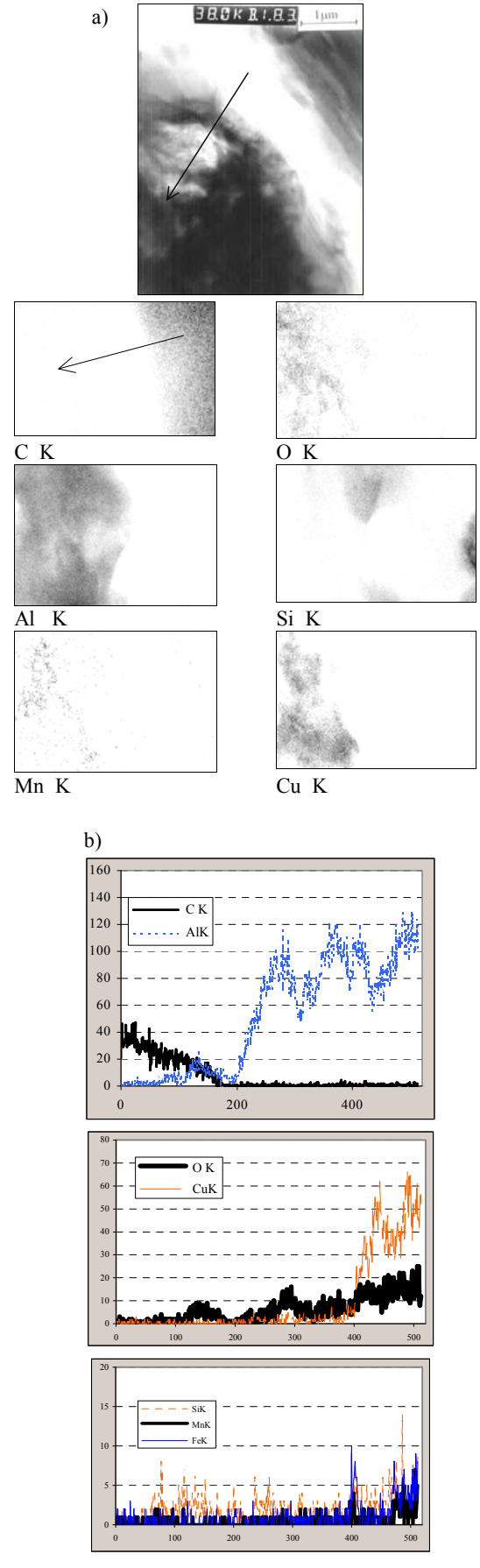
W celu zbadania wydzieleń gromadzących się w strefach połączenia cząstek grafitu z osnową przeprowadzono mikroanalizę rentgenowską, obejmującą strefę tych wydzieleń. Mikroanaliza powierzchniowa i liniowa wskazuje, że w strefie tej występuje podwyższona zawartość tlenu. W części obszarów o podwyższonej zawartości tlenu występują także wydzielenia bogate w Cu, Mn i Fe (rys. rys. 3 i 4). W badanym kompozycie występuje także duża ilość cząstek grafitu, w pobliżu których nie stwierdzono podwyższonej zawartości tlenu, a intensywność pików tego pierwiastka w mikroanalizie liniowej mieści się w granicach szumów (rys. 5). Cząstki grafitu otoczone są eutektyką, o czym świadczą bo-

gatsze w Si, Cu, Mn, Fe fazy charakterystyczne dla



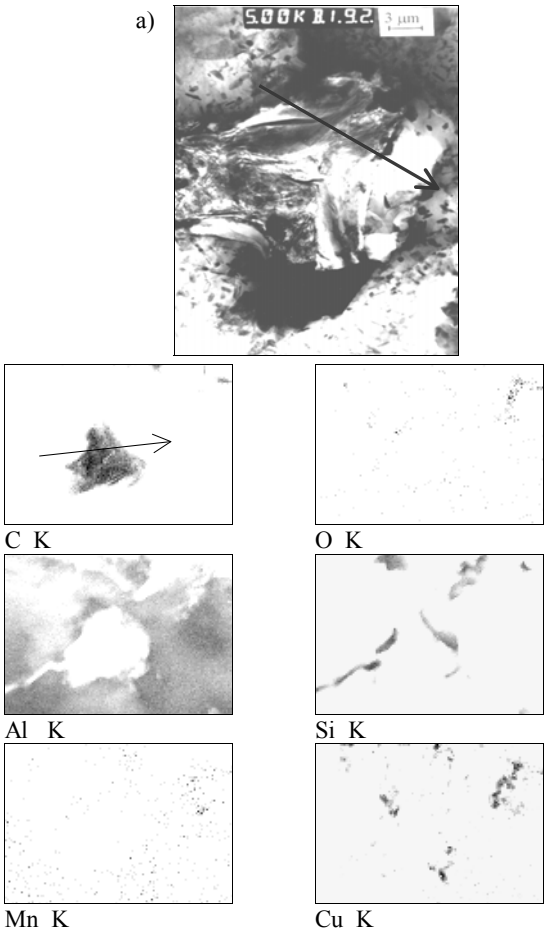
Rys. 3. Rozkład powierzchniowy i liniowy pierwiastków na granicy cząstka-osnowa w kompozycie AlSi6Cu4/grafit

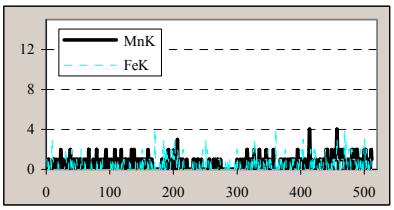
Fig. 3. Linear and surface distribution of elements at the particle/matrix interface in AlSi6Cu4/graphite composite



Rys. 4. Rozkład powierzchniowy i liniowy pierwiastków na granicy cząstka-osnowa w kompozycie AlSi6Cu4/grafit

Fig. 4. Linear and surface distribution of elements at the particle/matrix interface in AlSi6Cu4/graphite composite





Rys. 5. Rozkład powierzchniowy i liniowy pierwiastków na granicy cząstka-osnowa w kompozycie AlSi6Cu4/grafit

Fig. 5. Linear and surface distribution of elements at the particle/matrix interface in AlSi6Cu4/graphite composite

stopu AK64 składniki eutektyki. Zaobserwowano, że wydzielenia bogatsze w Cu częściej występują na styku cząstka grafitu-osnowa niż w pozostałych obszarach eutektyki.

PODSUMOWANIE

W kompozytach po przeprowadzonym recyklingu rozmieszczenie cząstek zbrojących w skali makro w zasadzie nie odbiega od ich rozmieszczenia w kompozytach pierwotnych, złomowanych. Struktura kompozytu stop AlSi6Cu4/grafit składa się z wydzieleń fazy α oraz cząstek grafitu osadzonych w eutektyce stopu osnowy. Pomimo kilkukrotnego przetopu, przegrzania i rozcieńczania ciekłym stopem o temperaturze 750°C nie stwierdzono znacznego wypływu cząstek grafitu z kąpieli metalowej, co świadczy o zachowaniu sił adhezji pomiędzy tymi składnikami kompozytu także w stanie ciekłym osnowy. Połączenie adhezyjno-mechaniczne cząstek grafitu z osnową metalową uzyskane w kompozycie złomowanym, otrzymanym poprzez mieszanie, następnie prasowanie, nawet podczas kilkukrotnego przetapiania i rozcieńczenia ciekłym stopem osnowy, zostało zachowane, a kompozyt można było odlewać grawitacyjnie. Badając strukturę strefy osnowy otaczającej cząstki grafitu zarówno pod mikroskopem optycznym, jak i elektronowym przy dużych powiększeniach (do 40 000x), podobnie jak w kompozycie do przerobu nie zaobserwowano faz przejściowych. Analizując skład chemiczny w strefach połączenia cząstek zbrojących z osnową stwierdzono, że cząstki grafitu otoczone są eutektyką charakterystyczną dla stopu AlSi6Cu4. Fazy eutektyki bogatsze w Cu częściej gromadzą się w obszarach przyległych do cząstek grafitu niż w pozostałych obszarach eutektyki.

W wyniku przeprowadzonych przetopów mieszania z ciekłym stopem AlSi6Cu4 w otrzymanych kompozytach cząstek grafitu ulegają częściowemu rozkruszeniu i następuje gromadzenie się przy ich powierzchni drobnych odłamków i zanieczyszczeń. Rozkruszanie i rozwarstwianie cząstek grafitu jest także wynikiem zmiennych naprężeń powstających podczas zmian temperatury w trakcie przetopu i krzepnięcia kompozytu. Mikroanaliza rentgenowska stref połączenia cząstek zbrojących z osnową wskazuje, że w strefie graniczącej

z cząstkami grafitu częściej występują obszary o wyższej zawartość tlenu, a w nich także skupiska bogate w Mn, Fe i Cu. Świadczy to o tendencji gromadzenia się wydzieleń tlenkowych na granicy rozdziału cząstka zbrojąca-osnowa. Mimo przestrzegania reżimu technologicznego w miarę zwiększania liczby przetopów i rozcieńczeń ilość tych zanieczyszczeń rośnie, gdyż nie można stosować zabiegów rafinacyjnych w celu usunięcia zanieczyszczeń gazowych i żużlowych wprowadzanych do kąpieli podczas przetopu. Prowadzi to do degeneracji stref przejściowych w wyniku osadzania się zanieczyszczeń na powierzchniach cząstek i w konsekwencji znaczną utratę właściwości użytkowych kompozytów. Z tego względu liczba przetopów i rozcieńczeń, jakim może być poddany kompozyt, jest ograniczona.

LITERATURA

[1] Mitko M., Aluminium Alloy Matrix Composites with Natural Graphite Particles Fabricated by Squeeze Forming Method, CAST COMPOSITES'95. Comimission 8.1.CIATF, Zakopane 1995, 43-46.

[2] Braszczyński J., Tomczyński S., Mitko M., Konopka Z., Zyska A., Odlewane kompozyty metalowe, II Seminarium KOMPOZYTY'97, Teoria i praktyka, Polskie Towarzystwo Materiałów Kompozytowych, Częstochowa 12.12.1997, 85-92.

[3] Sobczak N., Fizykochemiczne oddziaływanie wzajemne na granicy kontaktu różnych składników jako czynnik kształtujący strukturę i właściwości układów makroheterogenicznych, Materiały I Polskiej Konferencji nt. Metalowe materiały kom- pozytowe, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 22-23.10.1992.

[4] Mitko M., Tomczyński S., Wtórny przerób kompozytów metalowych stop AK64 - grafit syntetyczny, Materiały II Międzynarodowej Sesji Naukowej nt. Nowe technologie i osiągnięcia w metalurgii i inżynierii materiałowej, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, czerwiec 2001, 427-430.

[5] Mitko M., Struktura strefy połączenia cząstka zbrojąca - osnowa metalowa w kompozycie stop AK64/grafit, Kompozyty (Composites) 2003, 3, 6, 142-147.

Recenzent
Michał Szweycer