https://doi.org/10.62753/ctp.2003.17.6.6

Anita Olszówka-Myalska[1]
Politechnika Śląska, Katedra Nauki o Materiałach, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

EFEKT KIRKENDALLA-FRENKLA W KOMPOZYTACH ALUMINIOWYCH Z CZĄSTKAMI ALUMINIDKÓW NIKLU

Celem prezentowanej pracy była ocena, metodą SEM, wpływu warunków tworzenia się *in situ* cząstek z układu Al-Ni na możliwość występowania efektu Kirkendalla-Frenkla w kompozytach z osnową aluminiową, wytworzonych za pomocą technologii metalurgii proszków oraz technologii odlewniczych.

Zastosowana do wytworzenia kompozytów metoda PM polegała na dwustopniowym jednoosiowym prasowaniu w próżni mieszaniny proszku aluminium i proszku niklu. W materiałach, dla których temperatura prasowania zasadniczego wynosiła 460÷550°C, metodą SEM stwierdzono obecność porów o charakterystycznym regularnym kształcie. Występowały one w osnowie w bezpośrednim sąsiedztwie cząstek aluminidków (rys. rys. 2, 3). Ich morfologia była odmienna od morfologii porów tworzących się w tych samych warunkach podczas prasowania na gorąco czystego proszku Al oraz morfologii porów w prasowanych mieszaninach proszków, które nie oddziałują ze sobą, np. Al-SiC, Al-Al_2O_3. Porowatość o tego typu morfologii w literaturze nazywa się porowatością Kirkendalla-Frenkla [8-10]. Nie stwierdzono jej (rys. 4) w kompozytach z aluminidkami niklu utworzonych z tych samych mieszanin proszków aluminium i niklu w temperaturze, w której osnowa charakteryzowała się dużą plastycznością (600÷640°C).

Do otrzymania kompozytów metodą odlewniczą zastosowano zawiesinę proszku niklu w stopionym aluminium, którą odlano do form grafitowych. Również w tego typu materiale badania SEM wykazały nieciągłości struktury (rys. 5) o morfologii podobnej do obserwowanej w niektórych kompozytach prasowanych w temperaturze 460÷550°C. Efekt Kirkendalla-Frenkla w badanym kompozycie odlewanym można przypisać dyfuzji podczas krzepnięcia i chłodzenia wlewka, która zachodzi pomiędzy stopem osnowy (Al-Ni) a cząstkami o koncentracji niklu większej od odpowiadającej fazie Al_3Ni.

Słowa kluczowe: kompozyty z osnową aluminiową, fazy międzymetaliczne, dyfuzja aluminium

THE KIRKENDALL-FRENKEL EFFECT IN ALUMINIUM COMPOSITES WITH NICKEL ALUMINIDES PARTICLES

The purpose of the paper presented was to evaluate, by means of SEM, the influence of *in situ* formation of Al-Ni particles on the possibility of occurring the Kirkendall-Frenkel effect aluminium matrix composites produced by powder metallurgy and casting technologies.

The PM method used to produce the composites consisted in two-stage, uniaxial pressing of an aluminium and nickel powders mixture, in a vacuum. In the materials, for which the pressing temperature was 460÷550°C, presence of pores of a characteristic regular shape was found by SEM method. The pores were present in the matrix, in a direct neighbourhood of aluminide particles (Figs. 2, 3). Their morphology was different than that of the pores formed under the same conditions during hot pressing of a pure Al powder, or the one of pores in the pressed mixtures of powders which do not interact, e.g. Al-SiC and Al-Al_2O_3. Porosity with a morphology of this type is called Kirkendall-Frenkel porosity in the literature [8-10]. This type of porosity was not found (Fig. 4) in composites from the same mixtures of aluminium and nickel powders a temperature in which the matrix was highly ductie (600÷640°C).

To obtain composites by a casting method, suspension of nickel powder in melted aluminium was used, which was later cast into graphite moulds. Also, the SEM investigation revealed discontinuity of the material structure (Fig. 5) with a morphology similar to the one observed in some composites pressed at a temperature of 460÷550°C. The Kirkendall-Frenkel effect in the examined cast composite can be attributed to diffusion during solidification and cooling of the ingot, which diffusion takes place between the matrix alloy (Al-Ni) and particles with a nickel concentration higher than in the corresponding Al_3Ni phase.

Key words: matrix composites, intermetallics, diffusion

WPROWADZENIE

Wśród materiałów kompozytowych z osnową aluminiową szczególnie intensywnie rozwijającą się obecnie grupą są kompozyty zbrojone fazami powstałymi *in situ*. Istnieją różne koncepcje wytworzenia tego typu materiału, zarówno w zakresie wyboru podstawowej technologii (odlewnicza, metalurgii proszków), jak i wyboru reagującego z osnową komponentu wyjściowego [1]. Niezależnie od przyjętego procesu wytwarzania, istotnym argumentem skłaniającym do prowadzenia tych badań jest możliwość uzyskania mniej zdefektowanego, w porównaniu z technologiami konwencjonalnymi, połączenia cząstka-osnowa.

[1] dr inż.

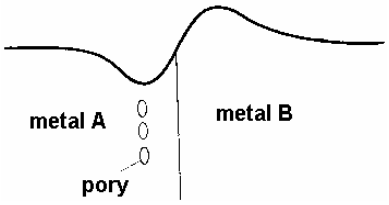
W przedstawionej pracy przedmiotem badań jest kompozyt z osnową aluminiową zbrojony cząstkami, powstałymi jako produkt oddziaływania pomiędzy proszkiem niklu a osnową. Taka koncepcja technologiczna przedstawiona została m.in. w pracy [2], jak i w pracach własnych [3-7]. Wykazano, że w zależności od zastosowanych parametrów procesu wytwarzania kompozytu cząstki mogą mieć strukturę warstwową i składać się z różnych faz z układu Al-Ni lub być jednofazowe. Cechą charakterystyczną tych materiałów kompozytowych jest to, że bezpośrednio w strefie połączenia z osnową tworzy się faza A_3Ni [4, 6]. Zmiana koncentracji niklu na granicy rozdziału cząstka-osnowa jest skokowa [6], typowa dla par metali, pomiędzy którymi występuje dyfuzja reaktywna.

Przedmiotem niniejszej pracy jest analiza wpływu warunków dyfuzyjnego tworzenia cząstek z układu Al-Ni na wystąpienie porowatości związanej z efektem Kirkendalla-Frenkla.

DYFUZJA NA GRANICY METAL-METAL

Procesy dyfuzji na granicy metal-metal mogą powodować zmiany stężenia i tworzenie roztworów stałych, czego konsekwencją są zmiany gęstości, twardości, przewodnictwa elektrycznego itp. Proces taki opisany po raz pierwszy przez Kirkendalla [8] dla układu mosiądz-miedź charakteryzuje przesuwanie się granicy stop-metal i przesuwanie markerów niebiorących udzia-łu w dyfuzji. Świadczy to o różnej intensywności przeciwnie skierowanych strumieni dyfuzyjnych poszczególnych pierwiastków. Modele efektu Kirkendalla przedstawiono m.in. w pracy [9].

Efektowi Kirkendalla towarzyszy zwykle drugie zjawisko, tzw. efekt Frenkla, który polega na tworzeniu się porów po tej stronie układu, z której odpływa więcej materii w jednostce czasu niż wypływa z drugiej (rys. 1) [10]. Zwiększony ruch atomów jednego z pierwiastków jest równoważony przeciwnie skierowanym ruchem pustych węzłów, które następnie koagulują, tworząc pory, w wielu przypadkach o regularnym kształcie (np. oktaedry, kule).



Rys. 1. Schemat efektów zróżnicowanej dyfuzji pomiędzy płaską parą metali

Fig. 1. Scheme of diffusion between couple of metals

Dyfuzja na granicy metal-metal może prowadzić do powstawania nowych faz o charakterze związków chemicznych lub faz międzymetalicznych. W początkowym stadium mamy do czynienia ze stykającymi się jednoskładnikowymi fazami A i B, które następnie tworzą ze sobą roztwory stałe A w B i B w A. Po osiągnięciu nasycenia roztworów rozpoczyna się proces powstawania nowej fazy A_xB_y, która tworzy warstwę rozgraniczającą warstwy A i B. Nowa faza A_xB_y nie jest stechiometryczna, ma charakter roztworu stałego, w którym maksymalne stężenia składnika A występują na granicy ze składnikiem A, a maksymalne stężenia składnika B na granicy ze składnikiem B. Wzrost nowej fazy trwa aż do wyczerpania jednego ze składników, przy czym produktem dyfuzji reakcyjnej może być więcej faz niż jedna. Cząstkowe współczynniki dyfuzji składników A i B praktycznie nigdy nie są sobie równe i proces tworzenia nowej fazy zachodzi tylko na jednej granicy faz. Tym samym na przeciwległej granicy ubytek substratu nie jest kompensowany tworzeniem się produktu i powstają w strefie tej granicy pory oraz szczeliny. Dyfuzja, której wynikiem jest produkt stały, może zachodzić nie tylko w układzie faza stała-faza stała, ale również w układach faza stała-ciecz i faza stała-gaz [10].

EKSPERYMENT I UZYSKANE WYNIKI

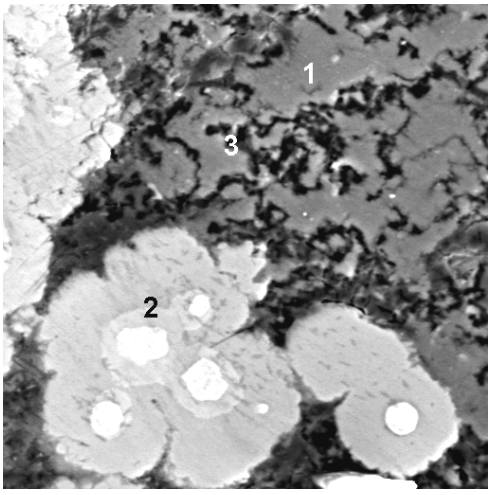
Materiał do badań

Do badań użyto materiałów kompozytowych uzyskanych metodą metalurgii proszków oraz metodą odlewniczą. Pierwszą grupę wytworzono z mieszanin proszku glinu oraz proszku niklu, a w niektórych przypadkach dodatkowo wprowadzono proszek Al_2O_3. Charakterystykę używanych komponentów podano w pracach [5-7]. Mieszaniny przygotowywano w młynie kulowym Fritch z wyłożeniem i kulami agatowymi, a następnie prasowano jednoosiowo, dwustopniowo, w próżni, w prasie Degussa. Prasowanie wstępne jednakowe dla wszystkich kompozytów przebiegało pod ciśnieniem 1,5 MPa w czasie 30 min i temperaturze 400°C. Prasowanie zasadnicze prowadzono pod ciśnieniem 15 MPa w czasie 50 min i temperaturze: 460, 480, 500, 530, 540, 550, 600 i 640°C. Kompozyty odlewane powstały podczas procesu polegającego na wytworzeniu, w piecu oporowym z atmosferą ochronną, zawiesiny proszku niklu w stopie aluminium-nikiel, a następnie odlaniu jej do grafitowych form. Zastosowane urządzenie opisano m.in. w pracach [11-12].

Obserwacje mikrostruktury

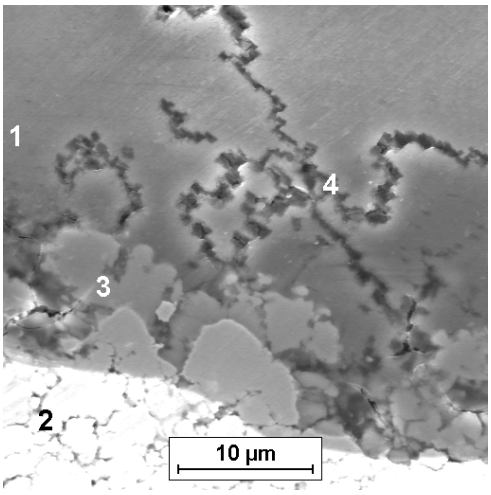
Otrzymane kompozyty poddano badaniom za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi 4200S, stosując napięcie przyspieszające 15 kV i sygnał SEI lub BEI. Preparaty stanowiły zgłady metalograficzne. W kompozytach otrzymanych metodą PM, w których zastosowano względnie niską temperaturę prasowania zasadniczego (460÷550°C), i tym samym połączenie

osnowy nastąpiło w wyniku odkształcenia plastycznego i dyfuzji, w osnowie w pobliżu cząstek powstałej nowej fazy obserwowano charakterystyczne nieciągłości (rys. rys. 2 i 3). Nieciągłości te były zdecydowanie różne od mikroporowatości typowej dla prasowanego w analogicznych warunkach proszku glinu bez żadnych dodatków lub prasowanych mieszanin proszków Al-Al_2O_3 i Al-SiC [13, 14]. Miały one regularną strukturę typową dla opisywanych w literaturze płaskich układów par dyfuzyjnych, w których występuje efekt Kirkendalla-Frenkla [9, 10]. Można zatem sądzić, że powstała mikroporowatość jest wynikiem dominującej dyfuzji glinu do niklu, podczas której powstają cząstki z układu Al-Ni i obserwujemy efekt Kirkendalla--Frenkla na granicy cząstka-osnowa.



Rys. 2. Mikrostruktura prasowanego w temp. 460°C kompozytu z osnową aluminiową (1) i warstwowymi cząstkami z układu Al-Ni powstałymi *in situ* (2); w osnowie widoczne regularne pory Frenkla (3); SEI

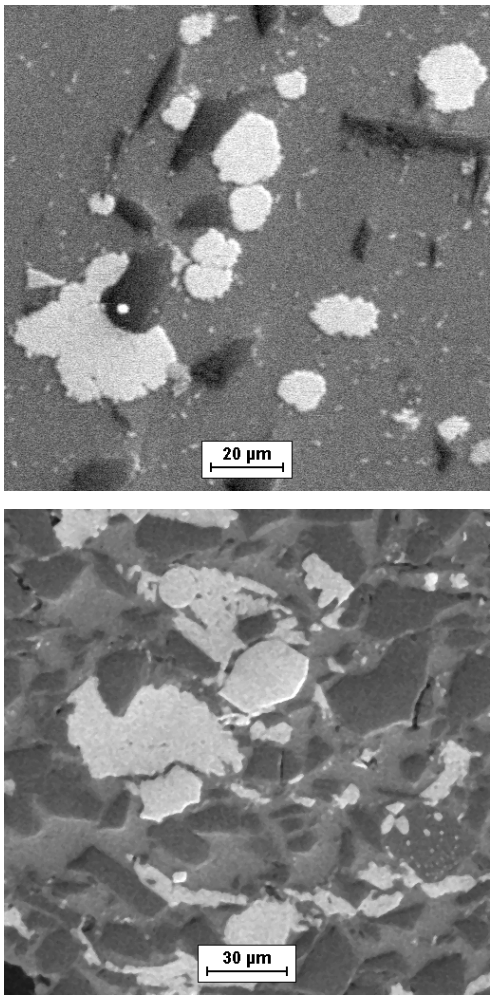
Fig. 2. Microstructure of hot pressed at 460°C aluminium matrix (1) composite with *in situ* formed layered particles (2); regular Frenkel pores (3), SEI



Rys. 3. Mikrostruktura połączenia osnowa-zbrojenie w kompozycie z aluminiową osnową i cząstkami powstałymi *in situ* otrzymanym w wyniku prasowanym w temp. 500°C; na granicy rozdziału pomiędzy aluminium (1) a niklem (2) obecna strefa aluminidków niklu (3) oraz pory Frenkla (4); SEI

Fig. 3. Microstructure of aluminium matrix-particle interface; composite hot pressed at 500°C: 1 - aluminium, 2 - nickel, 3 - nickel aluminides, 4 - pores; SEI

W kompozytach otrzymanych z mieszanin proszków Al i Ni, prasowanych w takich samych warunkach jak opisane wcześniej, ale w wyższej temperaturze, tj. 600 i 640ºC nie stwierdzono porów Frenkla (rys. rys. 4 i 5), chociaż również w tych materiałach w wyniku oddziaływania dyfuzyjnego powstały cząstki z układu Al-Ni [4-7]. Można to tłumaczyć tym, że zwiększona zdolność odkształcania plastycznego glinu w podwyższonej temperaturze (600 i 640ºC) umożliwiła wyeliminowanie tego typu porowatości podczas prasowania zasadniczego.

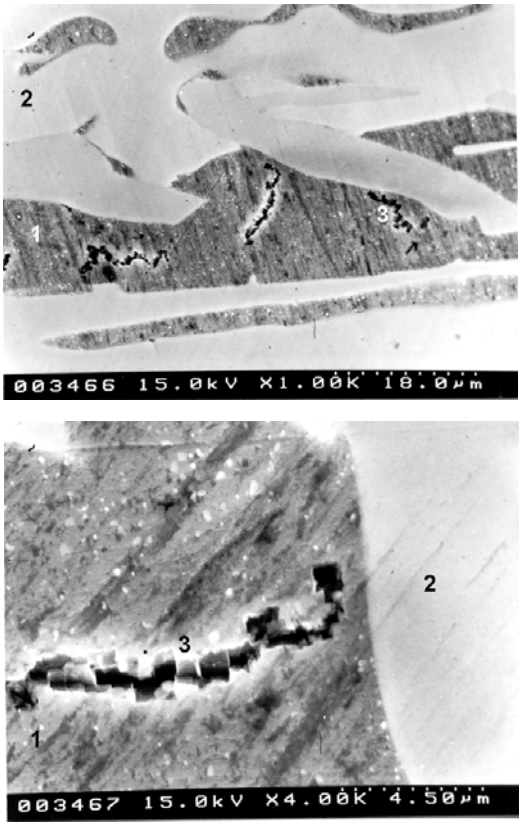


Rys. 4. Mikrostruktura kompozytów z osnową aluminiową, cząstkami Al_3Ni powstałymi *in situ* oraz cząstkami Al_2O_3; materiały prasowane: a) w temp. 600°C, b) w temp. 640°C, BEI

Fig. 4. Microstructure of aluminium matrix composites reinforced with *in situ* formed Al_3Ni particles and Al_2O_3 particles; hot pressed materials: a) at 600°C, b) at 640°C

W kompozytach odlewanych zawierających cząstki z układu Al-Ni, otrzymanych w wyniku zastosowania niektórych wariantów procesu technologicznego, obserwacje SEM wykazały obecność w osnowie nieciągłości o regularnej budowie występujących w bezpośrednim sąsiedztwie cząstek. Morfologia tych porów była typo-

wa dla porów Frenkla, zidentyfikowanych w niektórych opisanych wcześniej kompozytach, otrzymanych metodami metalurgii proszków, i różna od morfologii nieciągłości spotykanych w klasycznych odlewach (rys. 5). Obecność porów Frenkla w kompozycie odlewanym może być efektem dyfuzji podczas krzepnięcia i chłodzenia odlewu. Odlewana zawiesina zawiera bowiem zarówno nieprzereagowany nikiel, jak i fazy z układu Al-Ni o koncentracji glinu mniejszej niż w Al_3Ni.



Rys. 5. Mikrostruktura odlewanego kompozytu z osnową aluminiową (1) i cząstkami Al_3Ni (2); w osnowie w pobliżu cząstek pory Frenkla (3), SEI

Fig. 5. Microstructure of Al-$(Al_3Ni)_p$ cast composite 1 - particle, 2 - Frenkel pores, 3 - matrix SEI

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że istnieją takie warunki procesu otrzymywania materiałów kompozytowych zbrojonych fazą powstałą *in situ*, w których pojawia się dodatkowe zdefektowanie struktury związane z procesami dyfuzji reaktywnej.

Zarówno w przypadku technologii metalurgii proszków, jak i technologii odlewniczej stosowanych do wytworzenia cząstek z układu Al-Ni, ma miejsce dyfuzyjne oddziaływanie cząstek niklu z aluminium, a następnie oddziaływanie cząstek z układu Al-Ni z aluminium, podczas którego transport atomów glinu do rosnących cząstek nie jest zrównoważony dyfuzją niklu do osnowy. Tym samym w osnowie aluminiowej powstają luki analogiczne do opisywanych w literaturze dla układów płaskich jako pory Frenkla.

Jeżeli tego typu pory powstające w wyniku dyfuzji nie zostaną wypełnione przez osnowę podczas procesu technologicznego, dzięki odpowiednio dobranemu ciśnieniu i temperaturze, stanowić będą miejsce koncentracji naprężeń i obniżać właściwości kompozytu. Oznacza to, że pomimo innych korzystnych cech mikrostruktury, takich jak jednorodność rozmieszczenia zbrojenia, odpowiednia dyspersja zbrojenia i korzystny typ połączenia cząstka-osnowa, które zapewnia technologia wytwarzania w kompozycie cząstek metodą *in situ*, materiał nie osiągnie oczekiwanych właściwości.

Praca powstała dzięki finansowaniu Komitetu Badań Naukowych w ramach projektu 4 T08C 007 22.

LITERATURA

[1] Froyen L., In-situ processing of metal matrix composites - end of the wetting problems? Trans. JWRI 2001, 30, 391--400.

[2] Xia Z., Liu J., Zhu Z., Zhago Y., Fabrication of laminated metal-intermetallic composites by interlayer in situ reaction, Journal of Materials Science 1999, 34 , 3731-3735.

[3] Olszówka-Myalska A., Formanek B., Maciejny A., Szopiński K., Microstructure of sinters produced from Al-Ni-Al_2O_3 composite powders, EUROMAT'99, Vol. 12, WILLEY-
-VCH, 2000, 94-98.

[4] Olszówka-Myalska A., Aluminidki niklu w kompozytach z osnową aluminiową, Inżynieria Materiałowa 2001, 1, 57-62.

[5] Olszówka-Myalska A., Szala J., Cwajna J., Quantitative description of nickel aluminide structure evolution in Al-$(Al_2O_3)_p$ composite, Inżynieria Materiałowa 2001, 5, 687-690.

[6] Olszówka-Myalska A., Structure of nickel aluminde particle-aluminium matrix interface in hot pressed composite, XI Conference on Electron Microscopy of Solids, Kraków--Krynica 2002, Book of Abstracts, 131.

[7] Olszówka-Myalska A., Nikiel jako prekursor cząstek aluminidków w kompozycie z osnową aluminiową, Archiwum Nauki o Materiałach 2002, 23, 3, 235-246,

[8] Smigelskas A., Kirkendall E., Trans. Am. Inst. Min. Engrs 1947, 171, 130.

[9] Morral Y.E., Yoon-Ho Sou, Thompson M.S., A model of the Kirkendall effect, Acta Metallurgica 1988, 36, 8, 1971--1975.

[10] Mrowec S., Teoria dyfuzji w stanie stałym - wybrane zagadnienia, PWN, Warszawa 1989.

[11] Śleziona J., Kształtowanie właściwości kompozytów stop Al - cząstki ceramiczne wytwarzanych metodami odlewniczymi, ZN Politechniki Śląskiej 1994, Hutnictwo nr 47.

[12] Olszówka-Myalska A., Influence of sintering temperature on decohesion of composite modified with nickel, Inżynieria Materiałowa 2001, 5, 683-686.

[13] Śleziona J., Formanek B., Olszówka-Myalska A., Wytwarza-
nie kompozytów na osnowie stopów aluminium zbrojonych drobnodyspersyjnymi cząstkami ceramicznymi i mię-

dzymetalicznymi, Inżynieria Materiałowa 2002, 3, 122-128.

[14] Olszówka-Myalska A., Wpływ temperatury spiekania na mechanizm dekohezji kompozytu Al-$(Al_2O_3)_p$, Kompozyty 2001, 1, 1, 64-67.

Recenzent
Zygmunt Nitkiewicz