



**Anita Olszówka-Myłska\*, Roman Przeliorz, Agnieszka Botor-Probierz, Marta Sikora**

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, ul. Krasińskiego 4, 40-019 Katowice, Poland

\* Corresponding author. E-mail: anita.olszowka-myłska@polsl.pl

Otrzymano (Received) 06.02.2008

## INFILTRACJA PRÓŻNIOWA WŁÓKIEN WĘGLOWYCH MAGNEZEM ORAZ STOPEM AZ91

Przeprowadzono próby infiltracji włókien węglowych czystym magnezem i stopem AZ91 w próżni, w temperaturze 650°C. Wykazano, że w obu wariantach występuje samorzutne zwilżanie włókien metalem, ale tworzą się dwa różne typy połączenia. W przypadku czystego metalu jest to połączenie mechaniczne, a w przypadku stopu AZ91 połączenie chemiczne, związane z wytworzeniem  $Al_4C_3$ . Przeprowadzona komplementarna analiza termiczna DSC mieszanin włókien z czystym magnezem i AZ91 wykazała obecność efektów cieplnych, potwierdzających istotną funkcję Al w tworzeniu połączenia.

Słowa kluczowe: kompozyty, włókna węglowe, magnez, powierzchnia rozdziału

### VACUUM INFILTRATION OF CARBON FIBRES BY MAGNESIUM AND AZ91 ALLOY

Carbon fibres (Torayca FT300B) were infiltrated by pure magnesium and AZ91 magnesium alloy in vacuum, at 650°C during 20 minutes and then cooled under pressure. Cross sections of polished samples prepared with contact of water and cross sections of fractured samples were observed by SEM. Full infiltration of fibres occurred for both matrixes. The main difference between analyzed systems fibre-metal was observed on the SEM images. On the cross section of C-Mg sample fibres were closely surrounded with matrix but their pulling-off was observed on the fracture. The bonding for this system can be characterizes as a mechanical type. For the C-AZ91 system some pores and irregular phases were observed in the interface of the samples polished in water containing conditions. Additionally complete destruction of the sample after a few month long seasoning in the air took place. In the fracture, just after cracking, good bonding between components and fibres fragmentation were observed. The carbide  $Al_4C_3$  was formed during consolidation, which is hygroscopic and in contact with water the destruction of structure is inevitable. Investigations of thermal effects for both systems fibre-metal were done using the high-temperature SETARAM calorimeter. The influence of Al on the character of cooling and heating curves of carbon fibres- metal mixture was stated.

Keywords: composites, carbon fibres, magnesium, interface

## WSTĘP

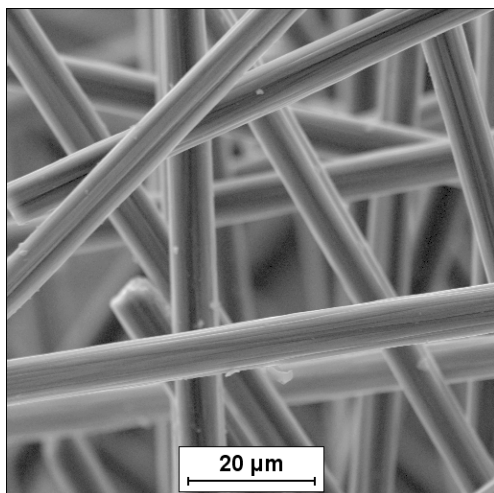
Uzyskanie odpowiedniego połączenia pomiędzy komponentami w kompozytach jest podstawą sukcesu technologicznego. W przypadku kompozytów włóknistych *ex situ*, w których włókna z założenia mają małą średnicę, niezbędne jest zastosowanie procesów ciekło-fazowych i wystąpienie infiltracji. Dla osnowy metalowej zagadnienie jest złożone, gdyż procesy odbywają się w wysokiej temperaturze - na powierzchni metalu tworzą się warstwy tlenków, chłodzeniu towarzyszy znaczny skurcz metalu itp. Wyniki modelowych badań zwilżalności w układzie płaska pastylka-kropla metalu są dla konkretnych rozwiązań technologicznych niewystarczające, a dodatkowo są często niejednoznaczne [1, 2]. Niezbędne zatem jest przeprowadzenie oceny możliwości infiltracji i oddziaływania pomiędzy

komponentami zarówno dla poszczególnych aplikacji włókien i stopów, jak i metod ich konsolidacji.

Przedmiotem pracy są układy włókna węglowe-magnez, dla których analizowano możliwość infiltracji w próżni i wpływ dodatku aluminium, charakterystycznego dla niektórych komercyjnych stopów magnezu i typ połączenia.

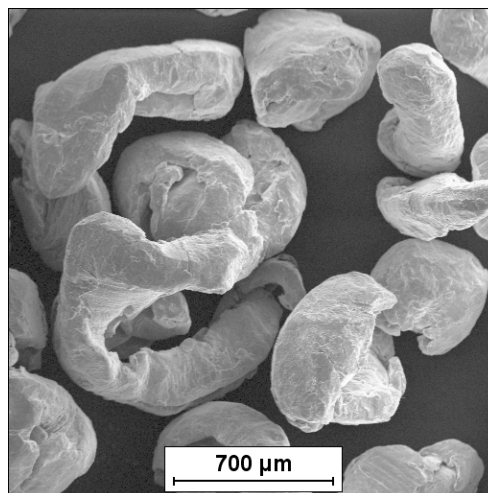
## EKSPERYMENT

Komponenty użyte do badań stanowiły włókna węglowe Torayca FT300B (rys. 1) oraz dwa typy osnowy - granule magnezowe Corning CA 20 mesh (rys. 2) i wióry stopu AZ91 (9% Al).



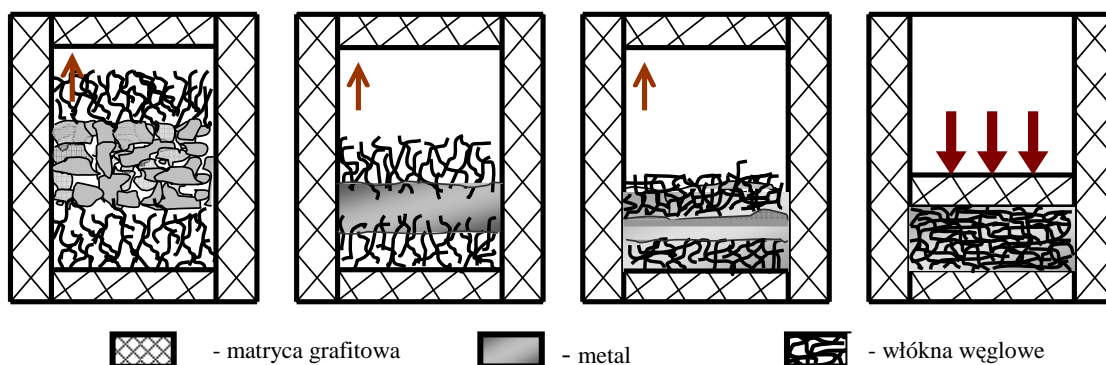
Rys. 1. Konfiguracja warstwy włókien węglowych poddanych infiltracji metalem

Fig. 1. Configuration of carbon fibres infiltrated by metal



Rys. 2. Granule magnezu użyte w eksperymencie

Fig. 2. Granules of magnesium used in experiment



Rys. 3. Schemat procesu infiltracji włókien węglowych ciekłym magnezem w próżni

Fig. 3. Scheme of carbon fibres infiltration by magnesium, in vacuum

Nasycanie prowadzono w próżni, w temperaturze 650°C, w grafitowych matrycach ogrzewanych indukcyjnie, w czasie 20 min. Następnie zastosowano chłodzenie pod obciążeniem. Schemat procesu przedstawiono na rysunku 3. Temperaturę mierzono termoparą Ni-NiCr umieszczoną w matrycy.

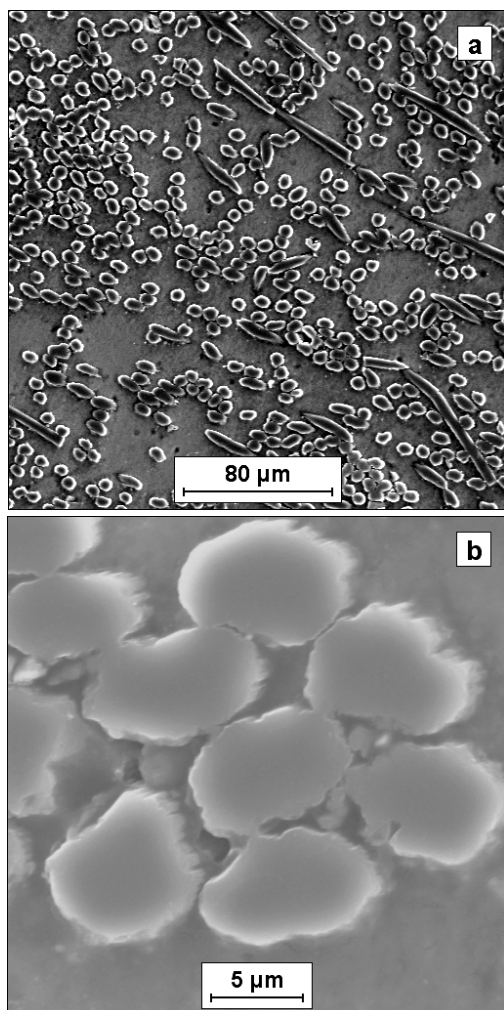
Otrzymano zwarte, jednorodne próbki w kształcie walca o średnicy 20 mm. Wykonano z nich przełomy oraz zglądy równoległe do osi prasowania, zgodnie z procedurą przewidzianą dla stopów magnezu w środowisku zawierającym wodę. Bezpośrednio po przygotowaniu preparatów przeprowadzono obserwacje metodą elektronowej mikroskopii skaningowej, przy użyciu FE-SEM Hitachi S4200. Ponadto, po kilkumiesięcznym sezonowaniu w powietrzu, dokonano oględzin próbek.

Przeprowadzono analizę termiczną metodą kalorymetrii różnicowej DSC mieszanin włókien i proszków metali, w proporcji masowej 1:5. Badania wykonano na kalorymetrze wysokotemperaturowym firmy SETARAM. Próbki o masie 60 mg umieszczono w tygielkach ceramicznych. Substancją wzorcową był proszek  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a pomiary wykonano w argonie o czystości 50N, w zakresie temperatury 20÷720°C, przy szybkości nagrze-

wania 10°C/min. Kalibrację przeprowadzono na próbkach wzorcowych o znanej temperaturze i entalpii przemiany, zgodnie ze standardem NIST (National Institute for Standards and Technology).

## WYNIKI I ICH ANALIZA

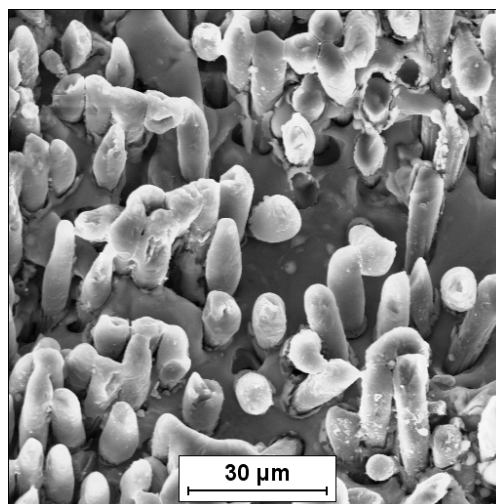
Obserwacje mikroskopowe zglądów próbek Mg-C<sub>f</sub> (rys. 4) wykazały dobre wypełnienie przestrzeni między włóknami i brak porów w osnowie, a także bardzo dobre przyleganie osnowy do powierzchni włókien, którą charakteryzują regularne mikrobruzdy. Taki stan świadczy o prawidłowej infiltracji i zwilżeniu węgla magnezem. Natomiast na przełomach (rys. 5) widoczne jest wyciąganie włókien z osnowy i brak cech przełomu plastycznego samej osnowy. Równocześnie występują bardzo drobne, sferoidalne cząstki zarówno na powierzchni włókien, jak i w samej osnowie. Z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że są to tlenki magnezu. Mikroanaliza rentgenowska tych cząstek ze względu na ich rozmiar nie jest możliwa, a jednoznaczna identyfikacja fazowa wymaga badań metodą dyfrakcji elektronów.



Rys. 4. Obrazy SEM próbki Mg-C<sub>f</sub> po nasycaniu  
Fig. 4. SEM images of Mg-C<sub>f</sub> sample after infiltration

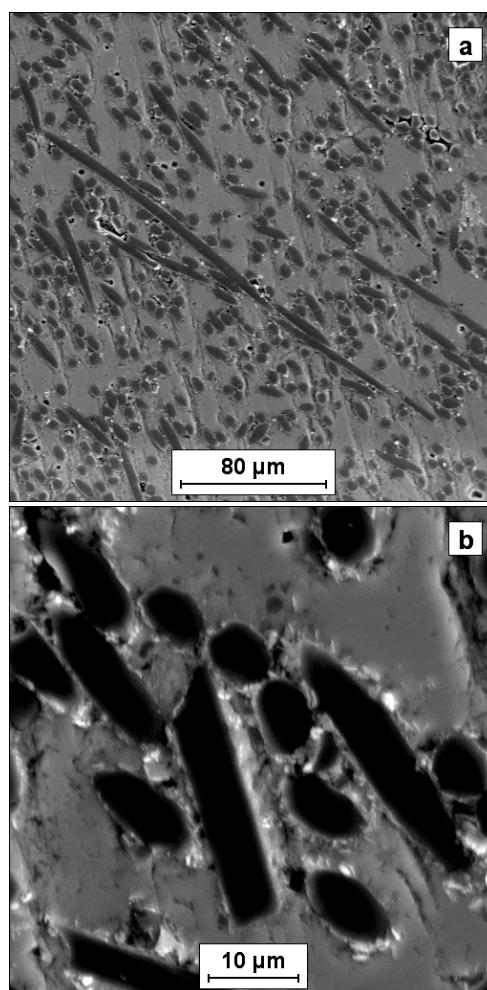
Uzyskane wyniki obserwacji (SEM) wskazują, że w zastosowanych warunkach następuje sferoidyzacja tlenków występujących na powierzchni metalu w stanie wyjściowym i możliwe jest bezpośrednie zwilżanie. Obecność tlenków na granicy rozdziału może być także efektem oddziaływania magnezu ze śladowym tlenem w włóknach, na co wskazują informacje literaturowe [3]. Jednak otrzymane połączenie Mg-C<sub>f</sub> ma cechy połączenia mechanicznego, według kryteriów Chawli [4], o czym świadczą cechy przełomu.

Obserwacje mikroskopowe zglądów próbek AZ91-C<sub>f</sub> (rys. 6a), wykonanych zgodnie z takimi samymi procedurami jak poprzednie, wykazały dobre wypełnienie przestrzeni między włóknami, obecność nielicznych porów w osnowie oraz mikrowypukłości. Przy większym powiększeniu (rys. 6b) wokół włókien widoczne są cząstki nowych faz, częściowo wystających z płaszczyzny zglądu, oraz mikropory. Jest to stan wskazujący na obecność składnika hydrofilowego [5]. Na przełomie tej próbki (rys. 7) obserwuje się fragmentację włókien w płaszczyźnie przełomu (pod różnym kątem do osi włókien), co świadczy o bardzo dobrym ich połączeniu z osnową.

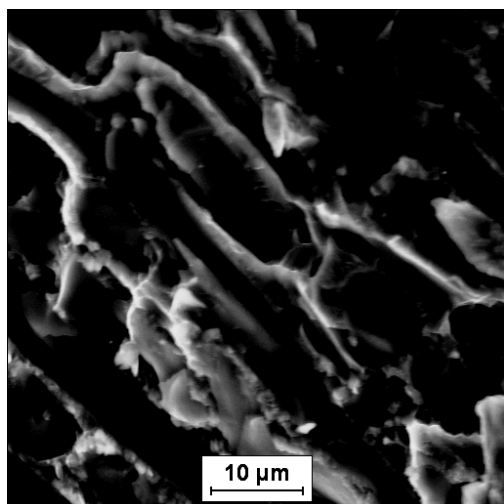


Rys. 5. Obraz SEM przełomu próbki Mg-C<sub>f</sub> po nasycaniu  
Fig. 5. SEM image of fracture of Mg-C<sub>f</sub> sample after infiltration

Oględziny próbek po sezonowaniu nie wykazały zmian makroskopowych w przypadku kompozytu Mg-C<sub>f</sub>, natomiast stwierdzono kompletną destrukcję próbek AZ91-C<sub>f</sub>, które uległy sproszkowaniu. Taki stan potwierdza obecność fazy Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> i jest zgodny z danymi literaturowymi [6, 7].



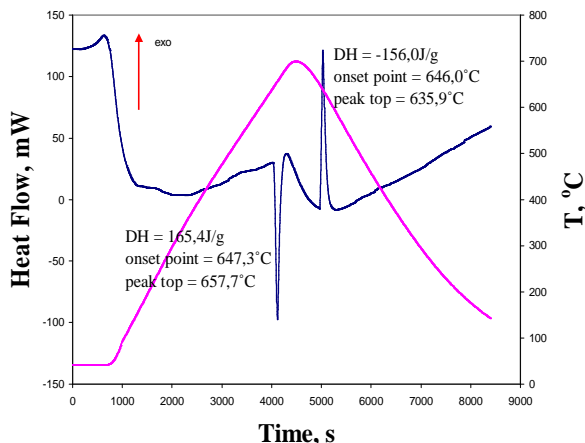
Rys. 6. Obrazy SEM próbki AZ91-C<sub>f</sub> po nasycaniu  
Fig. 6. SEM images of AZ91-C<sub>f</sub> sample after infiltration



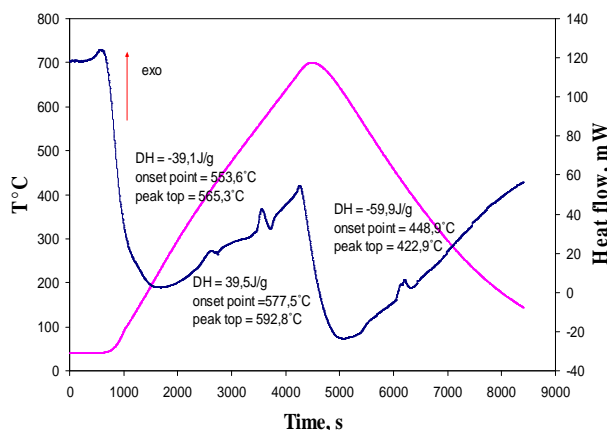
Rys. 7. Obraz SEM przełomu próbki AZ91-C<sub>f</sub> po nasyceniu  
Fig. 7. SEM image of fracture of AZ91-C<sub>f</sub> sample after infiltration

Analiza metodą DSC próbki Mg-C<sub>f</sub> podczas nagrzewania z szybkością 10°C/min wykazała występowanie jednego efektu endotermicznego (rys. 8) w temperaturze 647°C. Jest to efekt odpowiadający topnieniu magnezu. Podczas chłodzenia wystąpił efekt egzotermiczny, w temperaturze 646°C, co odpowiada krzepnięciu układu. Świadczy to o braku oddziaływania metal-węgiel.

Na krzywej DSC dla kompozytu AZ91-C (rys. 9) podczas nagrzewania występują dwa efekty egzotermiczne - słaby w temperaturze ok. 400°C, silniejszy w temperaturze ok. 553°C. Bezpośrednio po nim występuje, związany z topnieniem stopu, efekt endotermiczny o maksimum w temp. 577°C. Podczas chłodzenia występują dwa kolejno zachodzące po sobie efekty egzotermiczne. Obecność dodatkowego efektu cieplnego dla układu ze stopem AZ91 wskazuje na zachodzące w próbce dodatkowe procesy, wynikające z oddziaływania na granicy stop AZ91-włókna węglowe i utworzenia nowej fazy, co jest zgodne z wynikami badań strukturalnych.



Rys. 8. Krzywa DSC dla mieszaniny Mg-C<sub>f</sub>  
Fig. 8. DSC curve of Mg-C<sub>f</sub> mixture



Rys. 9. Krzywa DSC dla mieszaniny AZ91-C<sub>f</sub>  
Fig. 9. DSC curve of AZ91-C<sub>f</sub> mixture

## WNIOSKI

1. Opisany eksperyment wykazał występowanie w próżni samoistnej infiltracji i zwilżalność włókien węglowych już w temperaturze 650°C, zarówno czystym magnezem, jak i stopem AZ91. Określenie precyzyjnych parametrów na potrzeby technologiczne wymaga jednak rozszerzenia warunków eksperymentu.
2. W badanych kompozytach ukształtowały się dwa typy połączeń zbrojenia z osnową: połączenie mechaniczne w układzie Mg-C<sub>f</sub> oraz połączenie chemiczne w układzie AZ91-C<sub>f</sub>.
3. Połączenie AZ91-C<sub>f</sub> jest wytrzymałe, o czym świadczy fragmentacja włókien podczas dekohezji, ale obecność Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> dyskwalifikuje kompozyt w środowiskach zawierających wodę (parę wodną), w tym w powietrzu.
4. Pomiary metodą DSC efektów cieplnych, zachodzących w mieszaninach włókien z proszkiem osnowy podczas nagrzewania i chłodzenia, potwierdziły brak znaczącego oddziaływania na granicy rozdziału włókno węglowe-czysty Mg. W przypadku zastosowania stopu AZ91 wykazano wpływ obecności Al na przebieg krzywych DSC, co wskazuje na celowość zastosowania tej metody w projektowaniu kompozytów z chemicznym połączeniem komponentów.

## Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu nr 4689/B/T02/2007/33 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

## LITERATURA

- [1] Sobczak N., Singh M., Asthana R., High-temperature wettability measurement in metal/ceramic systems - Some methodological issues, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2005, 9, 161-166.

- [2] Eustathopoulos N., Progress in understanding and modelling reactive wetting of metals on ceramics, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2005, 9, 152-160.
- [3] Russell-Stevens M., Todd R., Papakyriacou M., The effect of thermal cycling on the properties of carbon fibre reinforced magnesium composite, *Materials Science and Engineering A* 2005, 397, 249-256.
- [4] Chawla K.K., *Composite Materials Science and Engineering*, Springer-Verlag 1987.
- [5] Olszówka-Myalska A., Struktura połączenia pomiędzy osnową aluminiową i cząstkami wzmacniającymi, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej* 2004, z. 70,
- [6] Dorner-Reisel I., Nishida Y., Klemm V., Nestler K., Marx G., Müller E., Investigation of interfacial interaction between uncoated and coated carbon fibres and the magnesium alloy AZ91, *Anal. Bioanal. Chemistry* 2002, 374, 635-638.
- [7] Bouix J., Berthet M.P., Bosselet F., Favre R., Peronnet M., Rapaud O., Viala J.C., Vincent C., Vincent H., Physico-chemistry of interfaces in inorganic-matrix composites, *Composite Science and Technology* 2001, 61, 355-362.