https://doi.org/10.62753/ctp.2001.28.1.1

Andrzej Zyska[1], Janusz Braszczyński,[2] Zbigniew Konopka [3]
Politechnika Częstochowska, Katedra Odlewnictwa, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

DEGRADACJA CZĄSTEK SiC W KOMPOZYCIE NA OSNOWIE STOPU AlMg5

Przedstawiono termodynamiczną i eksperymentalną analizę reakcji tworzenia węglika Al_4C_3 w kompozycie o osnowie AlMg5 z wprowadzonymi mechanicznie cząstkami SiC. Stwierdzono, że reakcja powstawania Al_4C_3 przebiega przez stadia pośrednie, w których uczestniczą złożone niestabilne związki Al-C-Si oraz Al-C-Si-Mg. Istniejące na cząstkach SiC warstewki SiO_2 spowodowały także wydzielanie na granicach osnowa/cząstka związków MgO i Mg_2Si. Powtórne przetopienie kompozytu spowodowało degradację cząstek SiC i wytworzenie stabilnego węglika glinu o charakterystycznej „ząbkowanej" morfologii.

DEGRADATION OF SIC PARTICLES IN THE COMPOSITE WITH AlMg5 ALLOY MATRIX

There have been both thermodynamic and experimental analyses of a reaction resulting in Al_4C_3 creation within a composite of AlMg5 matrix containing mechanically introduced SiC particles. It has been revealed (Table 1) that this is a three-stage reaction proceeding on the AlMg/SiC interface. First, SiC is dissolved and intermediate compounds of Al-C-Si type are created *in situ*. This is followed by Al_4C_3 nucleation on the SiC/Al-C-Si interface. Then the growth of Al_4C_3 nuclei occurs along with the decaying of Al-C-Si precipitates. The thickness of observed Al_4C_3 and Al-C-Si (or Al-C-Si-Mg) precipitates has varied in the range 0.5 to 2.5 μm, what proves that the process is non-homogeneous and indicates the preferred regions of reaction proceeding. The occurrence of SiO_2 layers on the particle surfaces has also caused precipitating of MgO and Mg_2Si compounds on the matrix/particle boundaries (Fig. 2). Remelting of the composite has resulted in degradation of SiC particles and formation of a stable aluminium carbide of characteristic jagged morphology (Fig. 3).

WPROWADZENIE

Powierzchnie międzyfazowe osnowa-zbrojenie od początku pojawienia się idei kompozytów stanowiły szczególny obszar zainteresowań. W tych miejscach następuje połączenie dwóch różnych chemicznie i fizycznie materiałów, które determinuje szereg właściwości kompozytu. W kompozytach na osnowie stopów aluminium zbrojonych cząstkami SiC wiele badań poświęcono reakcji tworzenia węglik glinu [1-5]

$$4Al + 3SiC \rightarrow Al_4C_3 + 3Si \qquad (1)$$

Powyższa reakcja ma trzy zasadnicze wady:

- produkty Al_4C_3 na granicach międzyfazowych powodują degradację powierzchni zbrojenia i obniżenie jego wytrzymałość,
- w wyniku reakcji (1) następuje wzrost zawartości Si w stopie i skład chemiczny osnowy ulega niekontrolowanym zmianom w razie rozległości występowania reakcji,
- węglik glinu jest związkiem hydrofilowym i miejsca, w których powstaje stają się ogniskami korozji [2, 3]:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4 \uparrow \qquad (2)$$

$$4Al(OH)_3 \rightarrow 2Al_2O_3 + 6H_2O \qquad (3)$$

a rozwój reakcji (2) i (3) może prowadzić do samoistnych pęknięć materiału.

Oddziaływanie pomiędzy ciekłym Al a cząstkami SiC było analizowane przez wielu autorów [1, 2, 4, 5] zarówno ze stanowiska termodynamiki, jak i kinetyki reakcji. Obszar badawczy obejmował zakres temperatur rzędu 600÷900ºC i czas kontaktu od kilku minut do kilkudziesięciu godzin dla różnych składów chemicznych osnowy. Problem tej reakcji jest jednak wciąż niewyjaśniony i w literaturze można spotkać wiele sprzecznych informacji dotyczących mechanizmu i wa-runków jego występowania. Istnieją hipotezy, według których reakcja przebiega bezpośrednio, tworząc węglik glinu mechanizmem zarodkowania i wzrostu lub też rozwija się poprzez stadia pośrednie z powstawaniem termodynamicznie niestabilnych związków, które prowadzą do utworzenia Al_4C_3 [2, 4-7]. Ze względu na kinetykę reakcji uważa się, że jest ona kontrolowana przez procesy dyfuzyjne [1, 2, 4-7]. Miejsca, w których najczęściej obserwuje się węglik glinu, to granice międzyfazowe osnowa-zbrojenie. Tłumaczone jest to występowaniem uprzywilejowanych obszarów o podwyższo-

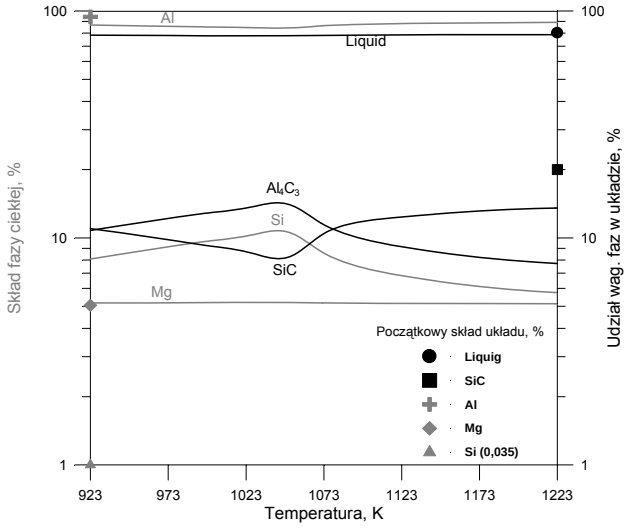
[1] dr inż., [2] prof. dr hab. inż., [3] dr hab. inż.

nej energii na powierzchniach cząstek SiC: defektów sieci krystalicznej, płaszczyzn kryształu z niskim wskaźnikiem (111) oraz lokalnych spiętrzeń dyslokacji w osnowie aluminiowej na granicach rozdziału, gdy reakcja przebiega w stanie stałym [1, 2, 4-6]. Występowanie takich preferencyjnych miejsc powoduje z jednej strony powstanie wydzieleń Al_4C_3 w postaci ostrych klinów wchodzących w głąb zbrojenia, a z drugiej „ząbkowanie" powierzchni atakowanych cząstek SiC i obniżenie ich własności wytrzymałościowych.

W artykule podjęto próbę wyjaśnienia powyższych wątpliwości na podstawie termodynamicznej i eksperymentalnej analizy układu kompozytowego stop AlMg5-cząstki SiC.

REAKTYWNOŚĆ W UKŁADZIE KOMPOZYTOWYM AlMg5-SiC

Termodynamiczną analizę reakcji chemicznych zachodzących między składnikami kompozytu stop AlMg5-cząstki SiC przeprowadzono z użyciem oprogramowania Termo-Calc (licencja nr A - 991122). Program ten bazuje na metodzie minimalizacji entalpii swobodnej układu i dokonuje symulacji składu równowagowego układu reakcyjnego. W algorytmie obliczeń jako dane wejściowe występują: parametry procesu (T, p), początkowy skład mieszaniny reakcyjnej oraz lista związków chemicznych i faz roztworu metalicznego, występujących w produktach reakcji. Wyniki obliczeń składów równowagowych kompozytu stop AlMg5--cząstki SiC przedstawiono na rysunku 1. Obliczenia wykonano dla zakresu temperatur 923÷1223 K, przy udziale wagowym cząstek - 20%.



Rys. 1. Wpływ temperatury na skład równowagowy układu AlMg5-SiC
Fig. 1. Influence of temperature on the equilibrium composition in AlMg5-SiC system

Z otrzymanych obliczeń wynika, że w zakresie temperatur 923÷1223 K cząstki SiC w stopie AlMg5 przereagowują, tworząc węglik Al_4C_3. Maksymalna zawartość węglika glinu przypada na temp. 1048 K i wynosi 14,19% wag. układu. Jednocześnie przy tej temperaturze następuje maksymalny wzrost zawartości krzemu w ciekłej osnowie do 10,69% wag. Należy w tym miejscu nadmienić, że procesy rozpuszczania SiC i tworzenia Al_4C_3, jak wskazują wyniki wielu badań eksperymentalnych [2, 4, 5], zachodzą bardzo wolno. Natomiast czas, jaki jest potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi dla tego konkretnego kompozytu, jest nieznany bez przeprowadzenia odpowiednich badań. Oczywiste jest jednak, że w wyniku wielokrotnego i następującego po sobie przetapiania kompozytów lub innej obróbki cieplnej układ stopniowo będzie się zbliżał do warunków równowagowych. Innymi słowy, w układzie występuje dążność do tworzenia węglika glinu.

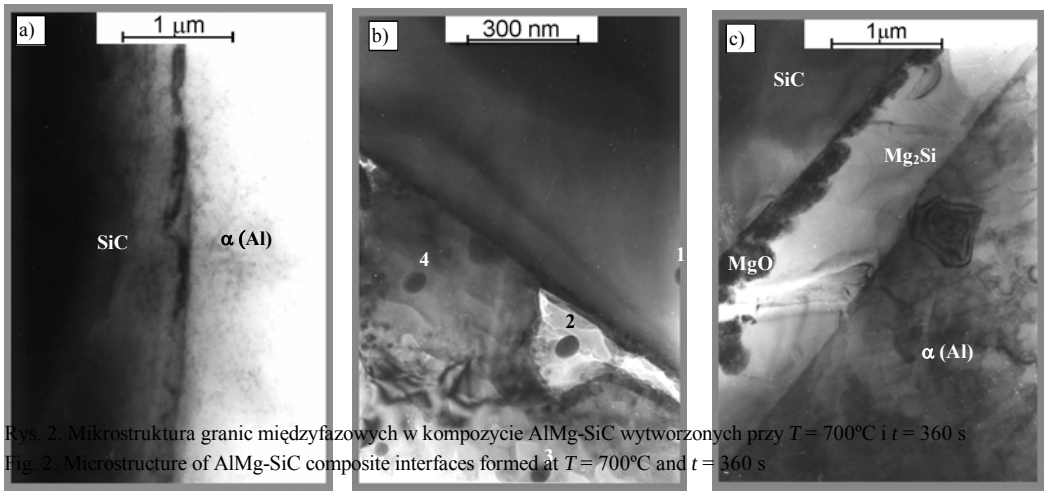
MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań był kompozyt na osnowie stopu AlMg5 (5,2% Mg, 0,035% Si, 0,163% Fe, 0,001% Cu, 0,005% Zn, 0,007% (Ti+Mn+Cr+V), 94,59% Al), umac- niany 20% wag. cząstek SiC o frakcji głównej 20÷40 μm. Kompozyty wytworzono metodą mechanicznego mieszania, wprowadzając do ciekłej osnowy fazę umacniającą. Proces wytwarzania był prowadzony w atmosferze ochronnej argonu przy parametrach mieszania T = = 700ºC i t = 360 s. Otrzymaną suspensję odlano do form piaskowych, wykonując próbki walcowe o średnicy 30 mm. Następnie kompozyt przetopiono i przetrzymywano w temperaturze 750ºC przez 30 min. Badania kompozytów przeprowadzono z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) wyposażonego w analizator EDX.

WYNIKI BADAŃ

Badania strukturalne kompozytów wytworzonych przy T = 700ºC i t = 360 s ujawniły występowanie spójnych, pozbawionych obcych wydzieleń granic rozdziału osnowa/zbrojenie (rys. 2a) oraz że powierzchnie cząstek częściowo są pokryte filmem tlenku MgO (rys. 2c). W strukturze kompozytów pojawiają się także wydzielenia krzemku magnezu i tlenku magnezu. Obecność MgO i Mg_2Si w badanym kompozycie jest podyktowana występowaniem $Si+SiO_2$ na cząstkach SiC, które pochodzą z procesu otrzymywania węglika krzemu. Punktowa analiza chemiczna, której ślady uwidoczniono na rysunku 2b, wykazała także obecność złożonych związków Al-C-Si o składzie chemicznym podanym w tabeli 1. Prawdopodobne jest, że tworzenie węglika glinu nie przebiega bezpośrednio na skutek reakcji z ciekłym metalem, lecz poprzez pośrednie stadia,

w których mogą powstawać niestabilne związki Al-C--Si-Mg lub Al-C-Si.



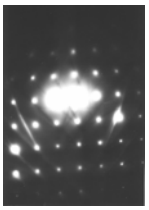
Rys. 2. Mikrostruktura granic międzyfazowych w kompozycie AlMg-SiC wytworzonych przy T = 700ºC i t = 360 s
Fig. 2. Microstructure of AlMg-SiC composite interfaces formed at T = 700ºC and t = 360 s

TABELA 1. **Wyniki punktowej analizy EDX (rys. 2b)**
TABLE 1. **Results of EDX local analysis (Fig. 2b)**

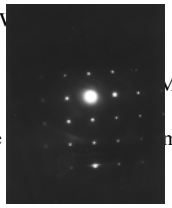
Nr punktu	1	2	3	4
C^{ATOMIC}_{WEIGHT}	38,3 21,1	19,1 9,9	22,0 11,1	27,8 14,6
O^{ATOMIC}_{WEIGHT}	0,5 0,4	15,0 10,3	1,0 0,7	0,9 0,6
Mg^{ATOMIC}_{WEIGHT}	0,7 0,8	10,9 11,5	3,1 3,2	2,1 2,2
Al^{ATOMIC}_{WEIGHT}	4,0 3,2	11,9 13,8	63,8 72,6	62,0 73,4
Si^{ATOMIC}_{WEIGHT}	57,1 73,4	41,0 49,6	9,9 11,7	7,0 8,7
Fe^{ATOMIC}_{WEIGHT}	0,1 0,3	2,0 4,9	0,3 0,7	0,2 0,4

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że reakcja węglika krzemu z ciekłym stopem aluminium rozpoczyna się w stosunkowo krótkim czasie i niskiej temperaturze.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki obserwacji mikrostruktury kompozytu AlMg-SiC przetopionego i przetrzymywanego w temp. 750ºC przez 30 min. Ujawniono efekt atakowania cząstek SiC przez ciekły metal w postaci charakterystycznych klinów, wnikających w węglik krzemu. Kliny te zostały zidentyfikowane metodą mikrodyfrakcji, która jednoznacznie wykazała obecność węglika glinu. Podczas badań obserwowano również występowanie związków Al-C-Si na granicach międzyfazowych. Na rysunku 3 pokazano typowe wydzielenie Al-C-Si (pkt 1), które znajduje się za frontem reakcji prowadzącej do utworzenia Al_4C_3. Skład chemiczny wydzielenia uzyskany analizą punktową przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie przeprowadzonych badań można sądzić, że degradacja cząstek SiC w ciekłym stopie aluminium-magnez prowadzi do wytworzenia szeregu powierzchniowych karbów, w których znajduje się hydroflilowy w


Al [001]

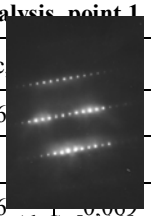
SiC [32-1]

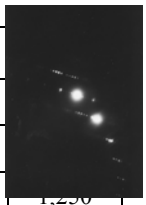

Al [001]

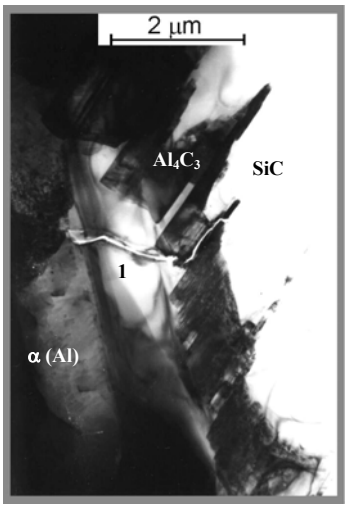
Rys. 3. Mikrostruktura granic międzyfazowych Mg-SiC po przetopie i przegrzaniu
Fig. 3. Microstructure of AlMg-SiC composite melting and overheating

TABELA 2. **Wyniki punktowej analizy EDX, pkt 1**
TABLE 2. **Results of EDX local analysis, point 1**

Element	Weight, %	Atomic		
C K	10,6	19,6		
MgK	0,8	0,7		
AlK	79,1	71,6	0,000	1,250
SiK	9,4	8,0	0,343	1,000
OK	0,0	0,1	1,111	1,350


Al_4C_3 [-110]


SiC [110]



PODSUMOWANIE

Badania kompozytów przeprowadzone z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego w połączeniu ze spektroskopią EDX ujawniły zgodność mikrostruktury badanych układów z wynikami obliczeń termo- dynamicznych. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że opis termodynamiczny odnosił się do warunków równowagowych. Zanim jednak badane układy zbliżą się do warunków równowagowych, decydujący wpływ na strukturę kompozytów mają procesy dyfuzyjne, które kształtują granice międzyfazowe osnowa-zbrojenie.

Obliczenia termodynamiczne wykazały tendencję do tworzenia się szkodliwego węglika glinu w kompozycie AlMg-SiC, natomiast eksperymenty ujawniły, że reakcja przebiega poprzez stadia pośrednie, w których uczestniczą złożone niestabilne związki Al-C-Si, Al-C--Si-Mg (tab. 1), będące podłożem zarodkowania wydzieleń Al_4C_3. Związki te powstają przy stosunkowo krótkim czasie kontaktu ciekłego metalu z cząstkami SiC, podczas wytwarzania kompozytów. W wyniku przetopienia i przegrzewania kompozytów zaobserwowano degradację cząstek SiC i wytworzenie stabilnego węglika Al_4C_3 o charakterystycznej „ząbkowanej" morfologii. Reakcja tworzenia węglika na granicy międzyfazowej AlMg/SiC postępuje więc przez trzy etapy:

1) rozpuszczanie SiC i tworzenie „in situ" pośrednich związków typu Al-C-Si,
2) zarodkowanie Al_4C_3 na powierzchni międzyfazowej SiC/Al-C-Si,
3) wzrost zarodków Al_4C_3 i zanikanie wydzieleń Al-C-Si.

Grubość obserwowanych wydzieleń Al_4C_3 i Al-C-Si względnie Al-C-Si-Mg zmieniała się w zakresie od 0,5 do 2,5 μm, co świadczy o niejednorodność procesu i wskazuje preferencyjne obszary przebiegu reakcji. Dodatkowym potwierdzeniem uprzywilejowanych miejsc reakcji jest klinowa struktura wydzieleń. Na podstawie badań własnych oraz w świetle danych literaturowych [7, 8] można sugerować, że reakcja przebiega po defektach kryształów lub po płaszczyznach kryształu z niskim wskaźnikiem (111), a więc w miejscach o podwyższonej energii powierzchniowej.

LITERATURA

[1] Zhong W.M., L'Esperance G., Suery M., Mater. Sci. Eng. 1996, A 214, 93.
[2] Lloyd D.J., Lagace H., McLeod A., Morris P.L., Mater. Sci. Eng. 1989, A107, 73.
[3] Fraś E., Kopycińska D., Janas A., Krzepn. Metali i Stopów 2000, 42, 73.
[4] Noble B., Trowsdale A. J., Harris S. J., J. Mater. Sci. 1997, 32, 5969.
[5] Viala J.C., Fortier P., Bouix J., J. Mater. Sci. 1990, 25, 1842.
[6] Garcia-Cordovilla C., Louis E., Mater. Sci. Eng. 1992, B 15, 148.
[7] Peteves S.D., Tambuyser P., Helbach P., J. Mater. Sci. 1990, 25, 3765.
[8] Zhong W.M., L'Esperance G., Suery M., Metall. Mater. Trans. 1995, 26A, 2637.

Recenzent
Władysław Włosiński