

Jerzy Robert Sobiecki¹

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, e-mail: jrs@inmat.pw.edu.pl

Piotr Tomassi²

Instytut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa

WYTWARZANIE KOMPOZYTU WIELOWARSTWOWEGO Al-Al₂O₃

Przedstawiono wyniki badań dotyczące możliwości wytwarzania kompozytu warstwowego Al-Al₂O₃ otrzymanego na drodze utleniania elektrochemicznego oraz zastosowania metody zgrzewania dyfuzyjnego krążków z tak wytworzonymi warstwami tlenkowymi. Połączenie tych metod doprowadziło do powstania materiału warstwowego, w którym warstwy tlenku glinu są rozproszone w stopie aluminium. Stwierdzono, że zastosowanie tzw. procesu uszczelniania powłok tlenkowych nie wpływa na ich odporność korozyjną, a ponadto uniemożliwia powstawanie złącza w procesie zgrzewania dyfuzyjnego. Badania metalograficzne oraz składu chemicznego otrzymanego materiału wykazały, iż optymalną temperaturą wytwarzania kompozytu jest temperatura 580°C przy ciśnieniu 4 MPa w czasie 2 h. W tych warunkach wytworzony kompozyt warstwowy charakteryzował się brakiem porów w strefie złącza. Zmniejszenie grubości wytwarzanych powłok powoduje lepsze połączenie warstw poprzez obecność nieciągłości powłok tlenkowych w strefie połączenia.

Słowa kluczowe: utlenianie elektrochemiczne, zgrzewanie dyfuzyjne, aluminium, tlenek glinu, kompozyt warstwowy

THE PRODUCTION OF LAMINAR COMPOSITE Al-Al₂O₃

The paper presents the results of investigations which are concerned with possibility of obtaining the laminar composite Al-Al₂O₃ produced by electrochemical oxidation and diffusion welding of samples with produced oxide layers. The combining of these methods leads to create laminar composite in which the aluminum oxide layers are dispersed in the aluminum alloy. The oxide layers produced by electrochemical oxidation significantly improves the corrosion resistance of aluminum (Fig. 3). It has been established that the application of seal after the obtaining the oxide layers does not influence on corrosion resistance but makes impossible to join properly the produced layers. The metallographic (Fig. 4) and chemical composition examinations (Fig. 5) proved that the optimum temperature of welding is 580°C, the pressure is 4 MPa and the time 2 h. The apparatus is shown in Figure 1. These conditions caused the formation of laminar composite with no pores in the joined zone. The decrease of the thickness of oxide layers improves the joining of them by the presence of discontinuity in connecting zone (Fig. 5c). But it must be underlined that the joining the ceramic oxide layers 20 μm thick between themselves succeeded (Figs. 4b and 5b). The attempt of joining four samples with thinner aluminum oxide layers was also effective (Figs. 5b, c).

Keywords: electrochemical oxidation, diffusion welding, aluminum, aluminum oxide, laminar composite

WSTĘP

Stopy aluminium są szeroko stosowane w przemyśle, przede wszystkim motoryzacyjnym, lotniczym, spożywczym. Charakteryzują się one bowiem niską gęstością, relatywnie wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi, odpornością na korozję atmosferyczną oraz bardzo dobrymi własnościami plastycznymi, co jest korzystne z technologicznego punktu widzenia, ale zarazem niską odpornością na zużycie przez tarcie. Stąd też prowadzone są badania mające na celu eliminację tej wady m.in. poprzez stosowanie różnych metod inżynierii powierzchni także w przypadku kompozytów Al-Al₂O₃, Al-SiO₂, Al-SiC.

Powszechną metodą polepszenia własności mechanicznych tych stopów jest proces utleniania anodowego. W wyniku tej obróbki tworzy się faza α-Al₂O₃, zwiększająca ich twardość i odporność na zużycie przez tar-

cie. Aktualne badania dotyczą utleniania anodowego nowych stopów aluminium [1-3] oraz zastosowania metody plazmowej do ich utleniania. W 1996 roku Raveh [4] zastosował utlenianie plazmowe czystego aluminium oraz stopu AlZnMgCu (7075 Al). W temperaturze procesu 400°C przy udziale zasilacza o podwyższonej częstotliwości otrzymał warstwę γ-Al₂O₃.

Po procesie utleniania zastosowano proces zgrzewania dyfuzyjnego blach aluminiowych o grubości około 2 mm wraz z wytworzonymi powierzchniowymi warstwami tlenku glinu. Sposób umacniania stopów aluminium cząstkami tlenku jest znany w literaturze. Do tej pory materiały kompozytowe Al-Al₂O₃ były wytwarzane metodą metalurgii proszków [5] np. w procesie spiekania proszku aluminiowego z proszkiem Al₂O₃ w próżni [6]. Metoda prasowania w podwyższonej tem-

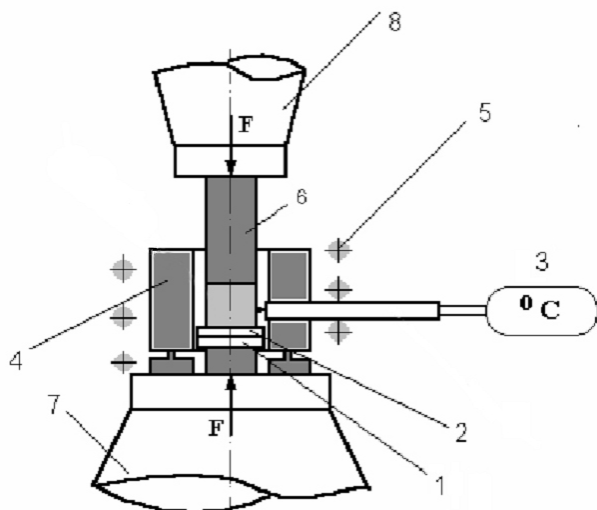
^{1,2} dr inż.

peraturze została także zastosowana do wytwarzania faz międzymetalicznych z układu Fe-Al [7]. Podkreślić należy, że metoda zgrzewania dyfuzyjnego jest szeroko stosowana do łączenia materiałów [8].

Celem pracy było wytworzenie kompozytu warstwowego Al-Al₂O₃ poprzez połączenie procesu utleniania elektrochemicznego aluminium (lub jego stopów) z procesem zgrzewania dyfuzyjnego.

METODYKA BADAŃ

Do badań użyto stopu aluminium Al o czystości 99,5%. Na krążkach o grubości 2 mm i średnicy 30 mm wytworzono powłokę tlenkową metodą utleniania elektrochemicznego. Utlenianie prowadzono w wannie o objętości 4 dm³ wyposażonej w mieszadło magnetyczne, uchwyt do mocowania próbek, układ termostatowania z węzownicą ołowianą do chłodzenia kąpieli, wskaźnik temperatury i zasilacz elektryczny typ 5353 firmy UNITRA UNIMA ze stabilizacją prądu lub napięcia stałego w granicach 0÷50 V i 0÷2 A. Procesy utleniania prowadzono w roztworze kwasu szczawowego (50 g/dm³) w temperaturze 30°C w czasie 30 i 10 min, stosując napięcie 35 V i gęstość prądu 1,8 A/dm². Część próbek po procesie utleniania została poddana procesowi tzw. uszczelniania, tj. wygrzewania w wodzie destylowanej w temperaturze 98°C w ciągu 40 min. Tak wytworzone próbki zostały poddane zgrzewaniu dyfuzyjnemu w urządzeniu, którego schemat przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat urządzenia do zgrzewania dyfuzyjnego: 1, 2 - zgrzewane elementy, 3 - termopara, 4 - radiator, 5 - cewka indukcyjna, 6 - przekładka, 7, 8 - stemple dociskowe

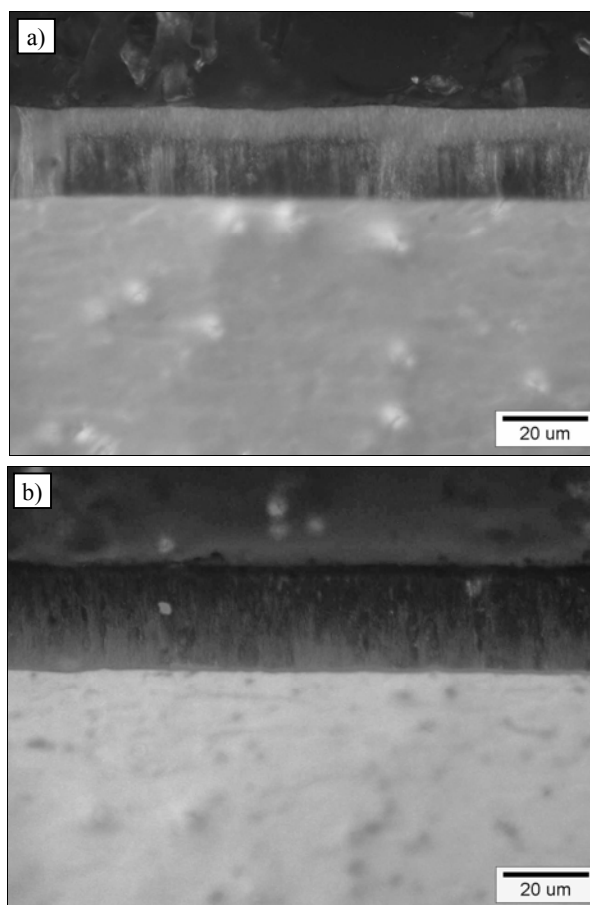
Fig. 1. The scheme of apparatus for diffusion welding: 1, 2 - welded elements, 3 - thermocouple, 4 - radiator, 5 - inductor, 6 - divider, 7, 8 - stampers

Zastosowano następujące parametry zgrzewania dyfuzyjnego: temperatura 580°C, czas 2 h, docisk 4 MPa. Po

procesach azotowania jarzeniowego wytworzone warstwy poddano badaniom metalograficznym na mikroskopie optycznym Olympus IX70. Ponadto przeprowadzono badania korozyjne w 0,5 M roztworze NaCl, stosując metodę potencjodynamiczną, polaryzując próbki w zakresie potencjałów od -500 do +2000 mV z szybkością zmian potencjału wynoszącą 50 mV/min (w obszarze potencjału korozyjnego 10 mV/min). Potencjał mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). W badaniach stosowano całkowicie skomputeryzowany zestaw pomiarowy Atlas-Sollich. Próbki przed badaniami przetrzymywano przez 24 h w testowanym roztworze w celu ustalenia się potencjału korozyjnego. Badania składu chemicznego warstw prowadzone były na skaningowym mikroskopie elektronowym HITACHI S-3500N wyposażonym w EDS (Thermo NORAN VANTAGE).

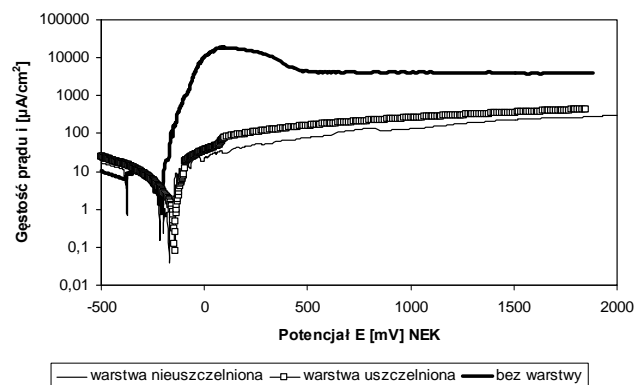
WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 2 przedstawiono mikrostruktury warstw tlenkowych wytworzonych metodą elektrochemiczną, a na rysunku 3 wyniki badań korozyjnych tych warstw.



Rys. 2. Mikrostruktury warstw tlenku glinu wytworzonych metodą utleniania elektrochemicznego bez (a) i po procesie tzw. uszczelniania (b)

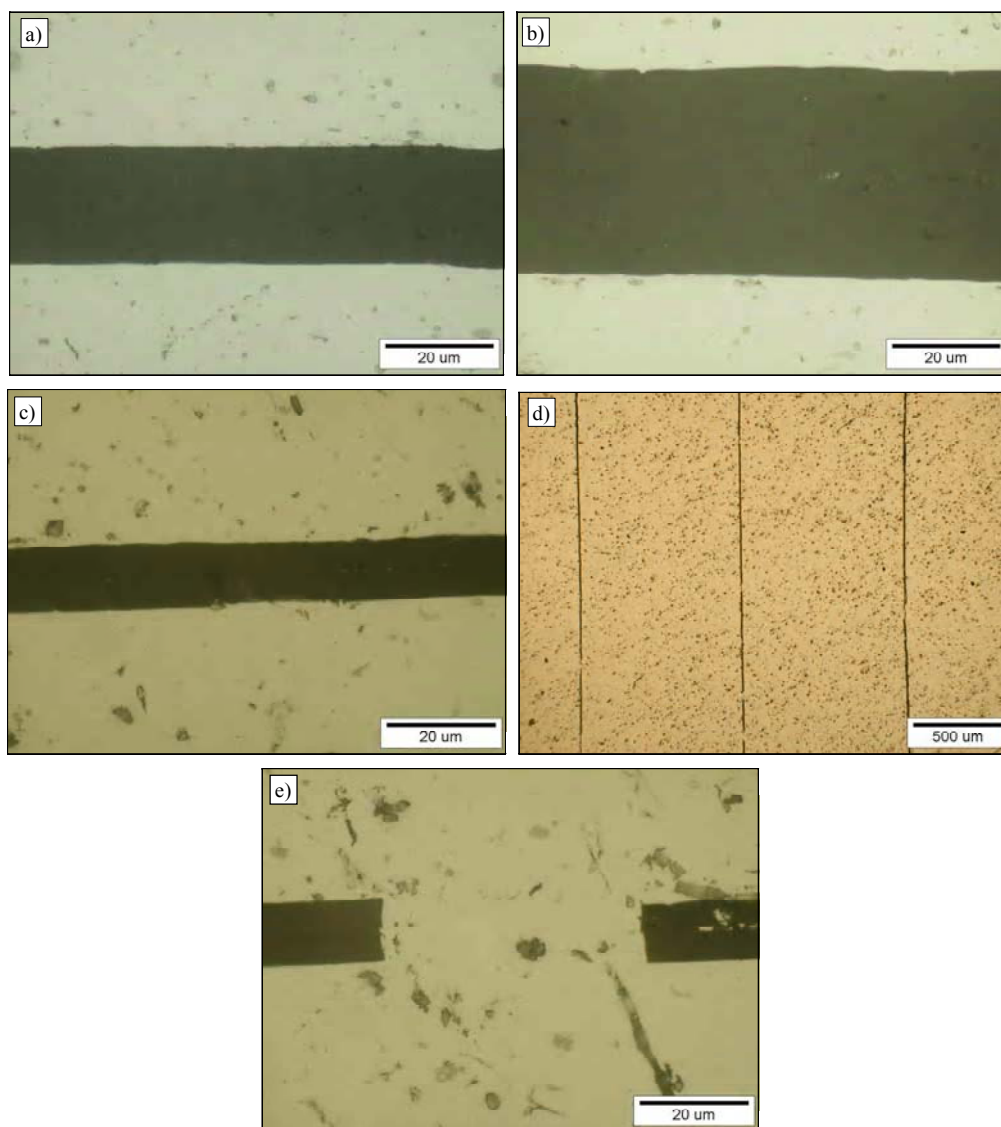
Fig. 2. Microstructures of aluminium oxide layers produced by electrochemical oxidation without (a) and after so-called sealed process (b)



Rys. 3. Krzywe odporności korozyjnej warstw utlenionych elektrochemicznie w porównaniu do nieobrobionego podłoża

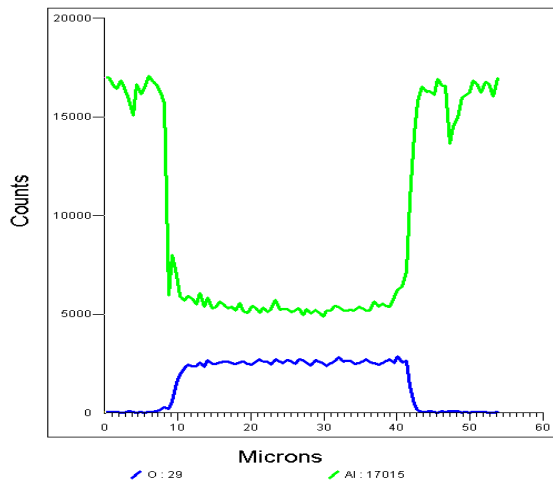
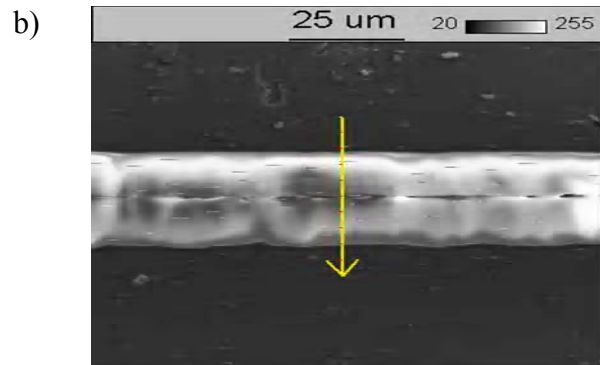
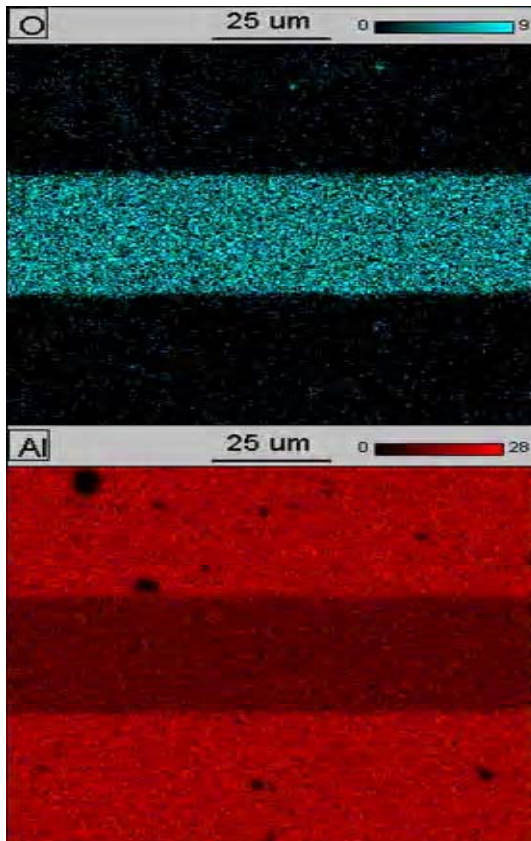
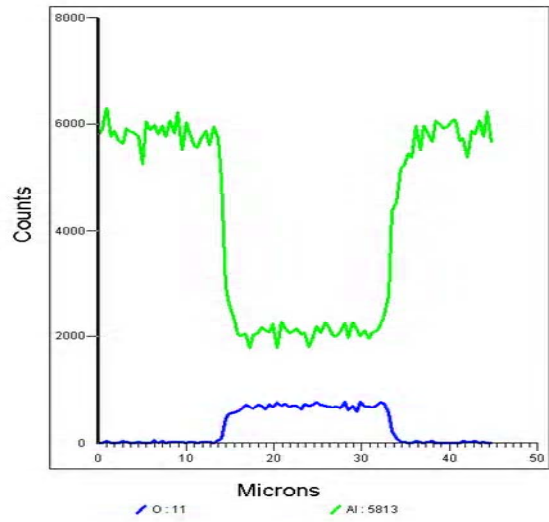
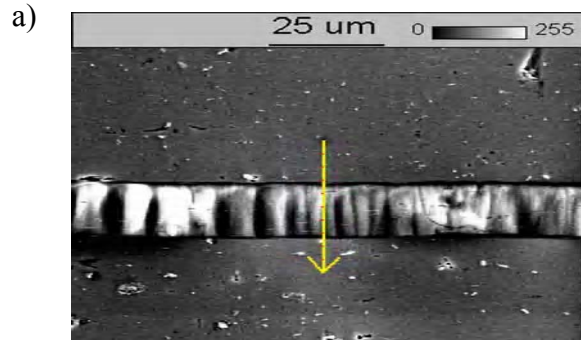
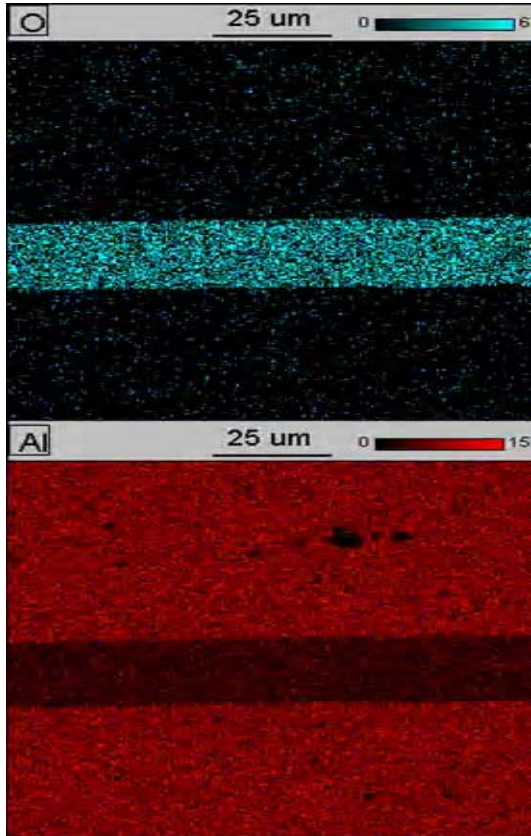
Fig. 3. The corrosion resistance curves of the oxide layers produced by electrochemical method in comparison to the untreated substrate

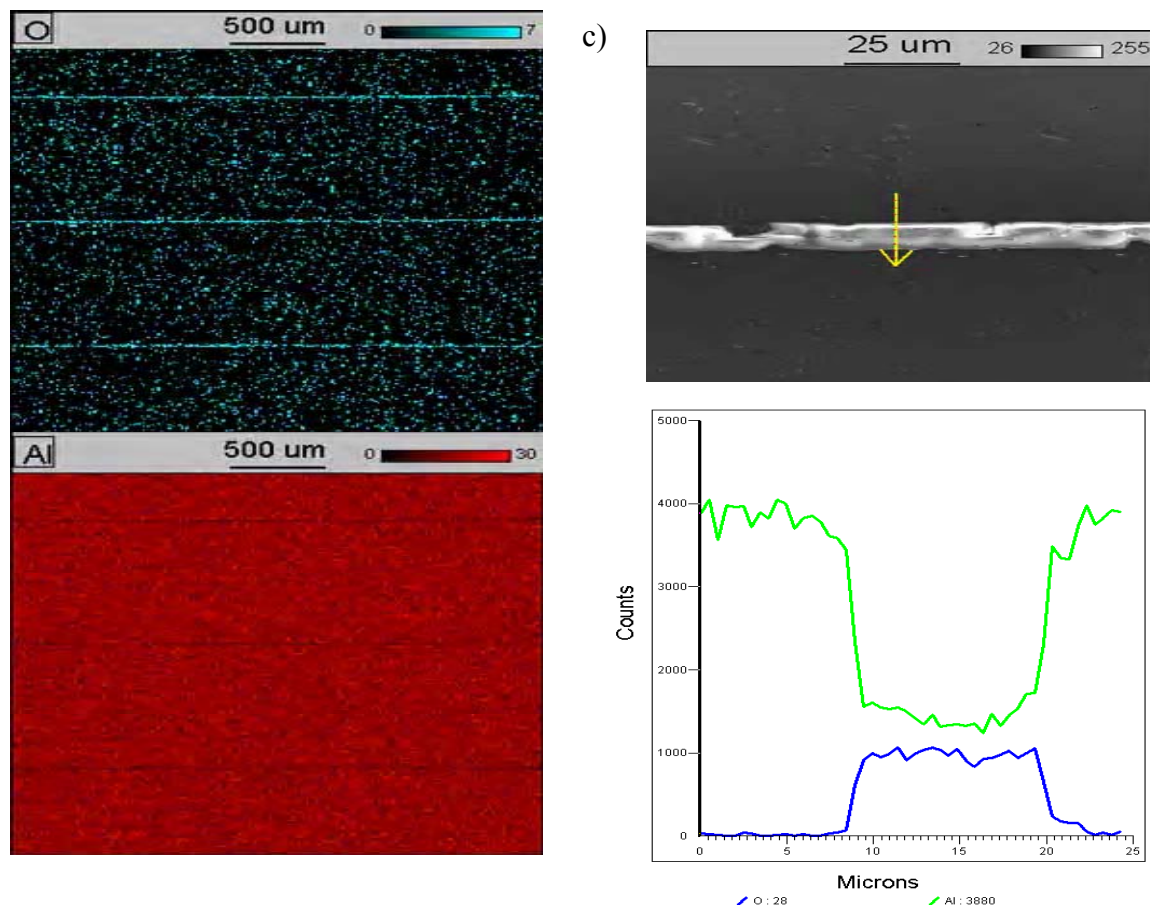
W wyniku procesu utleniania anodowego (rys. 2) wytworzono warstwy tlenku glinu o grubości około 25 μm , a tzw. „uszczelnienie” nie wpływa na grubość warstwy. Badania korozyjne wykazały, że utlenianie anodowe zdecydowanie polepszyło odporność korozyjną aluminium. Potencjał korozyjny został przesunięty w stronę niższych wartości od -730 mV dla próbki nieutlenionej do wartości -170 mV dla próbki po utlenieniu. Prąd korozyjny uległ znacznemu obniżeniu od wartości 0,80 do wartości 0,03 μA . Uszczelnienie warstw nie ma także wpływu na ich odporność korozyjną. Przebieg krzywych polaryzacji dla warstw bez i po uszczelnieniu jest praktycznie taki sam. Po procesie anodowania próbki z wytworzonymi warstwami Al_2O_3 bez i po tzw. „uszczelnieniu” poddano procesom zgrze-



Rys. 4. Mikrostruktury różnego rodzaju złączy (fazy zbrojącej) w wytworzonych kompozytach warstwowych typu Al_2O_3 -Al: a) warstwa Al_2O_3 po procesie utleniania anodowego połączona z nieobrobionym podłożem Al, b) warstwa tlenkowa po anodowaniu połączona z warstwą tlenkową również po anodowaniu, c), d), e) warstwy Al_2O_3 o grubości 5 μm połączone między sobą, d) połączone 4 próbki z warstwami tlenkowymi o grubości 5 μm , e) nieciągłość warstwy tlenkowej w miejscu połączenia

Fig. 4. The microstructures of different kinds of joints (reinforced phase) in laminar composites Al_2O_3 -Al types: a) Al_2O_3 layer after the anodic oxidation joined with untreated substrate Al, b) oxide layer after anodizing joined with oxide layer also after electrochemical oxidation, c), d), e) Al_2O_3 layers 5 μm thick joined between themselves, d) 4 joined samples with oxide layers 5 μm thick, e) the discontinuity observed in the joined zone





Rys. 5. Rozkłady pierwiastków w złączach i ich jakościowa analiza liniowa: a) złącze Al bez i z warstwą Al_2O_3 wytworzoną elektrochemicznie, b) złącze próbki Al_2O_3 z warstwą Al_2O_3 wytworzoną elektrochemicznie po anodowaniu połączoną z warstwą tlenkową również po anodowaniu, c) połączone 4 próbki z warstwami tlenkowymi o grubości $5 \mu\text{m}$

Fig. 5. The chemical compositions and linear analysis of elements present in the joints: a) Al_2O_3 layer after the anodic oxidation joined with untreated substrate Al, b) oxide layer after anodizing joined with oxide layer also after electrochemical oxidation, c) 4 joined samples with oxide layers $5 \mu\text{m}$ thick

wania dyfuzyjnego. Warstwowy materiał kompozytowy typu Al_2O_3 /aluminium/ Al_2O_3 /aluminium/ Al_2O_3 otrzymano tylko w przypadku zgrzewania próbek bez procesu uszczelnienia. Na rysunku 4 przedstawiono mikrostruktury wykonane na mikroskopie świetlnym połączeń warstw utlenionych.

Jak wynika z rysunków 4d i e, zmniejszenie grubości warstwy tlenkowej w zgrzewanych blachach Al spowoduje, że w niektórych miejscach połączenia została ona przerwana. Te nieciągłości w strefie tlenków mogą wpływać na poprawę własności mechanicznych wytworzonego materiału kompozytowego.

Na rysunku 5 przedstawiono skład chemiczny (mapping) oraz rozkład liniowy pierwiastków wchodzących w skład połączeń.

Jak wynika z rysunków 4 i 5, złącze charakteryzuje się jednorodnym składem chemicznym, niezależnie od sposobu połączenia blach aluminiowych, oraz brakiem porów.

PODSUMOWANIE

Łącząc proces utleniania elektrochemicznego aluminium (stopów aluminium) z metodą zgrzewania dyfuzyjnego, można otrzymać warstwowy materiał kompozytowy typu Al_2O_3 /stop aluminium/ Al_2O_3 /stop aluminium/ Al_2O_3 /stop aluminium, w którym grubość powierzchniowej warstwy tlenkowej i fazy zbrojącej Al_2O_3 oraz jej jednorodność (rys. 4b) będą wpływać na właściwości mechaniczne tak wytworzonych kompozytów. Podkreślić należy fakt skutecznego połączenia w tej pracy warstw ceramicznych o grubości $20 \mu\text{m}$ ze sobą (rys. rys. 4b i 5b).

Praca realizowana jest w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Informatyzacji nr 3 T08D 003 27.

LITERATURA

- [1] Zhou X., Habazaki H., Shimizu K., Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C., Enrichment-dependent anodic oxidation of

- zinc in Al-Zn alloys, *Corrosion Science* 1996, 38(9), 1563-1577.
- [2] Laet J.D., Zhou X., Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C., Habazaki H., Takahiro K., Yamaguchi S., The behavior of chromium during anodizing of Al-Cr alloys, *Corrosion Science* 1998, 41(2), 213-227.
- [3] Shimizu K., Brown G.M., Habazaki H., Kobayashi K., Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C., Selective oxidation of aluminum and interfacial enrichment of iron during anodic oxide growth on an Al₆Fe phase, *Corrosion Science* 2000, 42(5), 831-840.
- [4] Raveh A., Tsameret Z.K., Grossman E., Surface characterization of thin layers of aluminum oxide, *Surface and Coatings Technology* 1996, 88, 103-111.
- [5] Kurtyka P., Wierzbński S., Faryna M., Wybrane właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie stopów aluminium wzmacnianych cząsteczkami Al₂O₃, *Materiały VI Seminarium Polskiego Towarzystwa Kompozytowego, Jaszowiec 3-5 kwietnia 2002.*
- [6] Olszówka-Myalska A., Wpływ preparacji cząstek Al₂O₃ niklem na właściwości kompozytu Al-(Al₂O₃)p, *Materiały VI Seminarium Polskiego Towarzystwa Kompozytowego, Jaszowiec 3-5 kwietnia 2002.*
- [7] Durejko T., Bojar Z., Materiały na bazie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al otrzymywane zmodyfikowaną metodą prasowania w podwyższonej temperaturze, *Materiały VI Seminarium Polskiego Towarzystwa Kompozytowego, Jaszowiec 3-5 kwietnia 2002.*
- [8] Iżycki B., Maliszewski J., Piwowar S., Wierzchoń T., *Zgrzewanie dyfuzyjne*, WNT, Warszawa 1974.

Recenzent
Grzegorz Róg