

Jerzy Sobczak¹, Natalia Sobczak², Paweł Darlak³

Institut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Dariusz Rudnik⁴

Institut Transportu Samochodowego, ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa

Zenon Sławiński⁵

Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

Rajiv Asthana⁶

University of Wisconsin-Stout, Menomonie, WI 54751

Pradeep K. Rohatgi⁷

University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, WI 53201

ODPORNOŚĆ NA SZOKI CIEPLNE ODLEWANYCH MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH

Odporność na szoki cieplne monolitycznych stopów Al oraz kompozytów na ich osnowie, zawierających grafit, węgiel krzemowy, cząsteczki popiołów lotnych z elektrowni węglowych oraz krótkie włókna Al_2O_3 (Saffil) określono poprzez pomiar całkowitej długości mikropęknięć w funkcji ilości cykli cieplnych (1000 do 5000 cykli) przy amplitudzie zmian temperatury wynoszącej 270 K. Podczas każdego cyklu próbki badawcze nagrzewano do temperatury $375^\circ C$, chłodzono w wodzie i stabilizowano na powietrzu. Próbkę do badań wykonano odlewaniem grawitacyjnym do kokili i metodą prasowania w stanie ciekłym (*squeeze casting*); niektóre obrabiano cieplnie (T6). We wszystkich próbkach całkowita długość pęknięć wzrastała wraz ze wzrostem ilości cykli cieplnych. Najlepszą odporność na szoki cieplne wykazały kompozyty Al+włókna krótkie Al_2O_3 i Al+popioły lotne (ALFA[®]), otrzymane metodą prasowania w stanie ciekłym. Pośród odlewów monolitycznych lepszą odporność na szoki cieplne wykazał stop Al12SiCuNiMg niż stopy Al25Si i Al20SiNi. Zaproponowano koncepcję propagacji pęknięć w stopach i kompozytach poddanych szokom cieplnym. Biorąc pod uwagę podstawowe właściwości materiałów, wykonano przybliżone obliczenia odporności na szoki cieplne, które wykazały zgodność obserwacji z eksperymentem.

THE THERMAL SHOCK RESISTANCE OF CAST COMPOSITE MATERIALS

The thermal shock resistance of monolithic Al alloys and Al-matrix composites containing graphite, silicon carbide, fly ash particulates, and short alumina (Saffil) fibers was characterized by measuring the total length of microcracks as a function of number of thermal cycles (1,000 to 5,000 cycles) of 270 K amplitude. During each cycle (Fig. 1), the test specimens were heated and stabilized in air at $375^\circ C$, water quenched, and air stabilized (Fig. 2). The test specimen were fabricated using gravity casting in permanent molds and by squeeze casting, followed by heat treatment (T6) prior to thermal cycling. In all specimens, the total crack length increased with increasing number of thermal cycles (Fig. 3). Squeeze cast Al-alumina and Al-fly ash composites (ALFA[®]) exhibited the best thermal shock resistance (Fig. 4). Among monolithic alloys, squeeze cast Al12SiCuNiMg alloy exhibited better resistance to cracking than Al25Si and Al20SiNi alloys. Conceptual schemes are proposed for crack propagation behaviors in alloys and composites under thermal cycling conditions. Approximate calculations for the thermal shock resistance of composites based on fundamental material properties are found to be consistent with the experimental observations (Fig. 5).

WSTĘP

Zniszczenie materiałów pod wpływem zmian temperatury opisano i obserwowano wśród wielu metali zbrojonych włóknami w sposób ciągły, np. C/Al, W/Cu, W/superstopy, B/Al, Al_2O_3 (FP)/Al [1-5]. Dane dotyczące odporności na szoki cieplne kompozytów zbrojonych nieciągłe są dość ograniczone [6]. Jedną z nielicznych publikacji na dany temat stanowią wyniki niemieckiej firmy KOLBENSCHMIDT AG, która we współpracy z firmą DIDER-WERKE AG zbadała odporność na szoki cieplne tłoków ze stopu KS-1275 (Al-Si12CuMgNi) zbrojonych włóknami krótkimi Al_2O_3 i

whiskersami SiC, wykonanych technologią prasowania w stanie ciekłym [7, 8]. Kompozyty wykonano infiltracją ciśnieniową stopem KS-1275 porowatych preform z Al_2O_3 i SiC (80% obj. porowatości). Cylindryczne próbki badawcze wykonane z osnowy i kompozytu poddano cyklicznym zmianom temperatury. Odporność na szoki szacowano jako sumaryczną długość wszystkich pęknięć zaobserwowanych na powierzchni próbki. Te unikalne badania pokazały, że kompozyty zbrojone włóknami krótkimi i whiskersami

¹ dr hab. inż., prof. I. Odł. ^{2,5} dr inż., ^{3,4} mgr inż., ^{6,7} prof.

posiadają znacznie wyższą odporność na propagację pęknięć niż materiał monolityczny prasowany w stanie ciekłym [7-10].

Celem niniejszej pracy były badania odporności na szoki cieplne monolitycznych stopów Al i kompozytów o osnowie Al zawierających grafit, węgiel krzemu, cząsteczki popiołów lotnych i krótkie włókna Al_2O_3 (Saffil).

SPOSÓB PRZEPROWADZENIA BADAŃ

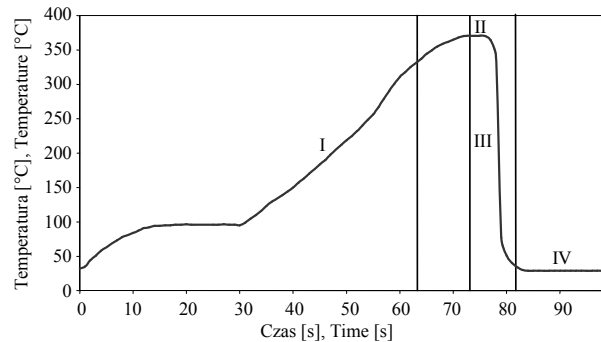
Badania wykonano za pomocą w pełni zautomatyzowanego prototypowego stanowiska badawczego (rys. 1).



Rys. 1. Stanowisko do badań odporności na szoki cieplne
Fig. 1. Set-up for thermal shock resistance tests

Wybrane próbki z materiału monolitycznego i kompozytu zamocowano do nagwintowanej, odpornej na korozję stalowej rurki z termoparą Ni-CrNi wewnątrz każdej próbki. Materiał do badań pobrano z tłoków kompozytowych wykonanych w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie. Rurki z próbkami do badań (maksymalnie 20 szt.) mocowano na ruchomym ramieniu i poddawano następującym cyklom cieplnym: nagrzewanie w piecu oporowym do osiągnięcia założonej temperatury, chłodzenie na powietrzu, zanurzenie w bieżącej wodzie (szybkie chłodzenie) i suszenie na powietrzu (rys. 2).

Temperaturę rejestrowano za pomocą komputera PC. Maksymalny rozrzut temperatur w próbkach wynosił $\pm 15^\circ C$. Każdy punkt pomiarowy stanowił średnią z pomiarów trzech próbek z tego samego materiału. Odporność na szoki cieplne określono jako całkowitą (sumaryczną) długość wszystkich mikropęknięć na dolnej powierzchni każdej próbki, mierzoną przy powiększeniach mikroskopowych (dokładność ± 0.1 mm). Pomiar długości pęknięć przeprowadzono po określonej ilości cykli cieplnych.



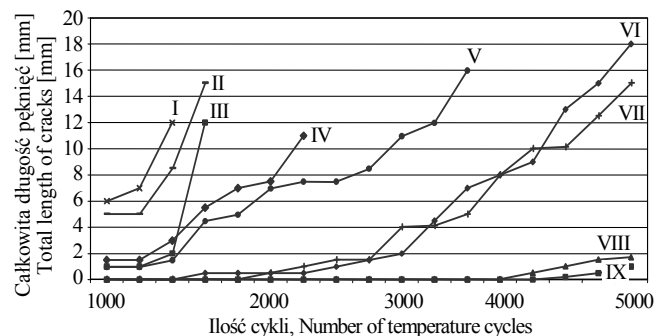
Rys. 2. Rzeczywiste (zmierzone) temperatury w cyklu podczas badań odporności na szoki cieplne: I - nagrzewanie, II - stabilizacja na powietrzu, III - chłodzenie w wodzie, IV - stabilizacja na powietrzu

Fig. 2. The real (measured) temperature cycle thermal shock resistance investigations: I - heating, II - stabilization in the air, III - cooling in the water, IV - stabilization in the air

Przebadano następujące materiały, potencjalnie możliwe do zastosowania na tłoki do silników spalinowych: stopy monolityczne - AlSi25, AlSi20Ni (AK20) i AlSi12CuNiMg (AK12) oraz kompozyty - Al-Si20Ni/5,7% wag. cząsteczek grafitu (150 ± 200 μm) pokrytych Ni (50% wag.) (GR), F3S.20S DURALCAN (A359/22% obj. SiC, rozmiar ~ 20 μm), Al-Si12CuNiMg/5,7 GR, AlSi12CuNiMg/10,36% obj. popiołów lotnych (50 ± 75 μm) z elektrowni Dayton Power & Light (ALFA[®]) i AlSi12CuNiMg/22% obj. krótkich włókien Al_2O_3 (preforma MORGAN, U.K.). Stopy i kompozyty odlano grawitacyjnie w kokilach i/lub prasowano w stanie ciekłym, a niektóre z nich obrabiono cieplnie (T6).

WYNIKI I DISKUSJA

Na rysunku 3 pokazano relacje pomiędzy całkowitą długością pęknięć a ilością wykonanych cykli cieplnych dla wszystkich badanych materiałów.

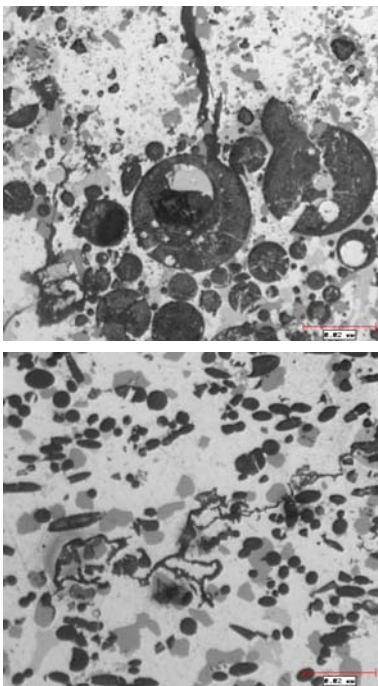


Rys. 3. Odporność na szoki cieplne badanych materiałów (gc - odlewanie kokilowe, sq - prasowanie w stanie ciekłym, ht - obróbka cieplna): I - AlSi25, gc, II - AlSi20Ni/5.7 GR, sq, III - AlSi20Ni, gc, IV - F3N.20S, sq, V - AlSi12CuNiMg/5.7 GR, sq, VI - AlSi12CuNiMg, sq, ht, VII - F3N.20S, sq, ht, VIII - ALFA[®] SQ, IX - AlSi12CuNiMg/22 Al_2O_3 sq, ht

Fig. 3. Thermal shock resistance for investigated materials (gc - permanent mold casting, sq - squeeze casting, ht - heat treatment)

Relatywnie niska oporność na szoki cieplne jest typowa dla monolitycznych stopów AlSi25 i AlSi20Ni odlewanych w kokilach. Wyższa zawartość krzemu w tych stopach prowadzi do powiększenia całkowitej długości pęknięć. Wśród wszystkich badanych materiałów monolitycznych stop AlSi12CuNiMg prasowany w stanie ciekłym i obrabiony cieplnie wykazuje najwyższą oporność na szoki cieplne. Jest to prawdopodobnie skutkiem użycia wysokiego zewnętrznego ciśnienia podczas krystalizacji, jak również obróbki cieplnej; oba te czynniki powodują wzrost jednorodności chemicznej i strukturalnej [8]. Oprócz tego dodatki stopowe, takie jak Cu czy Ni, odgrywają istotną rolę w kształtowaniu właściwości stopu AlSi12CuNiMg.

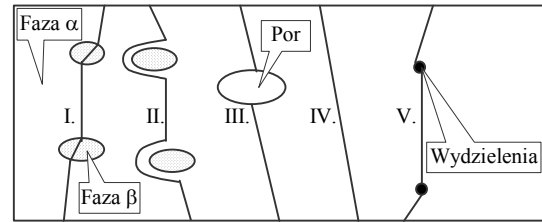
Dodatek 5,7% wag. grafitu w stopie AlSi20Ni nieznacznie zmienia jego oporność na szoki cieplne, podczas gdy dla stopu AlSi12CuNiMg odlewane w stanie ciekłym i obrabione cieplnie dodanie tej samej ilości grafitu powoduje efekt ujemny. Kompozyt o osnowie AlSi10Mg (A359) zbrojony SiC wykazuje podobne zachowanie jak stop AlSi12CuNiMg z uwagi na zmiany długości pęknięć ze wzrostem ilości cykli zmian temperatury. Poddawanie cyklom cieplnym stopu AlSi12CuNiMg prowadzi do widocznej deformacji badanych próbek w przeciwieństwie do kompozytu F3N.20S (A359-SiC), gdzie nie zaobserwowano żadnych zmian kształtu. Najwyższą oporność na szoki cieplne (najmniejsza całkowita długość pęknięć) wykazały kompozyty ALFA® i AlSi12CuNiMg/22% obj. krótkich włókien Al₂O₃. Zbrojenie spowodowało niemal całkowite zatrzymanie propagacji mikropeęknięć (rys. 4).



Rys. 4. Zatrzymanie propagacji mikropeęknięcia w kompozytach: a) ALFA® (x500), b) AK12/Al₂O₃ (x500)

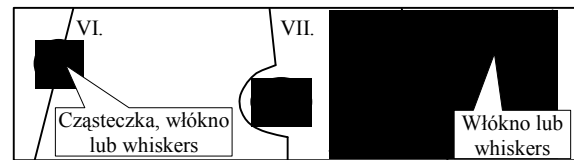
Fig. 4. Stop the propagation of the microcrack in composites: a) ALFA® (x500), b) AK12/Al₂O₃ (x500)

Propagacja pęknięć w dwufazowym materiale monolitycznym (α - β) może zachodzić na kilka sposobów:



- I. Poprzez fazę α i β
- II. Wzdłuż granic ziaren
- III. Poprzez pory skurczowe
- IV. Jedynie poprzez fazę α
- V. Poprzez wydzielenia drugiej fazy

W kompozytach o osnowie metalowej, z uwagi na obecność zbrojenia, powyższe mechanizmy propagacji pęknięć są uzupełnione przez dodatkowe:



- VI. Poprzez cząsteczki (lub włókna)
- VII. Wzdłuż cząsteczek (włókien) - na granicy osnowy
- VIII. Poprzez włókna

Na podstawie podstawowych właściwości materiału podjęto próbę teoretycznego oszacowania oporności na szoki cieplne (wytrzymałości na pęknięcie) trzech kompozytów badanych w niniejszej pracy, a mianowicie: A359-SiC prasowany w stanie ciekłym SQ i obrabiony cieplnie, ALFA_{ht} SQ i AK12-Saffil (Al₂O₃).

Ogólnie oporność na szoki cieplne σ można wyrazić jako funkcję różnych właściwości materiału w następujący sposób:

$$\sigma = f \left[\frac{R_m^R, R_m^T, I, E}{\alpha, \lambda, K, A} \right] \quad (1)$$

gdzie: R_m^R - wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze pokojowej (MPa), R_m^T - wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej temperaturze, T (MPa), I - współczynnik charakteryzujący wiązanie pomiędzy zbrojeniem a osnową ($I > 1$), E - moduł Younga (GPa), α - współczynnik rozszerzalności cieplnej ($\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$), λ - przewodność cieplna ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), K - współczynnik sprężystości, A - współczynnik właściwości sprężystych.

W praktyce oporność na szoki cieplne jest charakteryzowana przez spadek temperatury (różnicę temperatur ΔT pomiędzy cyklami nagrzewania a chłodzenia), który

prowadzi do powstawania pęknięć w materiale monolitycznym. Ten zakres temperatur ΔT można wyrazić jako

$$\Delta T = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \quad (2)$$

gdzie σ i ν to odpowiednio naprężenie pęknięcia i współczynnik Poissona.

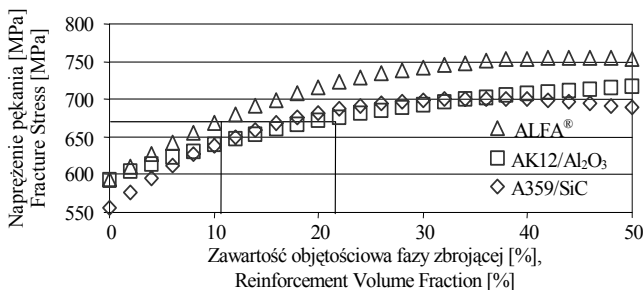
Dla materiału kompozytowego pierwsze przybliżenie odporności na szoki cieplne można otrzymać z równania [2], wstawiając wyznaczone w pomiarach lub oszacowane wartości E , α , ν i σ materiału kompozytowego. Takie podejście zastosowano do obliczenia odporności na szoki cieplne (naprężenia pęknięcia) wybranych kompozytów. Współczynnik Poissona i moduł sprężystości kompozytu oszacowano z reguły mieszania (ROM), tzn. $\nu_c = \nu_m\phi + \nu_r(1-\phi)$, i $E_c = E_m\phi + E_r(1-\phi)$, gdzie ϕ oznacza udział objętościowy fazy zbrojącej a indeksy c , m i r oznaczają odpowiednio kompozyt, osnowę i zbrojenie*.

Rozszerzalność termiczną α_c kompozytu szacowano równaniem Turnera [12]

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m(1-\phi) \cdot K_m + \alpha_r \cdot \phi \cdot K_r}{(1-\phi) \cdot K_m + \phi K_r} \quad (3)$$

gdzie K_r i K_m są współczynnikami sprężystości odpowiednio zbrojenia i osnowy.

Dla popiołów lotnych współczynnik Poissona $\nu_{fly\ ash} \approx 0,20$ jest zbliżony do wartości dla Al_2O_3 i SiC, użytych do obliczeń. Na podstawie tych wartości i ROM otrzymano współczynnik Poissona dla kompozytu AK12-10,36% obj. popiołów lotnych $\nu_{(10,36)} = 0,317$. Dane dotyczące odporności na szoki cieplne (rys. 5) sugerują, że naprężenie pęknięcia σ kompozytu o zawartości 10,36% obj. popiołów lotnych równa się takowemu dla kompozytu o zawartości 22% obj. Al_2O_3 . Stąd też otrzymano naprężenie pęknięcia dla kompozytu AK12-20% obj. Saffil równe 705 MPa, które w przybliżeniu równe jest naprężeniu pęknięcia dla kompozytu AK12-10,36% obj. popiołów lotnych.



* Należy zauważyć, że ROM jest niezmiernie ważna dla zbrojenia, które jest termodynamicznie stabilne w metalu, co nie jest spełnione w przypadku układu aluminium-popioły lotne. Badania eksperymentalne [11] pokazały, że popiół lotny jest aktywny chemicznie i pokrywa się w sposób ciągły nanocząsteczkami Al_2O_3 zgodnie z reakcją: $6MeO + 4Al = 2Al_2O_3 + 6Me$, gdzie Me oznacza metalowy składnik tlenku. Nanocząsteczki Al_2O_3 dodatkowo umacniają osnowę metalową i zwiększają odporność na szoki cieplne kompozytu z popiołami lotnymi.

Rys. 5. Teoretyczna odporność na szoki cieplne (naprężenie pęknięcia σ) kompozytów ALFA®, AK12/ Al_2O_3 i A359/SiC

Fig. 5. The theoretical thermal shock resistance (fracture stress, σ) of ALFA®, AK12/alumina, and A359/SiC particulate composites

Dla kompozytu AK12-6,71% obj. (lub 5,8% wag.) popiołów lotnych w pozycji literaturowej [11] podano następujące dane: $\alpha_{c(6,71\% fly\ ash)} = 16,7 \mu m/m-K$ (prasowany w stanie ciekłym + T6), $\alpha_{AK12} = 18,4 \mu m/m-K$, $E_{AK12} = 80 \text{ GPa}$ i $E_{c(6,71\% fly\ ash)} = 95 \text{ GPa}$. Dla tych danych moduł sprężystości popiołów lotnych otrzymano z zależności $K = E/3(1-2\nu)$ jako $0,56E_{fly\ ash}$. Następnie przez zastosowanie ROM dla kompozytu AK12-6,71% popiołów lotnych otrzymujemy $E_{fly\ ash} = 303,6 \text{ GPa}$. Dlatego współczynnik sprężystości popiołów lotnych otrzymany z tej wartości wyniesie $K_{fly\ ash} = 170 \text{ GPa}$. Aby znaleźć współczynnik rozszerzalności cieplnej popiołów lotnych $\alpha_{fly\ ash}$, zastosowano równanie Turnera, z którego otrzymano $\alpha_{fly\ ash} = 5,793 \mu m/m-K$. Na podstawie wszystkich oszacowanych właściwości popiołów lotnych przeprowadzono obliczenia odporności na szoki cieplne (naprężenia pęknięcia, σ) w funkcji udziału objętościowego popiołów lotnych w podobny sposób jak dla kompozytów A359-SiC i AK12-Saffil (rys. 5).

Otrzymane wyniki jakościowo zgadzają się z danymi eksperymentalnymi.

Kompozyt AK12-Saffil (Al_2O_3) wykazuje lepszą odporność na szoki cieplne niż kompozyt A359-SiC (poniżej ok. 10% obj. i powyżej ok. 40% obj. zawartości fazy zbrojącej). Odporność na szoki cieplne kompozytu z SiC wykazuje lokalne maksimum w zakresie badanych udziałów objętościowych, przypadające na ok. 35% SiC.

Kompozyt ALFA® charakteryzuje się wyższą odpornością na pęknięcie niż kompozyt A359-SiC w zakresie wszystkich udziałów objętościowych (jego naprężenie pęknięcia dla zawartości 10,36% obj. popiołu jest równe naprężeniu pęknięcia kompozytu AK12-22% obj. Saffil).

Należy zauważyć, że powyższe obliczenia charakteryzują jedynie stan statyczny lub stan równowagi termicznej, natomiast nie odzwierciedlają stanu dynamicznego lub przejściowego podczas chłodzenia lub nagrzewania. Z powodu dużej różnicy przewodności cieplnej osnowy i zbrojenia podczas nagrzewania (lub chłodzenia) temperatura ceramicznej fazy zbrojącej „opóźnia” się w stosunku do osnowy, co prowadzi do różnych profili cieplnych w tych dwóch fazach. Te różnice w profilu temperaturowym mogą prowadzić do różnych odkształceń termicznych w dwóch fazach, generując dodatkowe naprężenia.

WNIOSKI

1. Odporność na szoki cieplne stopów Al i odlewanych kompozytów na ich osnowie, zbrojonych w sposób nieciągły grafitem, węglikiem krzemu, popiołami lotnymi i Al_2O_3 , określono poprzez pomiar całkowitej

- długości mikropęknięć jako funkcji ilości cykli temperaturowych o amplitudzie 270 K.
2. We wszystkich próbkach badanych materiałów całkowita długość pęknięć rosła wraz ze wzrostem ilości cykli temperaturowych.
 3. Najwyższą odporność na szoki cieplne wykazały kompozyty zbrojone włóknem krótkim Al_2O_3 i popiołami lotnymi (ALFA[®]), prasowane w stanie ciekłym i obrobione cieplnie.
 4. Na przykładzie kompozytów zbrojonych cząsteczkami SiC, włóknem krótkim Al_2O_3 i kompozytów ALFA[®] zaproponowano i zastosowano procedurę oceny odporności materiału na szoki cieplne. Otrzymane wyniki okazały się jakościowo zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi.

Niniejszą publikację oparto głównie na pracy finansowanej przez Komitet Badań Naukowych (projekt Nr PB 956/TO8/97/13) oraz prac, prowadzonych we współpracy z Uniwersytetem Stanu Wisconsin, USA, również sponsorowanych przez KBN.

LITERATURA

[1] Petrasek D.W., Signorelli R.A., Ceram. Eng. Sci. Proc.

- 1981, 7-8, 739.
- [2] Yoda S., Takahashi R., Wakashima K., Umekawa S., Metall. Trans. 1979, 10A, 1796.
 - [3] Grimes H.H., Lad R.A., Masial J.E., Metall. Trans. 1977, 8A, 1999.
 - [4] Misra A.K., Scripta Metall. et Mater. 1993, 28, 1189.
 - [5] Kim W.H., Koczak M.J., Lawley A., (in:) New Developments and Applications in Composites, eds. D. Kuhlmann-Wilsdorf and W.C. Harrigan, Jr., TMS of AIME 1979, 40.
 - [6] Patterson W.G., Taya M., Proceedings of International Conference on Composite Materials (ICCM-V), eds. W.C. Harrigan, Jr., et al., TMS of AIME 1985, 53.
 - [7] Hennig W., Meltzer C., Mielke S., Keramische Gradientenwerkstoffe für Komponenten in Verbrennungsmotoren, Metall. 1992, 5, 46, 436-439.
 - [8] Sobczak J., Transactions of Foundry Research Institute (Special Issue), Krakow 1993, 415, 300.
 - [9] Ledbetter H.M., Austin M.W., Mater. Sci. Eng. 1987, 89, 53.
 - [10] Nakanishi M., Nishida Y., Matsubara H., Yamada M., Tozawa Y., J. Mater. Sci. Lett. 1990, 9, 470.
 - [11] Sobczak N., Sobczak J., Rohatgi P.K., Proceedings of ECOMAP-98 (Nov 1998), Kyoto, Japan, High-Temperature Society of Japan, 195.
 - [12] Turner P.S., J. Res. NBS 1946, 37, 239.

Recenzent
Józef Ślęziona