

Katarzyna N. Braszczyńska<sup>1</sup>, Andrzej Bochenek<sup>2</sup>

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Andrzej Zyska<sup>3</sup>

Politechnika Częstochowska, Katedra Odlewnictwa, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

## KORELACJE POMIĘDZY PIERWOTNĄ I WTÓRNĄ STRUKTURĄ A WŁASNOŚCIAMI KOMPOZYTÓW AlMg-SiC<sub>p</sub>

Przedstawiono wyniki analiz mikrostrukturalnych i własności mechanicznych kompozytów AlMg-SiC<sub>p</sub> w stanie pierwotnym oraz po obróbce cieplnej. W celu zapobiegania reakcjom między komponentami cząstki SiC poddano utlenianiu. Połączenie między cząsteczkami SiC a stopem osnowy zostało utworzone poprzez stabilną termodynamicznie warstwę pośrednią spinelu MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Trwała i wytrzymała granica rozdziału między komponentami gwarantowała uzyskanie wysokich własności wytrzymałościowych. Ujemnym skutkiem zastosowanego procesu wytwarzania było powstanie dużych obszarów eutektyk typu α+Mg<sub>2</sub>Si. Zastosowany proces obróbki cieplnej spowodował jednak zmniejszenie udziału objętościowego eutektyk oraz zmianę morfologii wydzieliń Mg<sub>2</sub>Si, przy zachowaniu spójnego i stabilnego połączenia komponentów. Pozwoliło to na uzyskanie podwyższonej wytrzymałości na rozciąganie i plastyczności kompozytu.

## CORRELATION BETWEEN PRIMARY AND SECONDARY MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF AlMg5-SiC<sub>p</sub> COMPOSITES

The results of microstructure and mechanical properties investigations of AlMg5-20wt%SiC<sub>p</sub> composite have been presented. The particles have been artificially covered with SiO<sub>2</sub> layer by oxidation to protect SiC against reactions with molten aluminium alloy. The composite has been obtained by casting method involving mechanical mixing of liquid metal with the introduced particles and subsequent casting in metal moulds.

The microstructure of the cast composite is characterised by a uniform distribution of SiC particles within the entire volume of matrix alloy (Fig. 2a). The strong and mostly consistent interfaces between SiC and matrix have been originated as a result of reaction between the SiO<sub>2</sub> layer and AlMg5 alloy. TEM examinations allowed to determine the occurring of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel at the components interfaces (Fig. 4). The above reactions also caused the negative result of the introduction of the silicon to the matrix alloy and formation of a large area of pseudoeutectic of α+Mg<sub>2</sub>Si (Figs 2b and 3).

The performed studies on the mechanical properties have made it possible to determine the increase of 40% in the hardness and yield strength of composite as compared with unreinforced matrix alloy. The tensile strength of composite was on the level of the value obtained for matrix alloy. The composite cracking process preceded mostly through silicon carbide particles, as a result of high strength bond between components. However, the analyses of fracture surfaces revealed also a brittle fracture process through the area of α+Mg<sub>2</sub>Si eutectics. Those processes are documented by scanning micrographs taken for two mutually corresponding fracture surfaces (Figs 5, 6).

The performed heat treatment process of the composite enables to change the shape of the eutectics and obtain the decrease in the volume fraction of α+Mg<sub>2</sub>Si areas due to two processes: precipitates hardening and spheroidisation of the Mg<sub>2</sub>Si intermetallic phase. The changes in the microstructure of composite due to heat treatment is shown in Figure 7.

For this reason the tensile strength of composite increased about 20%. The fractographical examinations of fracture surfaces revealed a transition from the brittle fracture of the as-cast composite to the predominantly plastic fracture of composite after heat treatment (Fig. 8). Nevertheless, analyses of fracture surfaces of composite indicated that interfaces between components remained intact after heat treatment process. The cracking process preceded also through the silicon carbide particles in the same way as in the as-cast material (Fig. 9).

## WPROWADZENIE

Odlewane kompozyty metalowe umacniane cząstkami ceramicznymi są obecnie intensywnie badane zarówno w aspektach tematyki odlewniczej, jak i inżynierii materiałowej. Głównym czynnikiem warunkującym uzyskanie wymaganego poziomu własności materiału kompozytowego jest, obok prawidłowego rozmieszczenia zbrojenia o zaprojektowanym udziale objętościowym, wytworzenie trwałego i spójnego połączenia między komponentami. Spełnienie tego warunku przysparza wciąż wiele

trudności, głównie na etapie wytwarzania kompozytów. Występujące często reakcje chemiczne pomiędzy stopem osnowy a fazą umacniającą prowadzą zazwyczaj do tworzenia na granicy komponentów tzw. warstw pośrednich (przejściowych), o różnym składzie chemicznym i geometrii. Uzyskanie jednak połączenia między komponentami poprzez wytworzenie warstwy pośredniej nie

<sup>1</sup> dr inż., <sup>2</sup> prof. dr hab. inż., <sup>3</sup> dr inż.

zawsze umożliwia uzyskanie wymaganego poziomu własności, zwłaszcza mechanicznych [1-4].

Wśród kompozytów metalowych najbardziej rozpowszechnioną od dłuższego czasu grupę stanowią materiały projektowane na osnowie stopów aluminium, do których wprowadza się zbrojenie korundowe, karborundowe lub grafitowe o różnej geometrii. Klasycznym przykładem niekorzystnej reakcji komponentów jest w tych materiałach tworzenie na granicy rozdziału Al-SiC lub Al-C<sub>gr</sub> węglików aluminium, głównie Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, które przyczyniają się istotnie do obniżania własności mechanicznych oraz odporności na korozję kompozytów. Szkodliwe produkty oddziaływania metal-ceramika można jednak wyeliminować poprzez preparowanie powierzchni cząstek metalami, solami i tlenkami lub stosowanie stopów aluminium z dużą zawartością krzemu. Stosunkowo niedrogą i prostą metodą zapobiegania degradacji cząstek SiC w ciekłym aluminium jest pokrywanie ich warstwą SiO<sub>2</sub> na drodze utleniania. Pomiędzy warstwą SiO<sub>2</sub> a ciekłym aluminium mogą zachodzić wówczas reakcje prowadzące do powstawania Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, natomiast w przypadku stopów Al zawierających magnez do tworzenia złożonych warstw tlenków MgO lub MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Należy jednak zaznaczyć, że w wyniku reakcji warstwy SiO<sub>2</sub> z ciekłym stopem osnowy uwolniony krzem przechodzi do stopu, zmieniając jednocześnie skład chemiczny osnowy, a tym samym jej strukturę i własności [5, 6].

Dlatego też w pracy podjęto próbę określenia korelacji pomiędzy strukturą a wybranymi własnościami kompozytu na osnowie stopu aluminium AlMg5 umacnianego cząstkami węgla krzemu pokrytymi warstwą SiO<sub>2</sub> w stanie pierwotnym, jak i po obróbce cieplnej.

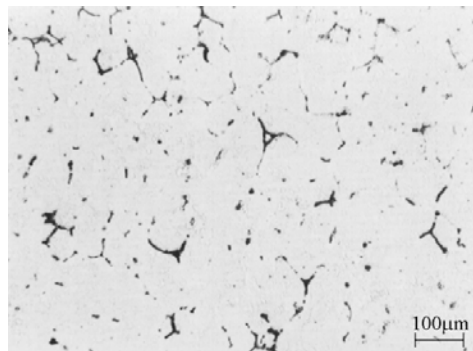
## MATERIAŁ BADAWCZY

Do badań użyto niestandardowego stopu AlMg5 o składzie: 5,2% Mg, 0,035% Si, 0,163% Fe, 0,001% Cu, 0,0005% Zn, 0,007%(Ti+Mn+Cr+V), Al - reszta. Struktura samego stopu osnowy charakteryzowała się budową dendrytyczną fazy  $\alpha$  (Al) oraz obecnością w przestrzeniach międzydendrytycznych niewielkich ilości fazy  $\beta$  (na osnowie związku międzymetalicznego Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>) wraz z lokalnymi wzbogaceniami w zanieczyszczenia, głównie żelazo. Mikrostrukturę stopu osnowy przedstawiono na rysunku 1.

Fazę umacniającą stanowiły cząstki SiC o wielkości 32  $\mu$ m. W celu uzyskania ochronnej warstwy SiO<sub>2</sub> na SiC cząstki poddano utlenianiu w temperaturze 1423 K przez 6 h. Udział wagowy cząstek w kompozycie wynosił 20%.

Kompozyty wytworzono odlewniczą metodą mechanicznego mieszania suspensji kompozytowej i odlewania grawitacyjnego. Proces obróbki cieplnej T6 obejmował wygrzewanie w temperaturze 793 K,

w ciągu 8 i 16 h w celu ujednorodnienia stopu osnowy, przesycanie w wodzie (temp. około 273 K) oraz starzenie sztuczne w temperaturze 433 K i czasie 12 h. Temperatura wygrzewania kompozytów została dobrana tak, aby zapobiec ewentualnemu nadtopieniu lokalnych wzbogaceń w pierwiastki stopowe (głównie eutektyk typu  $\alpha+\beta$ ).

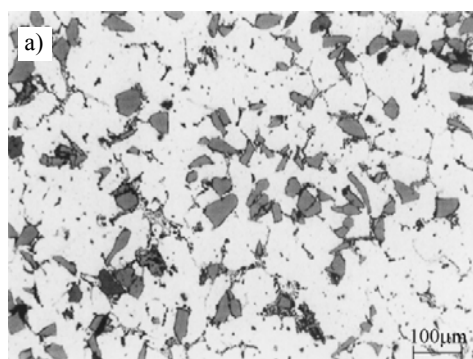


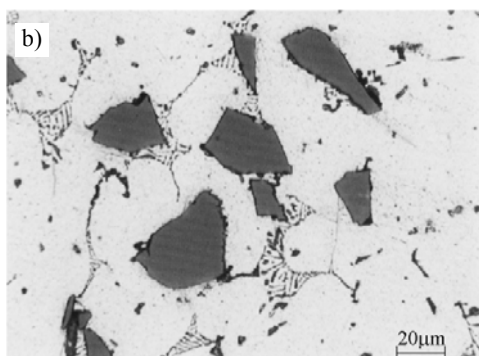
Rys. 1. Mikrostruktura stopu osnowy AlMg5

Fig. 1. Microstructure of the MgAl5 matrix alloy

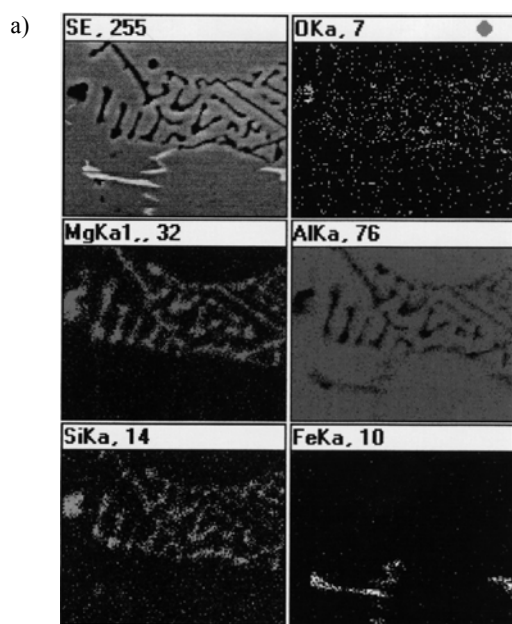
## STRUKTURA I WŁASNOŚCI KOMPOZYTÓW W STANIE PIERWOTNYM

Mikrostruktura wytworzonego materiału kompozytowego charakteryzowała się równomiernym rozmieszczeniem cząstek węgla krzemu w objętości osnowy o budowie dendrytycznej (rys. 2a). Wprowadzenie utlenionych cząstek SiC spowodowało przewidywane zmiany struktury stopu osnowy i pojawienie się znacznych ilości wydzielen eutektycznych, rozmieszczonych głównie w przestrzeniach międzydendrytycznych (rys. 2b).



Rys. 2. Mikrostruktura kompozytu AlMg5-SiC<sub>p</sub> w stanie pierwotnymFig. 2. Microstructure of AlMg5-SiC<sub>p</sub> composite as cast

Rozkład powierzchniowy pierwiastków ujawniony w obserwowanej strukturze, wykonany przy zastosowaniu SEM+EDX, przedstawiono na rysunku 3a. Wydzielenia występujące w przeważającej ilości (ciemne na rys. 3a) składały się z krzemu i magnezu, co wskazywało na obecność związku międzymetalicznego Mg<sub>2</sub>Si. Dodatkowo obserwowane drobniejsze i rzadko występujące wydzielenia (jaśniejsze na rys. 3a) były wzbogacone silnie w żelazo, co świadczyło o obecności związku złożonego typu AlFeSiMn, powstającego często w stopach aluminium w postaci tzw. chińskiego pisma z lokalnych koncentracji zanieczyszczeń.



b)

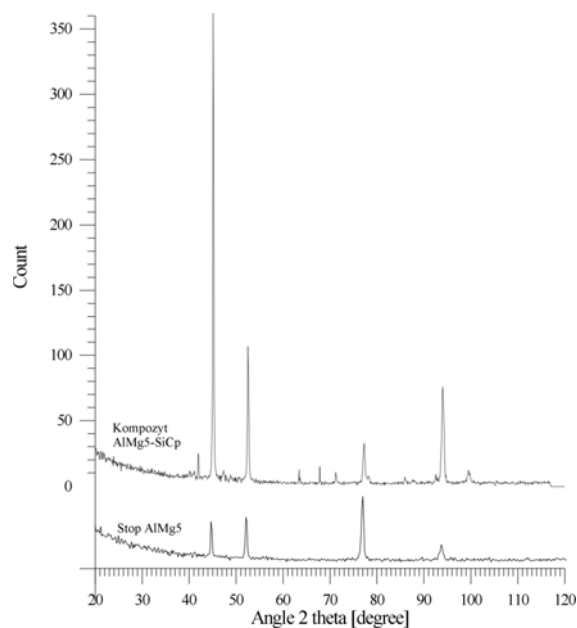
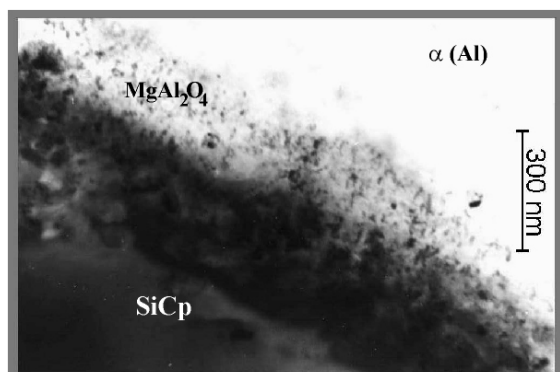
Rys. 3. a) Rozkład powierzchniowy pierwiastków w stopie osnowy uzyskany dla kompozytów AlMg5-SiC<sub>p</sub>, SEM+EDX, pow. 1500x, oraz b) rentgenogramy uzyskane dla kompozytu i stopu osnowy

Fig. 3. a) Distribution of elements in the matrix for AlMg5-SiC<sub>p</sub> composite, SEM+EDX, 1500x, and b) X-ray photographs obtained for the alloy in the as-cast state

Dzięki zastosowaniu rentgenowskiej analizy fazowej potwierdzono jednoznacznie obecność w kompozytach związku Mg<sub>2</sub>Si, jak również ujawniono śladowe ilości fazy β. Przykładowy rentgenogram otrzymany dla kompozytu AlMg5-SiC<sub>p</sub> w porównaniu z uzyskanym dla czystego stopu osnowy przedstawiono na rysunku 3b. Dodatkowe piki otrzymane dla kompozytu pochodzą od cząstek SiC oraz związku Mg<sub>2</sub>Si.

W celu ilościowego opisu zmian powstałych w strukturze kompozytu oszacowano udział obserwowanej eutektyki typu α+Mg<sub>2</sub>Si metodą liniową (siecnych przypadkowych). Udział objętościowy eutektyki w badanym kompozycie wynosił 13%.

Badania rodzaju połączenia pomiędzy komponentami, przeprowadzone z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej, potwierdziły zakładaną obecność warstw pośrednich na granicy rozdziału cząstka-osnowa. Badania granic rozdziału ujawniły, że w warunkach wytwarzania kompozytu cała warstwa SiO<sub>2</sub> pokrywająca cząstki SiC przereagowała, tworząc w jej miejsce nową warstwę zbudowaną z drobnych kryształów (92÷20 nm) spinelu MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Całkowita grubość warstwy pośredniej wynosiła 360÷400 nm. Badania nie ujawniły natomiast obecności węglików typu Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> na granicy cząstka-osnowa. Rysunek 4 przedstawia mikrostrukturę elektronową granicy rozdziału wraz z obecną na niej warstwą w postaci spinelu typu MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

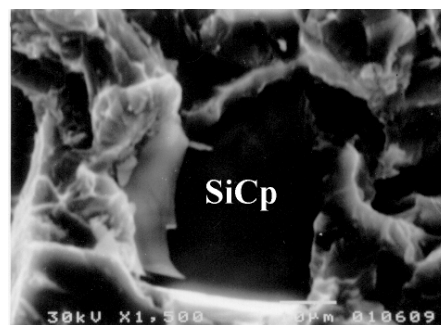
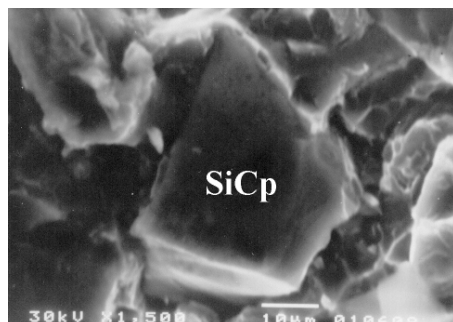


Rys. 4. Mikrostruktura elektronowa granicy rozdziału osnowa-cząstka SiC w badanych kompozytach wraz z ujawnioną warstwą pośrednią typu  $MgAl_2O_4$

Fig. 4. Transmission electron image of the matrix-SiC particle interface with  $MgAl_2O_4$  layer in investigated composites

Przeprowadzone badania własności mechanicznych kompozytów w stanie pierwotnym, w porównaniu ze stopem osnowy, wykazały wzrost umownej granicy plastyczności  $R_{0,2}$  od 86 do 135 MPa, wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  na poziomie wartości otrzymanej dla stopu osnowy, 140 MPa, udarność równą 2,5 KCV oraz podwyższoną twardość do 85 HB (dla osnowy 54 HB).

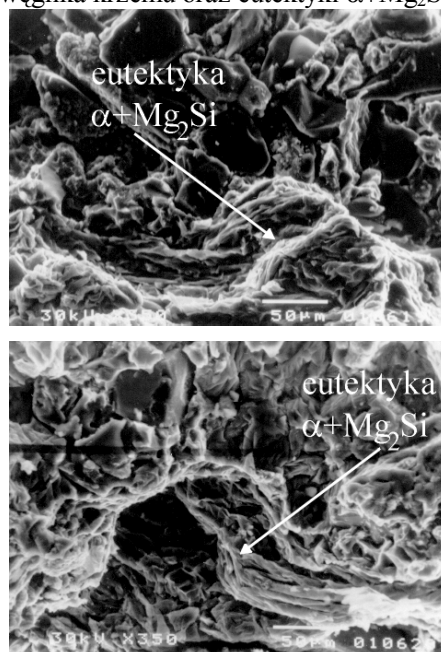
Przeprowadzone następnie badania fraktograficzne (SEM) powierzchni przelomów uzyskanych z próby jednoosiowego rozciągania pozwoliły na obserwację kruchego charakteru przelomu kompozytów. Korzystnym procesem zachowania się materiału pod wpływem obciążenia był natomiast obserwowany przebieg pęknięcia poprzez cząstki SiC, co zobrazowano na mikrografiach dwóch odpowiadających sobie powierzchni przelomu (rys. 5). Taki proces przenoszenia obciążeń świadczy o spójnym i wytrzymałym połączeniu komponentów oraz tłumaczy zarówno wzrost umownej granicy plastyczności, jak i wysoką wytrzymałość na rozciąganie kompozytów. Utlenianie więc cząstek SiC, przed wprowadzeniem do ciekłego stopu osnowy Al-Mg, gwarantuje nie tylko dobrą zwilżalność i wytworzenie połączenia między komponentami, ale również zapewnia wysoką wytrzymałość tego połączenia i eliminuje wszelkie procesy dekohezji na granicy rozdziału cząstka-osnowa.



Rys. 5. Mikrografie skaningowe odpowiadających sobie powierzchni przelomu kompozytu AlMg5-SiC<sub>p</sub>

Fig. 5. Scanning micrographs of the corresponding fracture surfaces of the AlMg5-SiC<sub>p</sub> composite

Negatywnym natomiast skutkiem zastosowanego modelu projektowania badanych kompozytów było jednoczesne powstawanie bardzo kruchych obszarów pęknięcia poprzez eutektyki  $\alpha+Mg_2Si$ . Efekt tego zjawiska pokazano również na mikro fotografiach wykonanych dla odpowiadających sobie powierzchniach przelomu (rys. 6). Przedstawiony zestaw mikro fotografii obrazuje zarówno transkryystaliczny przelom kompozytu, jak i duże obszary kruchego pęknięcia poprzez eutektyki (dół mikro fotografii). Zjawisko to tłumaczy zarówno niski poziom udarności kompozytów, jak i brak wzrostu wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do samego stopu osnowy. Wydaje się bowiem, że w badanym złożonym materiale następuje w procesie odkształcania anihilacja wpływu dwóch głównych czynników strukturalnych, jakimi są cząstki węgla krzemu oraz eutektyki  $\alpha+Mg_2Si$ .



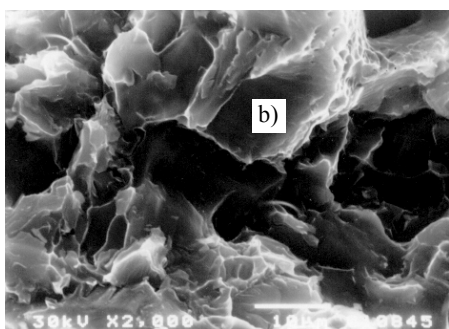
Rys. 6. Mikrografie skaningowe odpowiadających sobie powierzchni przelomu kompozytu AlMg5-SiC<sub>p</sub>

Fig. 6. Scanning micrographs of the corresponding fracture surfaces of the AlMg5-SiC<sub>p</sub> composite

## STRUKTURA I WŁASNOŚCI KOMPOZYTU AlMg5-SiC<sub>p</sub> PO OBRÓBCE CIEPLNEJ

Proces obróbki cieplnej badanego kompozytu przeprowadzono głównie w celu określenia możliwości poprawy struktury i własności, poprzez kształtowanie wpływu wymienionych powyżej czynników strukturalnych. Założeniami obróbki cieplnej było uzyskanie klasycznego mechanizmu umacniania wydzieleniowego dla stopu osnowy wtórnymi wydzieleniami  $\beta$  oraz  $Mg_2Si$ , przy jednoczesnym nienaruszeniu trwałości połączenia cząstka-osnowa.

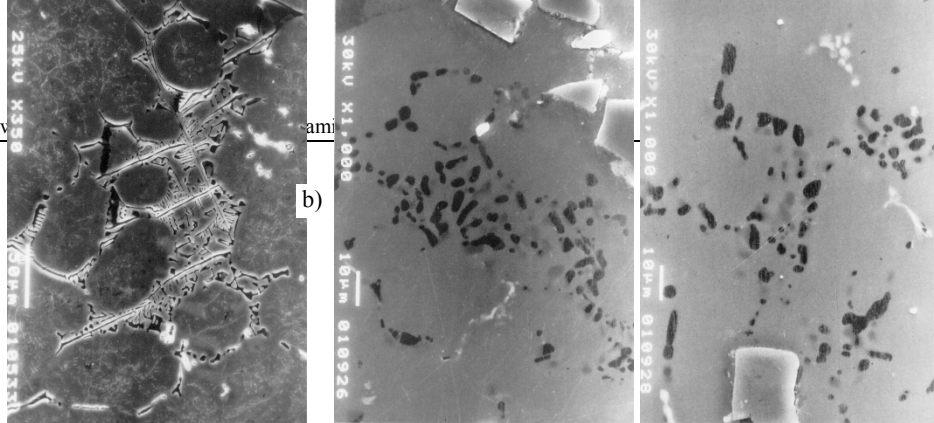
Przeprowadzone badania wykazały jednak bardzo powolny proces rozpuszczania związku międzymetalicznego  $Mg_2Si$ . Spowodowane to mogło być z jednej strony ograniczoną do 1,8% rozpuszczalnością  $Mg_2Si$  w fazie  $\alpha$  (zgodnie z pseudopodwójnym układem równowagi Al-Mg<sub>2</sub>Si), z drugiej zaś długim czasem dyfuzji węzłowej stosunkowo dużych atomów krzemu. Należy jednak podkreślić, że obserwowane zmiany morfologiczne w obszarach eutektycznych  $\alpha+Mg_2Si$  ujawniły możliwości zachodzenia jednocześnie procesu sferoidyzacji związku międzymetalicznego. Poszczególne różnice morfologiczne struktury kompozytów w czasie obróbki cieplnej przedstawiono na mikrografiach skaningowych (rys. 7). Obserwowane zmiany świadczą o silnej defragmentacji wydzieleni  $Mg_2Si$ . Określono, że po najdłuższym z zastosowanych czasów procesu udział objętościowy eutektyki zmniejszył się do około 9%. Wydaje się więc, że dla badanej struktury kompozytów możliwe jest jednoczesne zachodzenie procesów umacniania wydzieleniowego i sferoidyzacji związku  $Mg_2Si$  w czasie zabiegów obróbki cieplnej. Oba procesy wymagają jednak dość długich czasów obróbki cieplnej.



a)

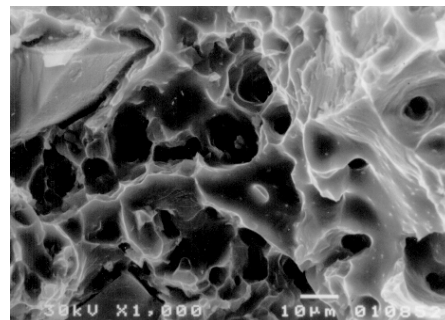
b)

a)



Rys. 7. Mikrografia skaningowa kompozytu: a) w stanie pierwotnym oraz po obróbce cieplnej, b) t = 8 h, c) t = 16 h

Fig. 7. Scanning micrographs of the composite: a) as-cast state and after heat treatment, b) t = 8 h, c) t = 16 h

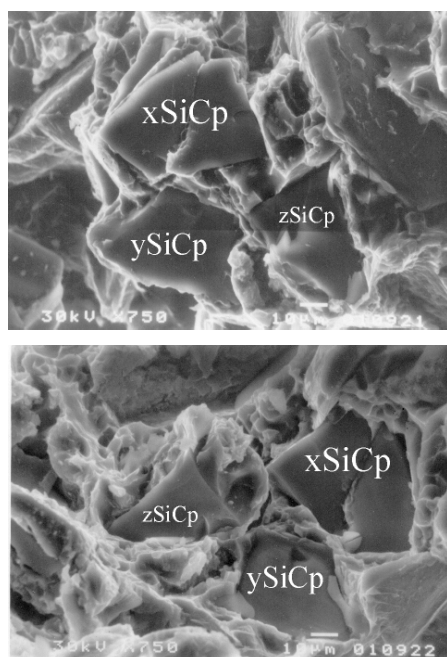


Rys. 8. Mikrografia skaningowa przełomu kompozytu: a) w stanie pierwotnym oraz b) po obróbce cieplnej, t = 16 h

Fig. 8. Scanning micrographs of the fracture surfaces of composite: a) as-cast state and b) after heat treatment, t = 16 h

Należy zaznaczyć, że zmiany własności mechanicznych badanego kompozytu odnotowano dopiero po najdłuższym czasie zabiegu wygrzewania (16 h) i starzenia. Ostatecznie jednak uzyskano dla kompozytu wzrost o 20% wytrzymałości na rozciąganie, do wartości 176 MPa, oraz wzrost udarności do 4 KCV. Ujawnione podwyższenie własności kompozytów po obróbce cieplnej tłumaczy wyraźna zmiana charakteru przełomu, zwłaszcza osnowy, z transkrystalicznego (rys. 8a) na plastyczny (rys. 8b). Ponadto nie obserwowano już w tym przypadku obecności kruchych pęknięć w obszarach eutektycznych.

Należy także podkreślić, że nie obserwowano zmian w mechanizmie pęknięcia (poprzez cząstki SiC) kompozytu, co świadczyło o obecności nadal spójnego i wytrzymałego połączenia komponentów. Rysunek 9 przedstawia mikrografie skaningowe odpowiadających sobie powierzchni przełomu kompozytu po obróbce cieplnej ( $t_{\text{wygrzewania}} = 16$  h,  $t_{\text{starzenia}} = 12$  h), potwierdzające ten sam co dla kompozytów w stanie pierwotnym przebieg procesu pęknięcia. Na podstawie przeprowadzonych analiz można więc stwierdzić, że połączenie między komponentami nie uległo degradacji w wyniku zabiegów obróbki cieplnej, a utrzymany mechanizm przenoszenia obciążeń przyczyniał się do wzrostu własności wytrzymałościowych kompozytów.



Rys. 9. Mikrografie skaningowe odpowiadających sobie powierzchni przelomu kompozytu po obróbce cieplnej,  $t = 16$  h

Fig. 9. Scanning micrographs of the corresponding fracture surfaces of the composite after heat treatment,  $t = 16$  h

Zaznaczyć również należy, że kompozyty po obróbce cieplej nie wykazały zmian twardości. Wydaje się więc, że głównym czynnikiem warunkującym poziom twardości materiału kompozytowego jest udział i wielkość cząstek ceramicznych.

## PODSUMOWANIE

Przedstawione badania i analizy kompozytu AlMg5--SiC<sub>p</sub> utlenione pozwoliły na określenie głównych czynników kształtujących strukturę i własności tych złożonych materiałów. Pokrywanie cząstek SiC, przed wprowadzeniem do ciekłej osnowy, warstwą SiO<sub>2</sub> w wyniku utleniania gwarantuje uzyskanie trwałego i wytrzymałego połączenia pomiędzy komponentami w postaci warstwy

pośredniej (spinelu MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Połączenie to zapewnia wysokie własności mechaniczne kompozytu i proces przenoszenia obciążeń między fazą umacniającą a osnową. Czynnikiem ubocznym, wpływającym niekorzystnie na własności kompozytu, jest wprowadzanie do odnowy krzemu i tworzenie kruchych eutektyk typu  $\alpha$ +Mg<sub>2</sub>Si. Czynnikiem ten można jednak zmodyfikować poprzez obróbkę cieplną, pozwalającą na uzyskanie procesów umacniania wydzieleniowego i sferoidyzacji pierwotnych wydzieleni Mg<sub>2</sub>Si. Przedstawione analizy ponadto dowodzą, że prowadzenie zabiegów obróbki cieplnej dla badanego kompozytu nie wpływa destrukcyjnie na charakter i wytrzymałość uzyskanego połączenia pomiędzy komponentami.

## LITERATURA

- [1] Braszczyńska K.N., Bochenek A., Problemy z korelacją pomiędzy strukturą a własnościami odlewanych kompozytów metalowych umacnianych cząstkami ceramicznymi, Rocznik PTMK 2001, 1, 28-31.
- [2] Braszczyńska K., Olszówka-Myalska A., Bochenek A., The structure of the Cu-SiC composite interface, Inżynieria Materiałowa 1998, 4, 739-744.
- [3] Braszczyńska K.N., Bochenek A., Contribution of the silicon carbide particles to the formation of the structure of magnesium cast composites, La Revue de Metallurgie - CIT/Science et Génie des Matériaux 2000, 12, 1455-1462.
- [4] Braszczyńska K.N., Relation between the microstructure and cracking process of Al-SiC<sub>p</sub> composites, La Revue de Metallurgie - CIT/Science et Génie des Matériaux 2000, 8, 46.
- [5] Jae-Chul Lee, Jae-P. Ahn, Z. Shi, J.H. Shim, H-I. Lee, Methodology to design the interfaces in SiC/Al composites, Met. and Mat. Trans. A 2001, 32A, June, 1541-1550.
- [6] Zyska A., Braszczyńska K.N., Wpływ warstwy SiO<sub>2</sub> pokrywającej cząstki SiC na strukturę kompozytów AlMg5-SiC, Krzepnięcie Metali i Stopów, PAN 2000, 42, 181-190.

Recenzent  
Jerzy Sobczak