

Kompozyty 8: 3 (2008) 306-311



#### Andrzej Zyska\*, Zbigniew Konopka, Małgorzata Łągiewka, Maciej Nadolski

Politechnika Częstochowska, Katedra Odlewnictwa, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, Poland \* Corresponding author. E-mail: zyska@mim.pcz.czest.pl

Otrzymano (Received) 12.03.2008

# WPŁYW WARSTWY NI POKRYWAJĄCEJ WŁÓKNA WĘGLOWE NA STRUKTURĘ KOMPOZYTÓW AlSi13Cu2-WW<sub>Ni</sub> ODLEWANYCH CIŚNIENIOWO

Przedstawiono wyniki ilościowych badań metalograficznych rozmieszczenia włókien węglowych w kompozytach na osnowie stopu AlSi13Cu2. Na zbrojenie kompozytów zastosowano włókna pokryte warstwą niklu (0,25 µm) HTA 5M81 firmy TENAX o średnicy 7,5 µm i długości 5 mm. Badaniom poddano odlewy kompozytowe o udziale objętościowym fazy zbrojącej 5, 10 i 15%. Kompozyty wytwarzano metodą mieszania mechanicznego, a następnie odlewano na maszynie ciśnieniowej zimnokomorowej, poziomej DMKh160. Oceny rozmieszczenia fazy umacniającej w osnowie siluminu dokonano w oparciu o wskaźnik niejednorodości struktury (*v*). Wskaźnik ten kształtował się na poziomie 0,12+0,22, co dla materiałów heterofazowych stanowi niską wartość i oznacza stosunkowo równomierne rozmieszczenie w objętości osnowy. Ujawniono także tendencję, że jednorodność strukturalna wzrasta proporcjonalnie do udziału objętościowego włókien. Stwierdzono, że preparacja powierzchni włókien warstwą Ni polepsza ich zwilżanie i ułatwia proces mieszcanią co w efekcie zapewnia otrzymanie kompozytu o strukturze izotropowej z wyraźnie odizolowaną i równomiernie rozmieszczoną fazą zbrojącą. W dalszej części wykonano badania mikrostrukturalne w obszarach międzyfazowych włókno-osnowa, które wykazały, że w warunkach wytwarzania kompozytów następuje całkowite rozpuszczenie warstwy Ni i pojawienie się faz typu Al<sub>3</sub>Ni (z domieszką Fe i Cu). Fazy te występują w postaci niezależnych wydzieleń zarówno w całej objętości osnowy, jak również lokalnie wokół włókien węglowych. Odsłonięte powierzchnie włókien nie podlegają jednak degradacji ze względu na krótki czas kontaktu z ciekłym stopem AlSi i niską temperaturę procesu.

Słowa kluczowe: kompozyty metalowe, włókna węglowe (WW), pokrycia, odlewanie ciśnieniowe, mikrostruktura

## THE INFLUENCE OF NI LAYER COVERING CARBON FIBRE ON THE STRUCTURE OF PRESSURE DIE CAST AISi13Cu2/CF<sub>Ni</sub> COMPOSITES

The results of quantitative metallographic examinations concerning the arrangement of carbon fibre in AlSi13Cu2 alloy matrix composites have been presented. The HTA 5M81 carbon fibre of diameter equal to 7.5 µm and 5 mm length, covered with nickel layer (0.25 µm), produced by TENAX Company, have been used as the reinforcement. Composite castings containing 5, 10, or 15% by volume of the reinforcing phase have been examined. Composites have been produced by mechanical mixing and subsequent pressure die casting in the DMKh160 horizontal cold chamber machine. The assessment of the reinforcing phase arrangement within the silumin matrix has been done according to the structure non-uniformity index (v). This index has been at the level of 0.12+0.22, what is a low value for the heterophase materials and indicates the relatively uniform distribution within the matrix volume. There has been also revealed a tendency of the structural uniformity to increase in proportion to the fibre volume fraction. It has been found that the fibre surface preparation with the Ni layer improves its wettability and facilitates the mixing process, what results in achieving a composite of isotropic structure with clearly separated and uniformly distributed reinforcing phase. Next the microstructural examination has been performed for the fibre/matrix interfacial regions, which has shown that under the conditions of composite production the Ni layer is completely dissolved and new phases of the Al<sub>3</sub>Ni type (containing Fe and Cu) arise. These phases occur both in the form of separated precipitates within the whole matrix volume and as locally centred around the carbon fibre. However, the exposed fibre surfaces do not undergo the degradation process due to the short time of contact with the molten AlSi alloy and the relatively low temperature of the process.

Keywords: metal matrix composites (MMCs), carbon fibre (CF), coverings, pressure die casting, microstructure

#### WPROWADZENIE

Kompozyty na osnowie siluminów zbrojone włóknami węglowymi (WW) stanowią atrakcyjny materiał konstrukcyjny ze względu na: wysoką wytrzymałość właściwą, wysoki moduł sprężystości, wysoką odporność na pękanie, odporność na pełzanie w podwyższonych temperaturach, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz odporność korozyjną [1-3]. Uzyskanie jakościowo dobrego odlewu o jednorodnej strukturze i wysokich własności eksploatacyjnych stanowi jednak poważny problem technologiczny. Używane do produkcji kompozytów włókna posiadają średnicę kilku mikrometrów i występują w postaci wiązki o dużej gęstości upakowania - od kilku do kilkunastu tysięcy włókien elementarnych. Włókna węglowe w temperaturach poniżej 1100°C są praktycznie niezwilżalne przez aluminium [4, 5], a przy dłuższym kontakcie reagują z ciekłym metalem, tworząc kruchy i higroskopijny węglik  $Al_4C_3$  [6, 7], co w konsekwencji może prowadzić do znacznego osłabienia bądź niszczenia kompozytu. Powyższe uwarunkowania powoduje segregacja włókien w zawiesinie kompozytowej i w następstwie niejednorodność strukturalna odlewu. W celu poprawienia warunków zwilżania i zabezpieczenia włókien węglowych wykonuje się różnego typu preparacje powierzchni zbrojenia, w wyniku których wytwarzane są [8-10]: pokrycia technologiczne (np. z Ni, Cu), pokrycia barierowe (np. SiC, B<sub>4</sub>C, TiC, SiO<sub>2</sub>) oraz pokrycia specjalne (np. z Na,  $Na_2B_4O_7$ ,  $B_2O_3$ ).

Pokrycia metaliczne podczas przygotowywania i mieszania zawiesiny kompozytowej ulegają jednak rozpuszczeniu, co przy zbyt długim kontakcie włókien z ciekłym metalem może spowodować destrukcję zbrojenia [11]. W wyniku rozpuszczania następuje również zmiana składu chemicznego metalowej osnowy. Osnowa kompozytu wzbogaca się w składnik stopowy, a od jego ilości uzależnione są zmiany strukturalne odlewu. Moga pojawiać się nowe fazy, które istotnie wpływają na przebieg krystalizacji stopu oraz właściwości użytkowe materiału kompozytowego [12, 13]. Kolejnym problemem technologicznym jest wysoka lepkość i bardzo mała lejność suspensji kompozytowych. Lepkość wzrasta z udziałem fazy umacniającej oraz zależy od kształtu fazy zbrojącej i zjawisk powierzchniowych na granicy metal-zbrojenie (zwilżanie, praca adhezji) [14, 15]. W kompozytach na osnowie stopu AlSi z ciętymi włóknami weglowymi współczynnik lepkości dynamicznej wzrasta dziesięciokrotnie w porównaniu z ciekłym stopem. Prawidłowe wypełnienia wnęki formy osiągane jest więc tylko w warunkach podwyższonych i wysokich ciśnień zewnętrznych, przez co ograniczony jest wybór metod odlewania. Z tego powodu szczególnie efektywnymi technikami są metody odlewania ciśnieniowego oraz prasowania w stanie ciekłym lub ciekło-stałym. W metodzie odlewania ciśnieniowego prawidłowe wypełnienie wnęki formy zależy głównie od prędkości wtrysku metalu w II fazie odlewania. Parametr ten można precyzyjnie kontrolować i ustalać przez nastawę prędkości tłoka w II fazie i przekrój wlewu doprowadzającego, a ściślej mówiąc przez grubość szczeliny wlewowej, ponieważ szerokość tej szczeliny zależy od grubości ścianki odlewu i stanowi z reguły 75% tej grubości. Czas wypełniania formy (wtrysku) zależy od czasu krzepniecia odlewu (sprowadzonej grubości ścianki) i powinien być jednakowy dla odlewów o różnej objętości wykonywanych w formie wielownękowej w jednym wtrysku. Jest oczywiste, że im cieńsza ścianka odlewu, tym większa prędkość wtrysku i dla większości odlewów ciśnieniowych wypełnianie wnęki formy ma charakter burzliwy.

Celem prezentowanej pracy była ocena rozmieszczenia ciętych włókien węglowych w kompozycie na osnowie stopu AlSi13Cu2 oraz zbadanie chemicznego oddziaływania ciekłego stopu AlSi na technologiczne pokrycie Ni w warunkach mieszania mechanicznego i burzliwego przepływu podczas wypełniania wnęki formy ciśnieniowej.

#### METODYKA WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW

Badania wykonano na kompozycie z osnową stopu AlSi13Cu2 o znormalizowanym składzie: Si =  $= 11,0 \div 12,5\%$ , Cu  $= 1,75 \div 2,50$ , Fe  $= 0,7 \div 1,0$  z dopuszczalnymi zanieczyszczeniami Zn = 0,8÷1,0, Mn = 0,5, Mg = 0,2. Jako zbrojenie kompozytów zastosowano włókna węglowe z pokryciem niklu (0,25 µm) HTA 5M81 firmy TENAX o średnicy 7,5 µm i długości 5 mm. Na bazie powyższych składników wytwarzano kompozyty o udziale objętościowym włókien węglowych 5, 10 i 15%. Suspensję kompozytową przygotowywano metodą mieszania ciekłego stopu osnowy z zadanym udziałem objętościowym włókien weglowych. Mieszanie wykonano przy następujących parametrach: czas mieszania 300 s i prędkość kątowa mieszania mieszadła śmigłowego 10 s<sup>-1</sup>. Przygotowane suspensje odlewano do formy wielownękowej zainstalowanej na maszynie ciśnieniowej zimnokomorowej, poziomej DMKh160. W formie tej odlewane są próbki do badań własności mechanicznych oraz próba do badania wypełniania wnęki formy (lejności). W połówce wypełniającej formy znajduje się niedzielony układ wlewowy. Wlewy doprowadzające mają kształt prostokątny i zostały tak zaprojektowane, aby można było regulować grubość szczeliny wlewowej w zakresie od 0 do 4 mm. Kompozyty odlewano przy następujących parametrach:

- sumaryczna objętość odlewów (4 próby wytrzymałościowe, 4 próby udarnościowe i próba lejności) wraz z przelewami i układem wlewowym wynosi  $V_0 = 125 \text{ cm}^3$ ,
- średnica tłoka prasującego  $d_k = 40$  mm,
- prędkość tłoka w I fazie  $v_{k1} = 0.3$  m/s,
- stopień wypełnienia komory prasowania wynosi 60%, co daje drogę tłoka w czasie wypełniania h<sub>g</sub> = 6 cm,
- siła zwarcia maszyny  $N_z = 1,6$  MN,
- suma przekrojów wlewów doprowadzających na próbkach wytrzymałościowych i udarności wynosi  $f_w(R_m, U) = 8$  szt.x5mmx1,5mm = 60 mm<sup>2</sup>. Przyjęto stosunkowo grube wlewy ze względu na wysoką lepkość kompozytów,
- prędkość tłoka w II fazie 3 m/s, co odpowiada prędkości wtrysku 60 m/s.

Powyższe parametry zostały ustalone w ramach badań optymalizacyjnych przedstawionych w pracy [16]. Następnie, próbki kompozytów poddano ilościowym badaniom metalograficznym oraz badaniom mikrostrukturalnym przy użyciu elektronowego mikroskopu transmisyjnego (TEM) firmy PHILIPS CM20 TWIN wyposażonego w analizator EDS firmy EDAX typu PHOENIX.

## OCENA ROZMIESZCZENIA WŁÓKIEN WĘGLOWYCH W OSNOWIE KOMPOZYTU

Badania metalograficzne wykonano przy pomocy komputerowego analizatora obrazu firmy Joyce-Loebl sprzężonego z mikroskopem świetlnym EPIPHOT firmy NIKON. Ilościową ocenę rozmieszczenia WW przeprowadzono na zgładach nietrawionych przy powiększeniu optycznym 200x. Dla każdej z próbek wykonywano pomiary na 450 elementarnych polach pomiarowych ułożonych wzdłuż trzech linii (150 pól w jednej linii). Schemat metody pomiarowej przedstawiono na rysunku 1. Przyjęta metodyka pozwala na wykrycie pasmowości w ułożeniu włókien na przekroju próbki.



Rys. 1. Schemat metody zliczania włókien na polach pomiarowych

Fig. 1. A scheme of the method of fibre counting within the measuring field

Powierzchnia pola jednostkowego wynosiła 9694  $\mu$ m<sup>2</sup>. Zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 1, całkowite pole pomiarowe dla każdej próbki stanowiło prostokąt o powierzchni 4 362 300  $\mu$ m<sup>2</sup> i wymiarach: długość 14 767,4  $\mu$ m i wysokość 259,4  $\mu$ m. Za pomocą firmowego oprogramowania dokonywano zliczeń ilości włókien węglowych na jednostkowym polu pomiarowym -  $N_A$ . Parametr ten wykorzystano do oceny rozmieszczenia włókien węglowych za pomocą wskaźnika niejednorodności struktury  $\nu$ , który określony jest zależnością

$$\nu = \frac{S(N_A)}{\overline{N}_A} \tag{1}$$

gdzie:  $N_A$  - liczba włókien (N) na jednostkowej powierzchni pomiarowej (A);  $\overline{S}(N_A)$  - odchylenie standardowe liczby włókien ( $N_A$ );  $\overline{N}_A$  - średnia liczba włókien.

Dla struktur jednorodnych wskaźnik  $\nu$  przyjmuje wartość 0, natomiast dla struktur niejednorodnych  $\nu > 0$ . Wraz ze wzrostem jego wartości zwiększa się niejednorodność rozmieszczenia analizowanej fazy. Typowe struktury kompozytów o udziałach objętościowych włókien węglowych 5, 10 i 15% przedstawiono na rysunkach 2a-c. Natomiast wyniki badań metalograficznych pokazano na rysunku 3. W celach porównawczych na rysunku 3 przedstawiono również wskaźnik niejednorodności struktury odlewów kompozytowych zbrojonych włóknami węglowymi bez pokrycia niklowego (Fortafil 143). W strukturze takich kompozytów występują liczne wady w postaci: lokalnej segregacji włókien, aglomeratów, pęknięć międzykrystalicznych, nieciągłości typu pęcherz gazowy-zbrojenie, zażużleń itp. Przykładową strukturę kompozytu na osnowie stopu AK132 zbrojonego włóknem Fortafil zaprezentowano na rysunku 2d.



Rys. 2. Struktura kompozytu na osnowie stopu AlSi13Cu2 zbrojonego 5% WW<sub>Ni</sub> (a), 10% WW<sub>Ni</sub> (b), 15% WW<sub>Ni</sub> (c), 10% WW bez warstwy Ni - włókna Fortafil 143 (d)

Fig. 2. Structure of AlSi13Cu2 alloy matrix composites containing 5% CF<sub>Ni</sub> (a), 10% CF<sub>Ni</sub> (b), 15% CF<sub>Ni</sub> (c), 15% CF without Ni layer -Fortafil 143 fibre (d)



Rys. 3. Zmiana wskaźnika v w zależności od rodzaju i udziału objętościowego włókien węglowych

10

Udział objętościowy włókien, %

12.5

15

17.5

7.5

2.5

5

Fig. 3. Change of the v index versus the type and the volume fraction of carbon fibre

Obserwacje struktury (rys. 2a-c) wytworzonych kompozytów wykazały stosunkowo jednorodne rozmieszczenie włókien węglowych w objętości stopu osnowy. Z badań metalograficznych (rys. 3) wynika, że wskaźnik  $\nu$  kształtuje się na poziomie 0,12÷0,22, co dla materiałów heterofazowych stanowi niską wartość i oznacza stosunkowo jednorodną strukturę. Ponadto badania te ujawniają, że równomierność rozmieszczenia włókien wzrasta proporcjonalnie do ich udziału objętościowego. Porównując wyniki pomiarów i obliczeń wskaźników struktury kompozytów zbrojonych włóknem Fortafil i Tenax, można stwierdzić, że warstwa Ni wykazuje bardzo korzystne oddziaływanie na jednorodność strukturalną kompozytów. Efekt ten jest widoczny w całym analizowanym zakresie zmian udziału objętościowego włókien, ale najsilniej zaznacza się w przedziale objętościowym włókien 5% fazy zbrojącej. Można wnioskować, że preparacja powierzchni włókien polepsza ich zwilżanie i ułatwia proces mieszania. Stosowanie włókien węglowych z pokryciem niklu zapewnia więc otrzymanie kompozytu o strukturze izotropowej z wyraźnie odizolowaną i równomiernie rozmieszczoną fazą zbrojącą. Wysoka wartość wskaźnika v oznacza natomiast występowanie włókien w pakietach, co prawdopodobnie wynika z silnego wpływu sił napięcia międzyfazowego w przestrzeniach międzywłóknowych i słabego ich zwilżania.

## BADANIA MIKROSTRUKTURALNE OBSZARÓW MIĘDZYFAZOWYCH WŁÓKNO-OSNOWA

W fazie ciekłej aluminium z niklem tworzy roztwór o nieograniczonej rozpuszczalności, natomiast w stanie stałym przy niskiej zawartości Ni powstaje związek międzymetaliczny Al<sub>3</sub>Ni. Na etapie wytwarzania odlewu kompozytowego warstwa niklu pokrywająca włókno ulega stopniowemu rozpuszczeniu. Proces ten jest szczególnie intensywny podczas mieszania zawiesiny kompozytowej oraz wtrysku do formy ciśnieniowej. W celu określenia efektów chemicznego oddziaływania na granicach międzyfazowych osnowa-włókno węglowe przeprowadzono badania mikrostrukturalne kompozytów. Oceniano stan powierzchni włókien węglowych, obecność warstwy Ni lub fazy Al<sub>3</sub>Ni, węglika Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> oraz innych wtrąceń niemetalicznych. Wyniki badań mikrostrukturalnych kompozytu AlSi13Cu2-10% WW<sub>Ni</sub> przedstawiono na rysunku 4.

Z przeprowadzonych obserwacji i analiz mikrostrukturalnych wynika, że w warunkach wytwarzania i odlewania suspensji kompozytowych następuje całkowite rozpuszczenie warstwy Ni i utworzenie fazy typu Al<sub>3</sub>Ni (z domieszką Fe i Cu). Fazy te występują zarówno w postaci niezależnych wydzieleń w całej objętości osnowy, jak również lokalnie wokół włókien węglowych. Badania nie ujawniły szkodliwego oddziaływania między włóknami węglowymi pozbawionymi warstwy Ni a ciekłym stopem AlSi. Granice międzyfazowe są spójne i pozbawione nieciągłości, co wskazuje na silną adhezję składników kompozytu. Odsłonięte powierzchnie włókien węglowych nie uległy degradacji i nie stwierdzono występowania kruchego węglika  $Al_4C_3$ . Podstawowe składniki strukturalne osnowy kompozytów to: podwójna eutektyka α(Al)+Si, eutektyka potrójnej α(Al)+Si+Al<sub>2</sub>Cu oraz fazy: żelazowa AlFeSi i międzymetaliczna Al<sub>3</sub>Ni.

#### WNIOSKI I STWIERDZENIA KOŃCOWE

- Warstwa niklu pokrywająca powierzchnie włókien węglowych zapewnia dobre ich zwilżanie przez ciekły stop AlSi i w efekcie umożliwia wytwarzanie jednorodnych suspensji kompozytowych metodą mieszania mechanicznego.
- Technologia odlewania ciśnieniowego pozwala wyeliminować trudności związane z dużą lepkością i małą lejnością suspensji, zapobiega segregacji włókien i gwarantuje otrzymanie odlewów kompozytowych o dużej dokładności wymiarowo--kształtowej.
- W kompozytach AlSi13Cu2-WW<sub>Ni</sub> wytwarzanych metodą mieszania mechanicznego i odlewanych ciśnieniowo jednorodność rozmieszczenia włókien węglowych wzrasta proporcjonalnie do ich udziału objętościowego.
- 4. Warstwa Ni w warunkach wytwarzania i odlewania suspensji ulega całkowitemu rozpuszczeniu, co prowadzi do utworzenia znacznych ilości fazy międzymetalicznej Al3Ni. Odsłonięte powierzchnie włókien węglowych nie podlegają jednak degradacji ze względu na krótki czas kontaktu z ciekłym stopem AlSi i niską temperaturę procesu.



Rys. 4. Mikrostruktura i rozkład powierzchniowy pierwiastków w kompozycie AK132-10% WW<sub>Ni</sub>

Fig. 4. AlSi13Cu2-10%CF<sub>Ni</sub> composite: microstructure and the area distribution of elements

### LITERATURA

- Akbulut H., Durman M., Temperature dependent strength analysis of short fiber reinforced Al-Si metal matrix composites, Materials Science and Engineering 1999, A262, 214--226.
- [2] Liu Y.-F., Tanaka Y., Masuda C., In situ detection of fiber break and analysis of its effect on stress transfer during tensile tests of a metal matrix composite Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (Incorporating Composites and Composites Manufacturing) 1999, 30, 1243-1249.
- [3] Akbulut H., Durman M., Yilmaz F., Dry wear and friction properties of  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> short fiber reinforced Al-Si (LM 13) alloy metal matrix composites, Wear 1998, 215, 170-179.
- [4] Landry K., Characteristic contact angles in the aluminium/vitreous carbon system, Scripta Materialia 1996, 34, 841-846.

- [5] Hashim J., Looney L., Hashmi M.S.J., The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy, J. Mater. Proc. Technology 2001, 119, 324-328.
- [6] Wielage B., Dorner A., Corrosion studies on aluminium reinforced with uncoated and coated carbon fibres, Composites Sci. Techn. 1999, 59, 1239-1245.
- [7] Rams J., Ureña A., Escalera M.D., Sánchez M., Electroless nickel coated short carbon fibres in aluminium matrix composites, Composites A 2007, 38, 566-575.
- [8] Wan Y.Z., Wang Y.L., Luo H.L., Dong X.H., Cheng G.X., Effects of fiber volume fraction, hot pressing parameters and alloying elements on tensile strength of carbon fiber reinforced copper matrix composite prepared by continuous three-step electrodeposition, Materials Science and Engineering 2000, A288, 26.

- [9] Zarański Z., Łosik I., Bojar Z., Badania właściwości włókien węglowych po modyfikacji ich powierzchni, Kompozyty (Composites) 2002, 5, 318.
- [10] Ziencik H., Gabrylewski M., Prace nad technologią otrzymywania kompozytów aluminium-włókna węglowe, Inżynieria Materiałowa 1985, 6, 136.
- [11] Legzdins C.F., Samarasekera I.V., Meech J.A., MMCX-An expert system for metal matrix composite selection and design, Can. Metall. 1997, 36, 177-202.
- [12] Huang Y.D., Hort N., Dieringa H., Microstructural investigations of interfaces in short fiber reinforced AlSi12CuMgNi composites, Acta Materialia 2005, 53, 3913-3923.
- [13] Huang Y.D., Hort N., Dieringa H., Kainer K.U., Analysis of instantaneous thermal expansion coefficient curve during thermal cycling in short fiber reinforced AlSi12CuMgNi composites, Composites Science and Technology 2005, 65, 137-147.
- [14] Campbell J., Review of Fluidity Concepts in Casting, Cast Metals 1994, 7, 227-237.
- [15] Doutre D., Foundry Experience in Casting Aluminium Metal Matrix Composites, Trans. Amer. Found. Soc. 1993, 10, 1070-1076.
- [16] Konopka Z., Zyska A., Cisowska M., Badanie wypełniania wnęki formy ciśnieniowej suspensją kompozytową, Archiwum Odlewnictwa 2004, 4, 14, 229-236.