

WPŁYW PROCEDURY BADAŃ ORAZ UTLENIANIA PODŁOŻA NIKLOWEGO NA ZWILŻANIE W UKŁADZIE Al/Ni

EFFECT OF TESTING CONDITIONS AND OXIDATION ON WETTING BEHAVIOUR IN Al/Ni SYSTEM

Aleksandra Siewiorek, Natalia Sobczak, Artur Kudyba

Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73,
30-418 Kraków

Streszczenie

Przeprowadzono badania kinetyki zwilżania w temperaturze 700°C, w próżni dla układów typu kropla/podłoże, gdzie kropla czyste aluminium (99,999%), podłoże pastylki Ni (99,8%) i Ni^{ox} (utlenione w temperaturze 200°C w czasie 2 godzin). Zastosowano dwie procedury badawcze: wspólne nagrzewanie badanej pary materiałów (CH) oraz osobne nagrzewanie badanej pary materiałów przy jednoczesnym oczyszczaniu kropli metalu z powłoki tlenkowej (CP). Poprzeczne przekroje próbek po badaniach zwilżalności poddano obserwacjom strukturalnym na mikroskopie świetlnym i skaningowym mikroskopie elektronowym w celu wyjaśnienia struktury granic rozdziału Al/Ni oraz Al/Ni^{ox}, a także morfologii powstających faz. Stwierdzono obecność charakterystycznych dla danych faz wydzieleni, tj. romboidalnych Al₃Ni oraz nieregularnych wydzieleni fazy Al₃Ni₂. Otrzymane próbki Al/Ni poddano badaniom wytrzymałości na ścinanie, a także wykonano na nich pomiary mikrotwierdości poszczególnych faz. Stwierdzono, że grubość Strefy Produktów Reakcji (SPR) powstałej na skutek oddziaływania w próbkach Al/Ni^{ox}, jest mniejsza, natomiast jej wytrzymałość na ścinanie jest większa w porównaniu do próbek Al/Ni. Wartość naprężenia ścinającego wynosi 63,1 MPa dla Al/Ni^{ox} (CH) oraz tylko 33,9 MPa dla Al/Ni (CP).

Słowa kluczowe: układ aluminium-nikiel, zwilżanie, mikrostruktura

Abstract

The wettability tests were carried out under a vacuum at 700°C in the drop/substrate couples, where drop is pure aluminium (99.999%), substrate - Ni (99.8%) and Ni^{ox} (oxidized). Test were carried out using two different testing procedures: classical sessile drop method coupled with contact heating of the same Al/Ni couple (CH) and capillary purification method, where primary oxide film is removed from the surface of liquid aluminum (CP). After wettability tests, cross - sections of the samples were observed using optical microscope and SEM in order to observe phase boundaries of Al/Ni and Al/Ni^{ox} couples and its phase morphology. The presence of characteristic phases of rhombic Al₃Ni and irregular phase Al₃Ni₂ were observed. Tests of shear strength (push-off shear tests) and microhardness measurements of the phases were also performed. It was found that arose after contact with aluminum products of the reaction zone (RPR) on the oxidized nickel substrate is thinner than on the substrates unoxidized. Couple Al/Ni with a thin and compact RPR (reaction product region) resulting from the influence of Ni with a drop in the method of CH obtained after settling of the Al drop by CH in the oxidized nickel substrate is also the most resistant to shearing of the tested systems. The value of shear stress in this case is 63.1 MPa, and for the system Al on unoxidized nickel substrate obtained by the CP is only 33.9 MPa.

Key words: aluminium-nickel system, wettability, microstructure

Wstęp

Włókna węglowe ze względu na swoją unikalną kombinację właściwości (wysoka wytrzymałość przy niskiej gęstości) są bardzo atrakcyjnym materiałem zbrojenia stosowanym do wytwarzania kompozytów metalowo-ceramicznych, szczególnie w połączeniu z osnową aluminium i jego stopów [1–3]. W przypadku wytwarzania materiałów kompozytowych metodami ciekło-fazowymi, niezbędnym warunkiem ich powstania jest uzyskanie zwilżalności materiału zbrojenia przez ciekły metal [1].

Zarówno dane literaturowe [4–6], jak i badania wykonywane w Instytucie Odlewnictwa [1,6,9] wykazują, że w temperaturze (ok. 700°C), zazwyczaj stosowanej podczas procesów wytwarzania metodami odlewniczymi kompozytów o osnowie Al zbrojonych włóknami węglowymi, ciekłe aluminium tworzy wysokie kąty zwilżania ($\theta > 90^\circ$) na wszystkich znanych materiałach węglowych i dlatego układ Al/C (C - grafit, węgiel szklisty, diament, włókna węglowe) jest uznawany za układ niezwilżalny. Jednym ze sposobów uzyskania zwilżalności w niezwilżalnych układach metalowo-ceramicznych jest stosowanie pokryć technologicznych, np. na drodze metalizacji powierzchni fazy zbrojącej. W przypadku kompozytu o osnowie Al, do metalizacji fazy zbrojącej układu Al/C często stosuje się Ni lub Cu, których cienkie warstwy (0,1–0,5 μm w przypadku miedzi i 0,3–0,8 μm dla niklu) mogą być наносzone metodami osadzania chemicznego z wodnych roztworów soli, metodami elektrochemicznymi lub sposobem chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) [10,11].

Pomimo eksperymentalnego potwierdzenia pozytywnego wpływu metalizacji materiałów węglowych na ich zwilżalność przez ciekłe aluminium oraz jego infiltrację porowatych preform wykonanych z niklowanych włókien węglowych lub niklowanego proszku grafitu, w literaturze brakuje systemowych badań na temat kinetyki zwilżania, zwłaszcza wpływu czynników technologicznych na proces rozplývania się ciekłego metalu na powierzchniach niklowanych oraz kształtowanie granic rozdziału. Należy zauważyć, że w wielu przypadkach proces wytwarzania kompozytu o osnowie aluminium zbrojonego włóknami węglowymi metodą infiltracji przebiega na powietrzu (gdzie odbywa się również wstępne wygrzewanie preformy wykonanej z włókien węglowych). Etap ten jest bardzo ważny z punktu widzenia jakości wytwarzanego kompozytu, ponieważ pozwala on usunąć z powierzchni włókien zaadsorbowane gazy (głównie parę wodną), jak również zmniejszyć różnicę temperatur pomiędzy preformą a ciekłym metalem, tak aby nie dopuścić do zablokowania procesu infiltracji na skutek krzepnięcia metalu na powierzchni włókien. Istnieje prawdopodobieństwo, że podczas wygrzewania na powietrzu powłoka metalowa ulegnie utlenieniu a zatem można się spodziewać utraty jej technologicznych właściwości i pogorszenia zwilżalności przez ciekłą osnowę, a w konsekwencji – utrudnienie procesu infiltracji.

W celu wyjaśnienia wpływu utleniania zarówno ciekłego metalu, jak i powierzchni metalizowanej na jej zwilżalność przez ciekłe aluminium w niniejszej pracy wykonano badania kinetyki zwilżania układu modelowego Al/Ni z wykorzystaniem zwartych podłoży niklowych poddanych różnej obróbce powierzchniowej.

Materiały do badań

Do badań stosowano aluminium o czystości 99,999% oraz podłoża niklowe o czystości 99,8% (Stalchem, Polska), różniące się sposobem przygotowania powierzchni do badań zwilżalności, w tym: czysty Ni - podłoża polerowane mechanicznie na pastach diamentowych do chropowatości $R_a \approx 50$ nm oraz Ni^{ox} – wypolerowane podłoża niklowe po obróbce utleniającej polegającej na wygrzaniu podłoża w powietrzu w temperaturze 200°C w czasie 120 minut.

Metodyka i procedury badawcze

Do badań oddziaływania w układzie Al/Ni wybrano metodę kropli leżącej [12]. Badania wykonano na aparaturze autorskiej konstrukcji (rys. 1), opisanej szczegółowo w pracy [13].

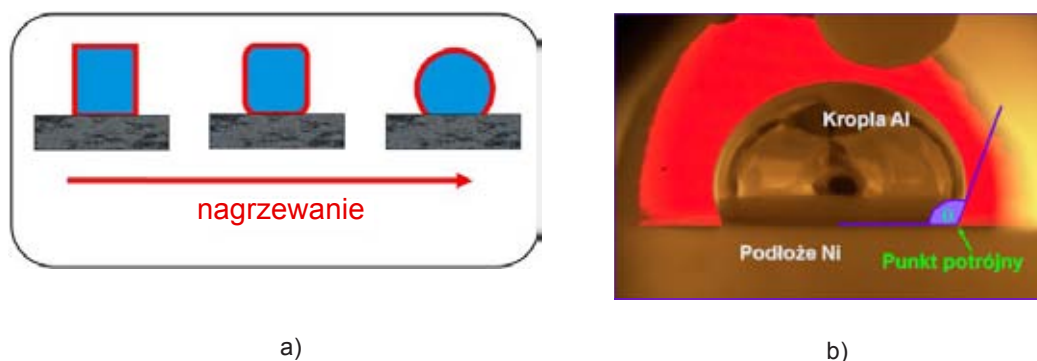


Rys. 1. Uniwersalny zestaw aparaturowy do kompleksowych badań właściwości ciekłych metali i stopów w wysokiej temperaturze opracowany w Instytucie Odlewnictwa [13]

Fig. 1. Experimental complex for investigations of high temperature capillarity phenomena of liquid metals and alloys recently developed in Foundry Research Institute [13]

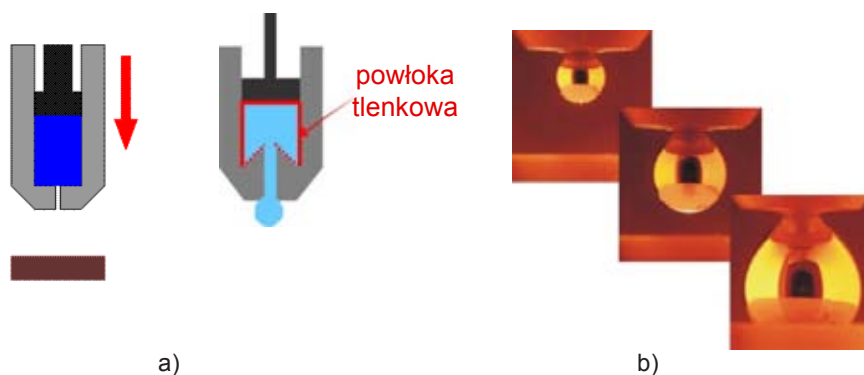
Metoda kropli leżącej polega na rejestracji obrazu badanego obiektu – kropli metalu umieszczonego na gładkim i płaskim podłożu (rys. 2). Zarejestrowane obrazy służą do oceny wielkości kąta zwilżania (θ) jak również do pomiarów innych geometrycznych parametrów kropli, takich jak wysokość i średnica kropli, które mogą być wykorzystane do badań kinetyki rozpuszczania się kropli.

Badania przeprowadzono według dwóch procedur. Pierwsza była oparta o klasyczną procedurę wspólnego nagrzewania (CH - *contact heating*, rys. 2). Druga, to udoskonalona procedura, polegająca na osobnym nagrzewaniu badanej pary materiałów przy jednoczesnym oczyszczaniu kropli metalu z powłoki tlenkowej (CP - *capillary purification*, rys. 3) [7,8,13].



Rys. 2. Procedura wspólnego nagrzewania (CH - *contact heating*) badanej pary materiałów: a) schemat; b) przykładowy obraz badanego obiektu zarejestrowany za pomocą aparatu cyfrowego

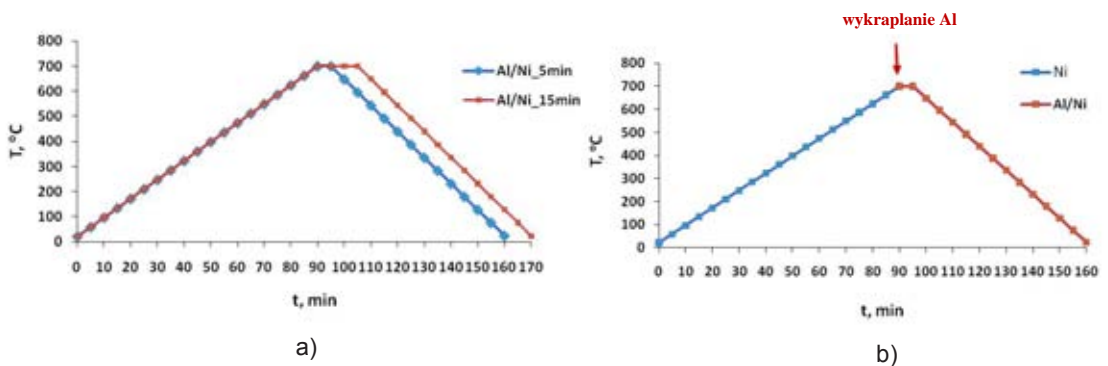
Fig. 2. Testing procedure CH - *contact heating*, classical sessile drop method: a) scheme, b) example of drop/substrate couple image recorded by digital camera



Rys. 3. Procedura osobnego nagrzewania badanej pary materiałów przy jednoczesnym oczyszczaniu kropli metalu z powłoki tlenkowej (CP - *capillary purification*): a) schemat wyciskania kropli z kapilary; b) przykładowe etapy wyciskania kropli z kapilary zarejestrowane za pomocą aparatu cyfrowego

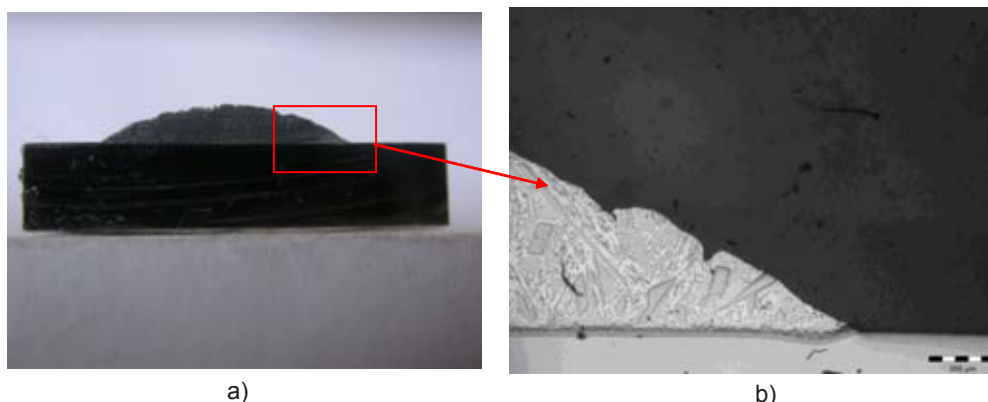
Fig. 3. Testing procedure CP (*capillary purification*, improved sessile drop method - *Dispensed drop*): a) scheme, b) example of different stage of drop deposition in CP recorded by digital camera

W pierwszym przypadku (procedura CH) badaną parę materiałów nagrzewano wspólnie przez 90 minut z szybkością $5-7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aż do osiągnięcia temperatury 700°C , następnie utrzymywano temperaturę 700°C przez 5 min oraz z szybkością $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do osiągnięcia temperatury 700°C i utrzymywano przez 15 min, po czym układ chłodzono do temperatury pokojowej z szybkością $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (rys. 4a). W procedurze CP wygrzewano samo podłoże niklowe z szybkością $6,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i po osiągnięciu temperatury 700°C z kroplówki wyciskano oczyszczaną mechanicznie z powłoki tlenkowej kroplę aluminium. Tak uzyskaną parę materiałów utrzymywano w temperaturze 700°C przez 5 minut a następnie chłodzono (rys. 4b).



Rys. 4. Wykres zmiany temperatury podczas testów zwilżania dla procedury CH (a) i CP* (b), ilustrujący trzy etapy: I - nagrzewanie do temperatury badań, II - 5 lub 15 min test w temperaturze badań, III - chłodzenie do temperatury pokojowej
*strzałka pokazuje moment wyciskania kropli z kapilary

Fig. 4. Temperature profile in wettability and infiltration tests for procedure CH (a) and CP* (b), illustrating the three stages: I - heating to test temperature, II - 5 or 15 min at a test study, III - cooling to room temperature
*arrow marks the moment of drop squeezing through capillary



Rys. 5. Przekrój poprzeczny (a) oraz mikrostruktura (b) układu Al/Ni^{px}, (CP: 700°C, 5 min)

Fig. 5. Cross-section (a) and microstructure (b) of Al/Ni^{px} system, (CP: 700°C, 5 min)

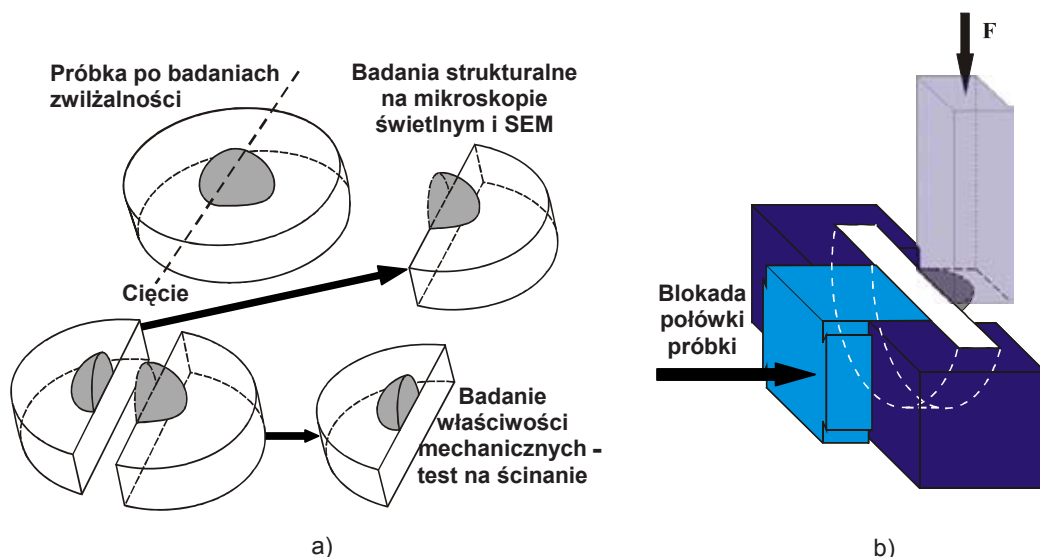
Podczas badań zwilżalności stosowano rejestrację za pomocą wysokorozdzielczej kamery cyfrowej Microtron 1310, z możliwością rejestracji 1000 klatek na sekundę, natomiast uzyskane obrazy poddawano analizie za pomocą oprogramowania ASTRAView© opracowanego przez IENI-CNR, Genua, Włochy [14], służącego do obliczania kąta zwilżania oraz geometrycznych parametrów kropli, w tym: H - wysokość kropli, D - średnica kropli, d - średnica kropli w miejscu kontaktu z podłożem.

Bezpośrednio przed badaniami próbkę Al czyszczono mechanicznie, po czym razem z podłożem odtłuszczano w płuczce ultradźwiękowej, najpierw w acetonie, a następnie w alkoholu etylowym i po wysuszeniu umieszczano badane materiały w komorze próżniowej. Badania kinetyki zwilżania wykonywano w próżni ($4,96 \times 10^{-7}$ – $1,11 \times 10^{-5}$ hPa) i temperaturze $T = 700^\circ\text{C}$ dla czasu kontaktu aluminium z podłożem niklowym – 5 i 15 minut.

W trakcie całego cyklu badań (od temperatury pokojowej poprzez nagrzewanie i chłodzenie po badaniach) prowadzono ciągłą rejestrację następujących parametrów:

- ciśnienie w komorze badawczej (poziom próżni),
- zawartość gazów resztkowych za pomocą spektrometru kwadrupolowego Pfeiffer QMS-200,
- temperatura na stoliku badawczym,
- geometryczne parametry kropli.

W celu określenia wpływu badanych czynników na reaktywność w układzie Al/Ni po badaniach zwilżalności uzyskane pary typu kropla Al/podłoże niklowe przecinano w kierunku prostopadłym do podłoża, po czym jedną połowę każdej próbki poddawano badaniom strukturalnym na mikroskopie optycznym Neophot 32 w świetle spolaryzowanym przy powiększeniu od 25 do 500 razy (rys. 5,12,13,16,19,22) oraz na mikroskopie skaningowym STEREOCAN420 (rys. 14,16,19,23). Wykonano również pomiary mikrotwardości badanych próbek za pomocą mikrotwardościomierza Hanemanna zamontowanego na mikroskopie metalograficznym Neophot 2 (rys. 15,18,21,24). Przy pomiarze mikrotwardości stosowano docisk stempla 10 i 20 gram. Drugą połowę próbki poddawano próbom wytrzymałości na ścinanie na maszynie wytrzymałościowej hydraulicznej INSTRON 8874 firmy Intron aby określić wytrzymałość powstałego połączenia kropla/podłoże. Metodę oraz sposób przeprowadzonych badań, szczegółowo opisane w pracy [17] przedstawia rysunek 6.



Rys. 6. Procedura stosowana po badaniach zwilżalności w celu określenia struktury granic rozdzielu [17]: a) przecinanie próbki, b) schemat testu na ścinanie próbek po badaniach zwilżalności

Fig. 6. Procedure to study wetting-interface structure-bonding relationship [17]: a) sample cutting, b) push-off shear test after wettability tests

Wyniki badań

Na podstawie przeprowadzonych badań porównawczych określono wpływ sposobu i czasu kontaktu oraz obróbki powierzchni podłoża (utlenienie) na oddziaływanie ciekłego aluminium z podłożem niklowym. Warunki przeprowadzonych badań oraz otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1 oraz przedstawiono na rysunkach 7–10. Wszystkie badane pary materiałów wykazują wysoką zwilżalność i bardzo dobre rozpyływanie się kropli metalu po powierzchni podłoży zarówno nieutlenionych, jak i utlenionych. W większości przypadków intensywne rozpyływanie się kropli powodowało, że jej obraz był częściowo zasłonięty ekranami grzewczymi aparatury. W takich sytuacjach wykonano pomiar tylko dla jednego „widocznego” kąta, pomimo że stosowane w badaniach oprogramowanie pozwala niezależnie wyznaczać wartości osobno lewego (θ_L) i prawego (θ_P) kąta. Dla utlenionego podłoża niklowego kąt zwilżania w przypadku kropli pozbawionej powłoki tlenkowej (procedura CP) jest o około 8° wyższy niż w przypadku kropli pokrytych powłoką tlenkową (procedura CH).

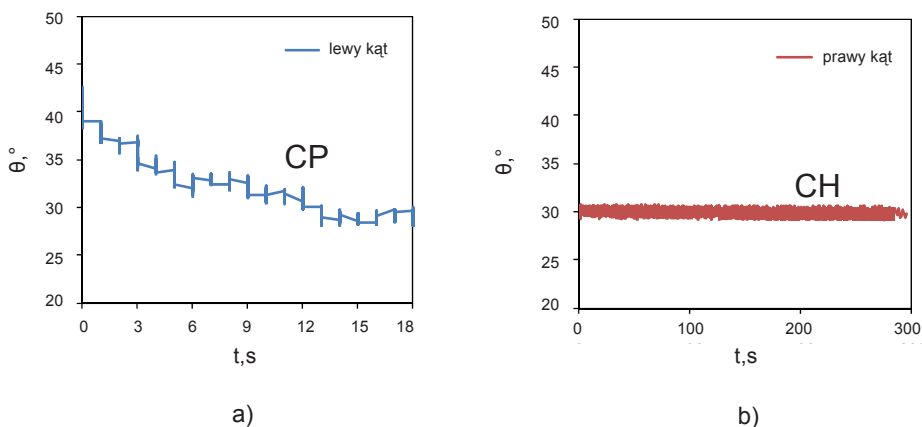
Tabela 1. Zestawienie wyników badań: kąt zwilżania (θ), grubość SPR i wytrzymałość na ścinanie (τ)Table 1. Tests results: contact angle (θ), RPR thickness and shear strength (τ)

| Podłoże | Warunki badań | | | Kąt zwilżania θ , ° | Grubość SPR, μm | Wytrzymałość na ścinanie τ , MPa |
|------------------|---------------|--------------|---|-------------------------------|-------------------------------|---|
| | Metoda | Czas, min | Próżnia, hPa | | | |
| Ni | CP | 5 | $7,99 \times 10^{-6} - 7,69 \times 10^{-6}$ | 30 | 80 | 33,9 |
| Ni | CH | 5 | $7,23 \times 10^{-6} - 6,49 \times 10^{-6}$ | 30 | 65 | - |
| Ni ^{ox} | CP | 5 | $1,11 \times 10^{-5} - 9,70 \times 10^{-6}$ | 35 | 60 | 55,6 |
| Ni ^{ox} | CH | 5 | $5,50 \times 10^{-6} - 5,18 \times 10^{-6}$ | 26 | 50 | 63,1 |
| Ni | CH | 15 | $4,96 \times 10^{-7} - 3,67 \times 10^{-7}$ | 23 | ~40 | - |

Na rysunku 7 przedstawiono porównanie kinetyki zwilżania na nieutlenionych podłożach Ni w zadanym czasie 5 min w zależności od stosowanych procedur wytwarzania kropli CH i CP, różniących się sposobem kontaktu kropli Al z podłożem. W przypadku procedury CH, stała próbka Al znajduje się w kontakcie z podłożem niklowym podczas 90 minut nagrzewania od temperatury pokojowej do temperatury badań 700°C i można się spodziewać, że na proces zwilżania i rozplływania się kropli po powierzchni podłoża mogą mieć istotny wpływ dwa czynniki, tj.:

1. obecność pierwotnej powłoki tlenkowej na próbce Al, która utrudnia powstawanie ścisłego ciągłego kontaktu Al/Ni,
2. oddziaływanie w układzie Al/Ni w stanie stałym na skutek wzajemnej dyfuzji składników pomiędzy kontaktującymi się materiałami, któremu może towarzyszyć zjawisko kontaktowego topienia (*contact melting*) na skutek wzajemnej dyfuzji kontaktujących się materiałów prowadzącej do powstawania warstwy niskotopliwej eutektyki (zgodnie z układem równowagi Al-Ni w temperaturze ~ 640°C tworzy się eutektyka Al-Al₃Ni, rys. 11) [15].

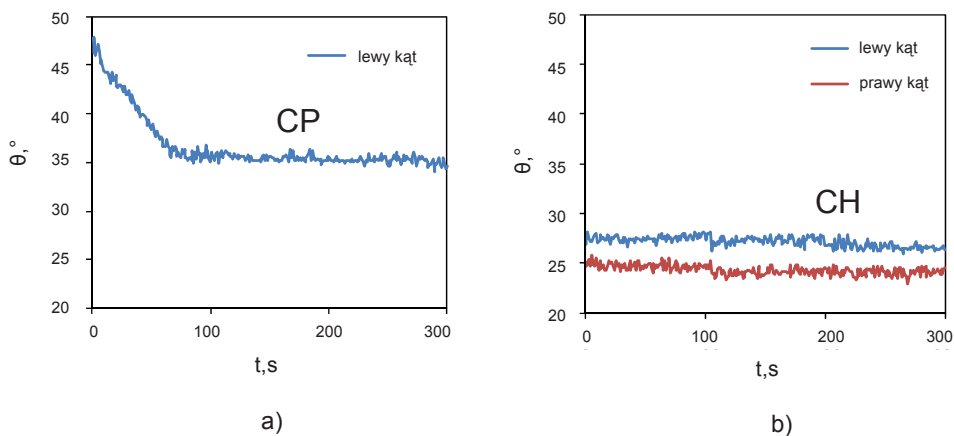
W przypadku procedury CP, w przeciwieństwie do procedury CH, nie ma okresu przejściowego i oczyszczona z pierwotnej powłoki tlenkowej kropla Al tworzy ścisły kontakt z podłożem od razu po jej osadzeniu z kroplówki. Wpływa to bezpośrednio na kinetykę oddziaływania w układzie w taki sposób, że kropla Al zwilża podłoże natychmiast i rozplyna się z dużą szybkością powodując, że już po czasie 18 sekund jej jedna krawędź przesunęła się poza obszar rejestracji kamery i tak pierwszy zmierzony kąt wynosi 38° a ostatni $\theta_L=30^\circ$ (rys. 7).



Rys. 7. Kinetyka zwilżania dla układu Al/Ni: a) CP, 700°C, 5 min, b) CH, 700°C, 5 min

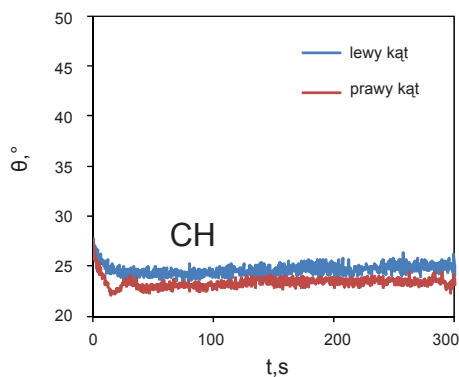
Fig. 7. Wettability kinetics of Al/Ni couple: a) CP, 700°C, 5 min, b) CH, 700°C, 5 min

Rysunek 8 przedstawia wykresy kinetyki zwilżania utlenionego podłoża niklowego przez ciekłe aluminium ($\text{Al}/\text{Ni}^{\text{ox}}$). Wykres 8a obrazuje wyniki uzyskane w przypadku procedury CP natomiast wykres 8b przedstawia wyniki pomiarów dla procedury CH w czasie 5 minut przy temperaturze 700°C. Dla $\text{Al}/\text{Ni}^{\text{ox}}$ (CP, 5 min) zarejestrowany kąt zwilżania ma wartość 35°. W przypadku procedury CH średni kąt zwilżania ma wartość 26°. Dla dłuższego czasu kontaktu (15 minut) kropli Al z nieutlenionym podłożem niklowym i procedury CH (Al/Ni , CH) średni zmierzony kąt zwilżania ma najniższą wartość spośród badanych układów i wynosi on 23° (rys. 9). Wpływ na to mają warunki badań, dokładniej: wartość próżni. Próżnia, w której przeprowadzane jest to badanie jest o rząd wielkości niższa niż w pozostałych badanych przypadkach i wynosi 10^{-7} mbar. Porównanie kinetyki zwilżania układu Al/Ni przy zastosowaniu procedury CH, w czasie 5 i 15 minut przedstawiono na rysunku 10. Różnica w wielkości zarejestrowanego kąta zwilżania wynosząca około 7° wynika najprawdopodobniej z różnych wartości próżni (tabela 1). W 15-minutowej próbie była ona znacznie lepsza (prawie o jeden rząd wielkości) w porównaniu do 5-minutowego testu. Podobne zjawisko wpływu poziomu próżni na wartość kątów zwilżania stwierdzono wcześniej dla układów $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [18] oraz Sn/Cu [19].



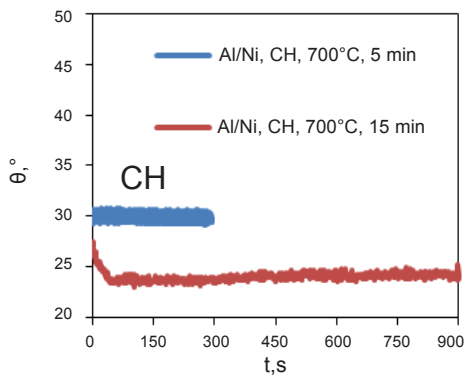
Rys. 8. Kinetyka zwilżania dla układu Al/Ni^{ox}: a) CP, 700°C, 5 min, b) CH, 700°C, 5 min

Fig. 8. Wettability kinetics of Al/Ni^{ox} couple: a) CP, 700°C, 5 min, b) CH, 700°C, 5 min



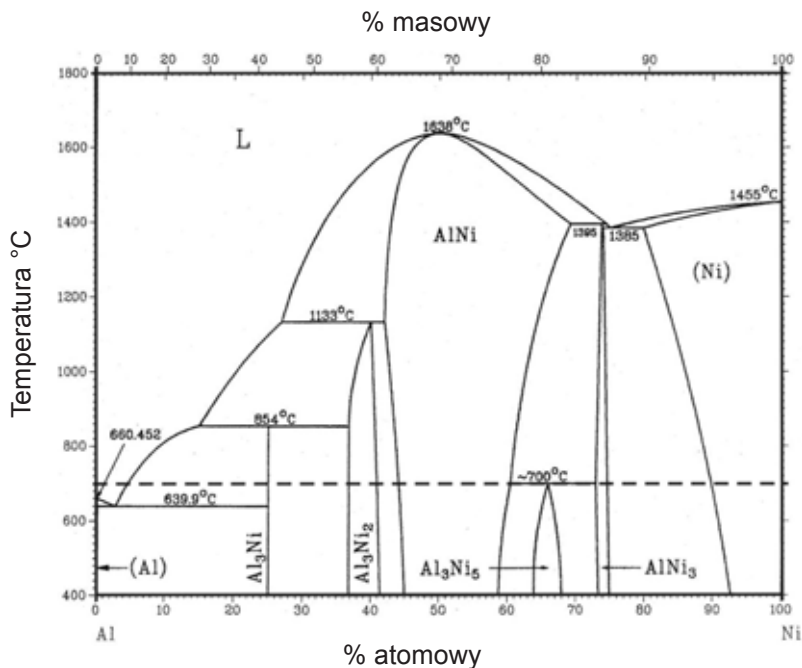
Rys. 9. Kinetyka zwilżania dla układu Al/Ni: CH, 700°C, 15 min

Fig. 9. Wettability kinetics of Al/Ni couple: CH, 700°C, 15 min



Rys. 10. Kinetyka zwilżania dla układu Al/Ni: CH, 700°C, 5 i 15 min

Fig. 10. Wettability kinetics of Al/Ni couple: CH, 700°C, 5 and 15 min



Rys. 11. Wykres równowagi fazowej Al/Ni [15]

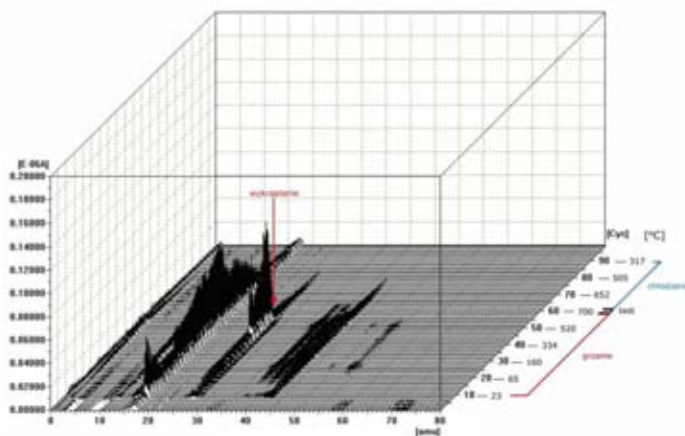
Fig. 11. Al-Ni phase diagram [15]

Przykładową analizę gazów resztkowych wydzielających się podczas testów przedstawiono na rysunku 12. W przypadku procedury CP (rys. 12a i 12c) na wykresach obserwujemy wyraźne piki przy wartościach mas atomowych: 18, 28 i 44 (odpowiadające H₂O, CO i CO₂). Powstawanie CO i CO₂ może wynikać z faktu stosowania w badaniach kroplówki grafitowej, z której w procedurze CP wykraplane jest aluminium. Grafit reagując z gazami resztkowymi w komorze próżniowej (H₂O i O₂) tworzy gazowe produkty CO i CO₂, które następnie usuwane są poprzez ciągle pracujące pompy próżniowe. Dla podłoża utlenionego (rys. 12c) powyższe piki są nawet bardziej intensywne, choć w tym przypadku moglibyśmy się raczej spodziewać spadku intensywności pików ze względu na desorpcję wody i odparowanie zanieczyszczeń węglowodorowych (pozostałych z płukania w rozpuszczalnikach organicznych przed badaniami) z podłoża, już podczas wstępnego utleniania niklu w 200°C przez 120 minut.

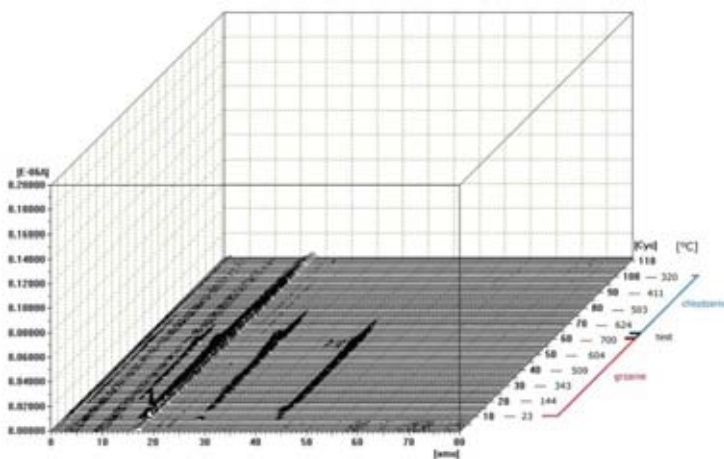
Zaobserwować także można, że w momencie wykrapiania aluminium intensywność piku odpowiadającego wodzie (amu 18) spada. Wiąże się to z reakcją utleniania aluminium w obecności par wody, zgodnie z równaniem: $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\uparrow$, co zostało szerzej opisane w pracy [12].

Wyniki przeprowadzonych badań wytrzymałości na ścinanie układów Al/Ni po badaniach zwilżalności wykazały, że największą wytrzymałość wykazuje próbka po badaniach metodą CH na utlenionym podłożu niklowym a najniższą Al/Ni na podłożu nieutlenionym po badaniach zwilżalności metodą CP (tabela 1). Układ z ciekłą, zwartą SPR otrzymany po osadzeniu kropli Al metodą CH na utlenionym podłożu niklowym jest najbardziej wytrzymały na ścinanie spośród badanych układów. Dla Al/Ni^{ox} wartość naprężenia ścinającego wynosi 63,1 MPa, natomiast dla układu Al/Ni otrzymanego metodą CP ta wartość wynosi tylko 33,9 MPa.

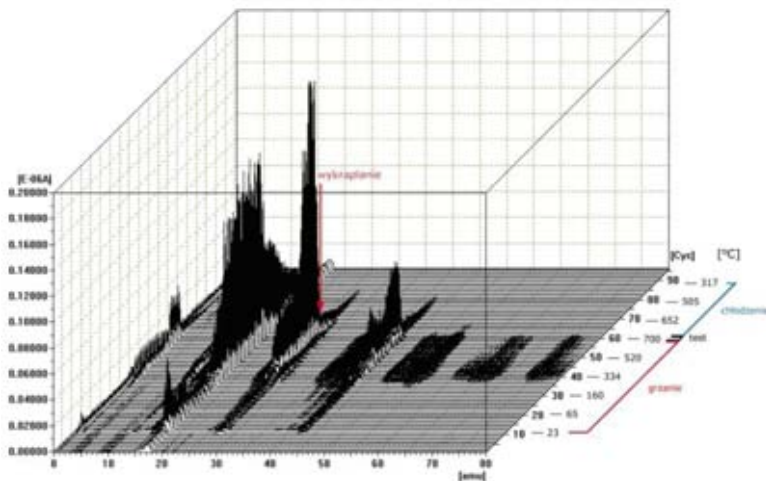
a)



b)



c)



Rys. 12. Zmiany zawartości gazów resztkowych, wydzielających się w trakcie testu, dla układów:
a) Al/Ni (CP: 700°C, 5 min); b) Al/Ni (CH: 700°C, 5 min); c) Al/Ni^{ox} (CP: 700°C, 5 min)

Fig. 12. Residual gas analysis during tests in: a) Al/Ni (CP: 700°C, 5 min);
b) Al/Ni (CH: 700°C, 5 min); c) Al/Ni^{ox} (CP: 700°C, 5 min)

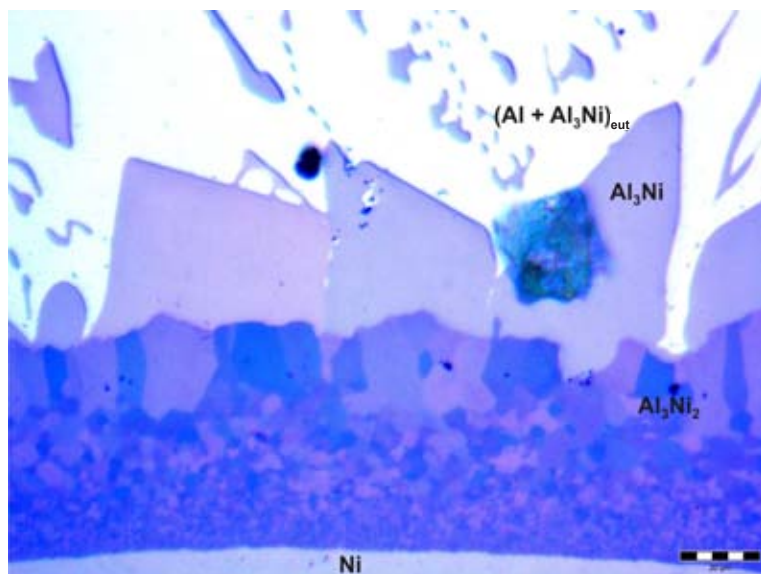
Badania strukturalne

Obserwacje strukturalne poprzecznych przekrojów par materiałów Al/Ni oraz Al/Ni^{ox} na mikroskopie świetlnym z wykorzystaniem światła spolaryzowanego pozwalają na stosunkowo łatwą identyfikację poszczególnych faz na podstawie różnicy ich kolorów podczas zmiany ustawienia pozycji polaryzatora i analizatora. We wszystkich próbkach, niezależnie od warunków ich wytwarzania, stwierdzono dwufazowy skład kropli początkowo czystego aluminium oraz powstawanie strefy przejściowej pomiędzy kroplą a podłożem (rys. 13,14,17,20,23).

Obserwacje na mikroskopie optycznym w świetle spolaryzowanym wykazały, że struktura kropli składa się głównie z eutektyki (Al-Al₃Ni), w której są rozmieszczone pojedyncze blokowe wydzielenia fazy Al₃Ni o charakterystycznym ciemnoniebieskim zabarwieniu. Strefa Produktów Reakcji (SPR) składa się (obok fazy Al₃Ni) z kilku warstw odpowiadających fazie Al₃Ni₂ (ciemnognatowa). W przypadku niniejszych badań warstwa Al₃Ni przyległa do kropli jest nieciągła i składa się z dużych ziaren o rozwiniętej powierzchni. Jej charakter wyraźnie wskazuje na powstawanie tych wydzieleni ze stanu ciekłego i heterogeniczne zarodkowanie na podłożu, a właściwie na powstałej na skutek oddziaływania fazy Al₃Ni₂. Faza ta tworzy ciągłą warstwę zbudowaną z prawie 3-krotnie mniejszych ziaren w porównaniu do fazy Al₃Ni. Patrząc na zróżnicowane zabarwienie wewnątrz SPR można mieć wrażenie, że istnieje kilka warstw mających odmienną strukturę od warstwy Al₃Ni oraz występującej tuż pod nią warstwy fazy Al₃Ni₂, ale obserwacje badanych układów przy użyciu mikroskopu skaningowego potwierdzają obecność w badanych układach obok fazy Al₃Ni jedynie fazy Al₃Ni₂.

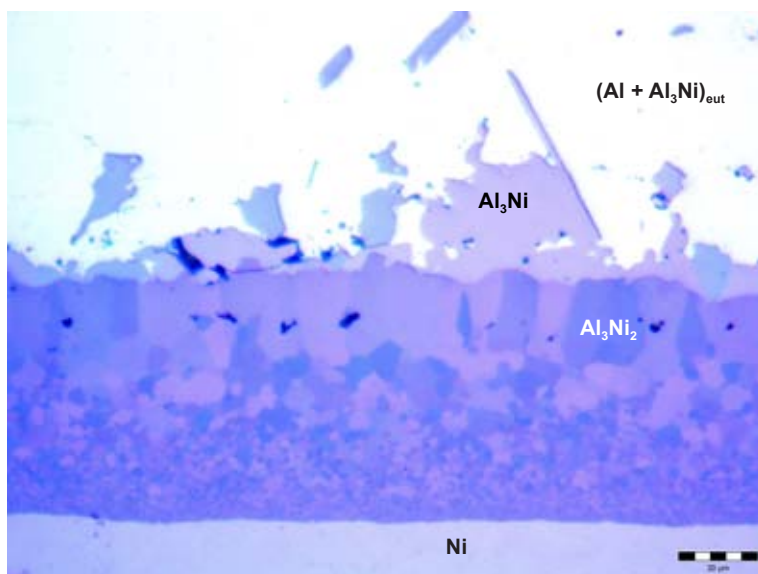
Badania strukturalne przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały obecność strefy produktów reakcji złożonej tylko z faz Al₃Ni i Al₃Ni₂ we wszystkich badanych układach. Obecność innych faz nie została potwierdzona (rys. 15,18,21,24).

Pomimo, że nie stwierdzono wpływu warunków badań na ilość, typ i kolejność powstających faz w badanych układach typu Al/Ni, analiza wyników obserwacji strukturalnych zestawionych w tabeli 1 wskazuje na zróżnicowaną grubość SPR, jak i warstw przejściowych odpowiadających poszczególnym fazom. W przypadku zastosowania procedury CP uzyskano większą grubość SPR, co świadczy o większej skali zachodzącej reakcji ze względu na fakt usunięcia powłoki tlenkowej z ciekłej kropli Al. Z powłoką tlenkową mamy natomiast do czynienia w procedurze CH, gdzie jest ona czynnikiem hamującym oddziaływanie a więc sprzyjającym powstaniu cieńszych warstw w SPR. Wpływ procedury badań przejawia się również w niejednakowej wielkości wydzieleni fazy Al₃Ni: w przypadku procedury CP powstają wydzielenia o wymiarach 40 μm (rys. 13), natomiast przy stosowaniu procedury CH wydzielenia te mają znacznie mniejszą wielkość, ok. 20 μm (rys. 14). Po zastosowaniu do badanego układu Al/Ni procedury CH, na powierzchni kropli Al jest zawsze obecna pierwotna powłoka tlenkowa natomiast reakcja pomiędzy Al i Ni nie zachodzi tak gwałtownie. Widoczna jest raczej eutektyczna faza Al+Al₃Ni niż wydzielenia Al₃Ni (rys. 14).



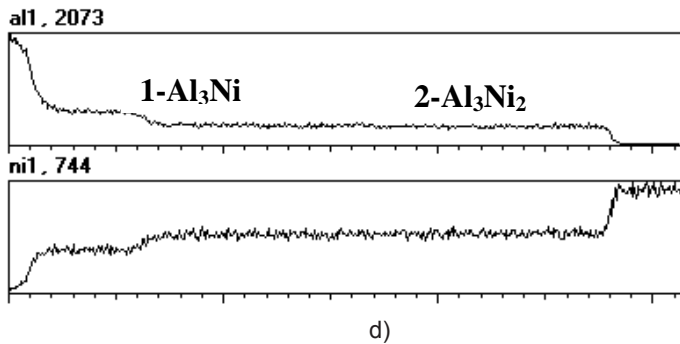
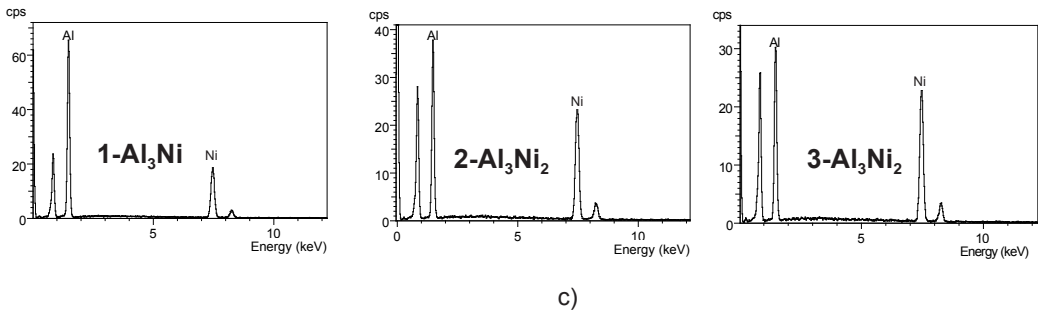
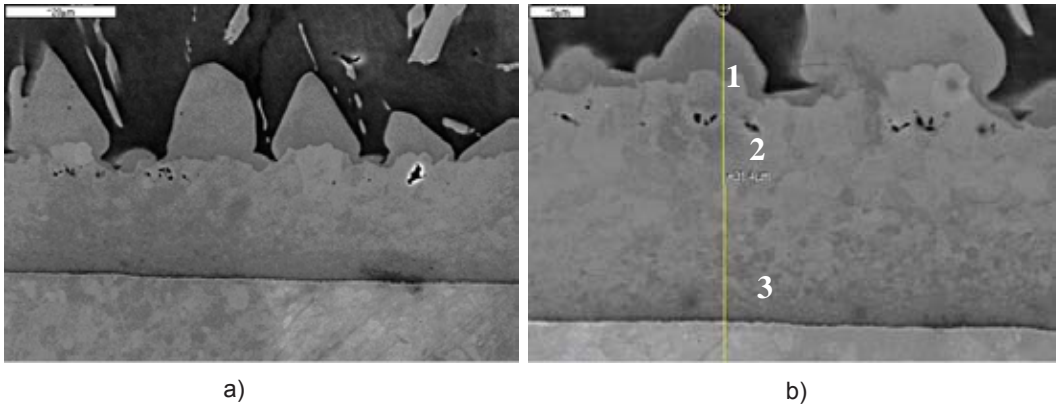
Rys. 13. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki Al/Ni po badaniach zwilżalności (CP: 700°C, 5 min), powiększenie 500x

Fig. 13. Microstructure of Al/Ni couple after wettability test (CP: 700°C, 5 min), magnification 500x



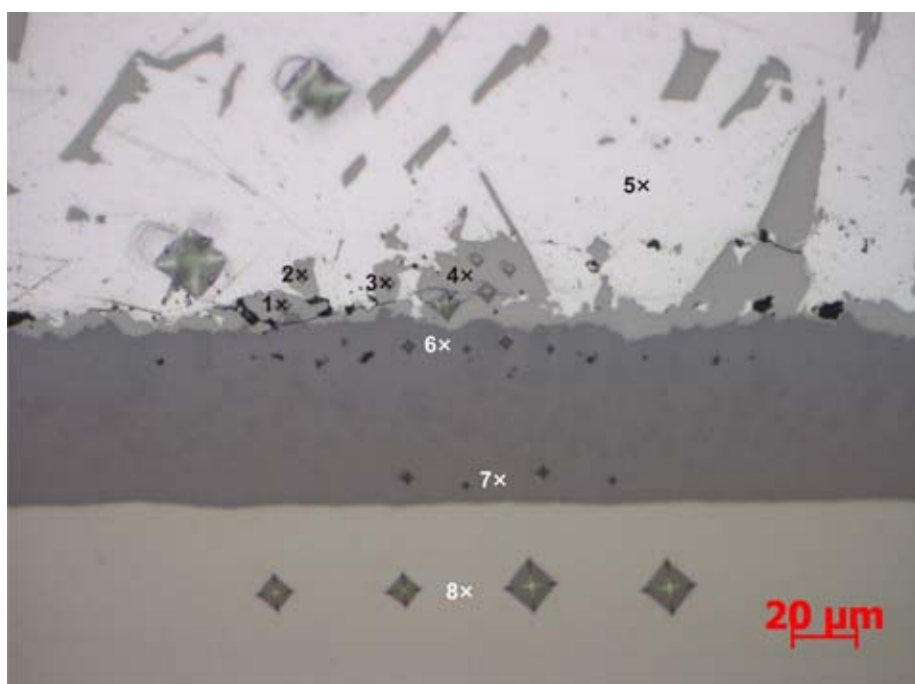
Rys. 14. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki Al/Ni po badaniach zwilżalności (CH: 700°C, 5 min), powiększenie 500x

Fig. 14. Microstructure of Al/Ni couple after wettability test (CH: 700°C, 5 min), magnification 500x



Rys. 15. Obrazy SEM (a,b) oraz punktowa i liniowa analiza EDS (c,d) próbki Al/Ni w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku b) w punktach 1-3 po badaniach zwilżalności (CH: 700°C, 5 min)

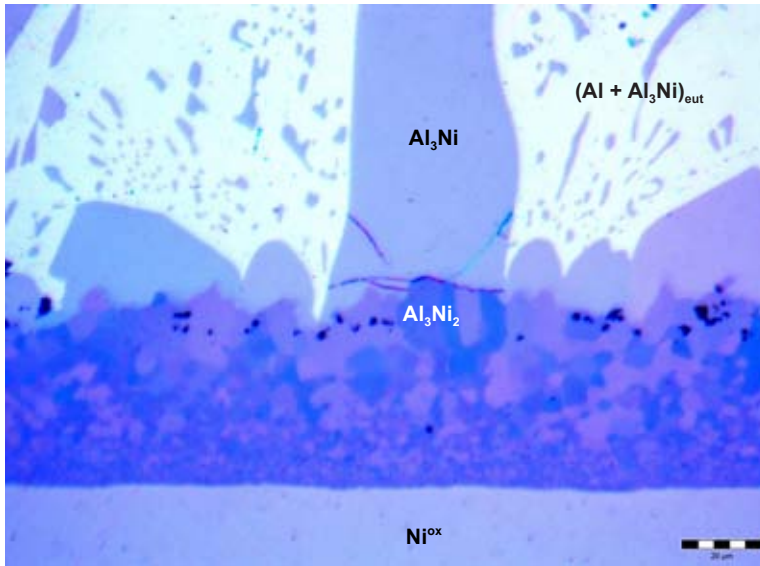
Fig. 15. SEM pictures (a,b) and EDS analysis (c,d) of Al/Ni couple from microregions marked in figure b) in points 1-3 after wettability test (CH: 700°C, 5 min)



| Punkt | Mikrotwardość HV 0,1 | Mikrotwardość HV 0,2 | Faza |
|-------|----------------------|----------------------|--|
| 1 | 570 | - | Al ₃ Ni |
| 2 | 863 | - | Al ₃ Ni |
| 3 | 744 | - | Al ₃ Ni |
| 4 | 863 | 661 | Al ₃ Ni |
| 5 | 28 | - | (Al + Al ₃ Ni) _{eut} |
| 6 | 1458 | 1009 | Al ₃ Ni ₂ |
| 7 | 1281 | 1049 | Al ₃ Ni ₂ |
| 8 | 126 | 112 | Ni |

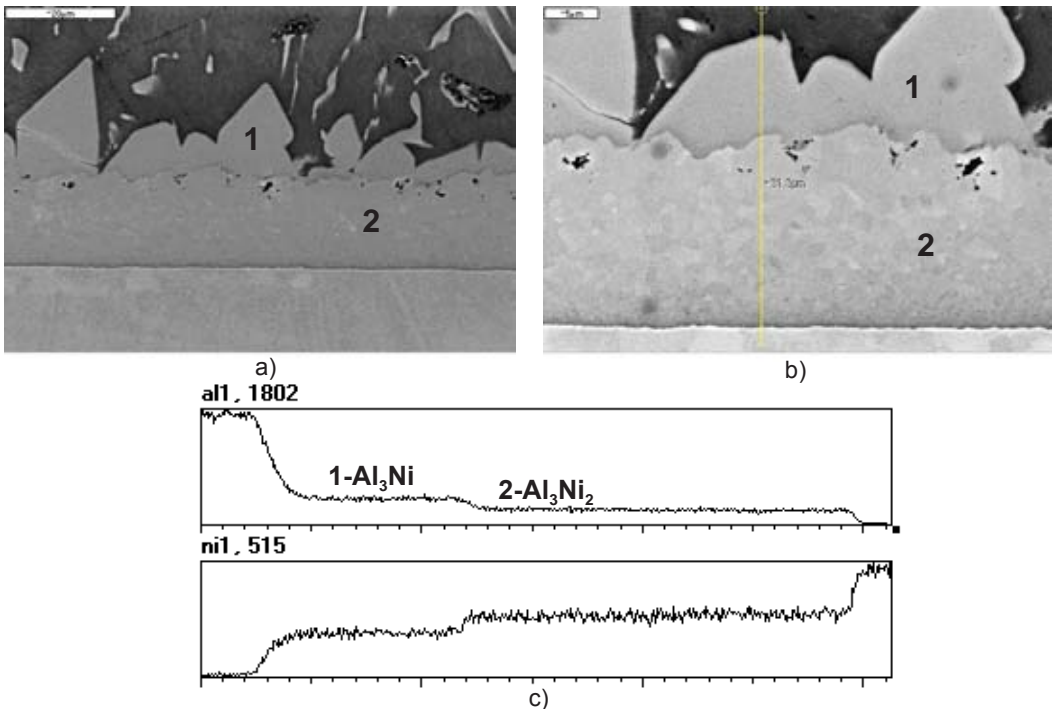
Rys. 16. Pomiary mikrotwardości Al/Ni po badaniach zwilżalności (CH: 700°C, 5 min) w punktach 1–8; obciążenie 10 i 20 g

Fig. 16. Microhardness tests of Al/Ni couple after wettability tests (CH: 700°C, 5 min) in points 1–8; loading 10 and 20 g



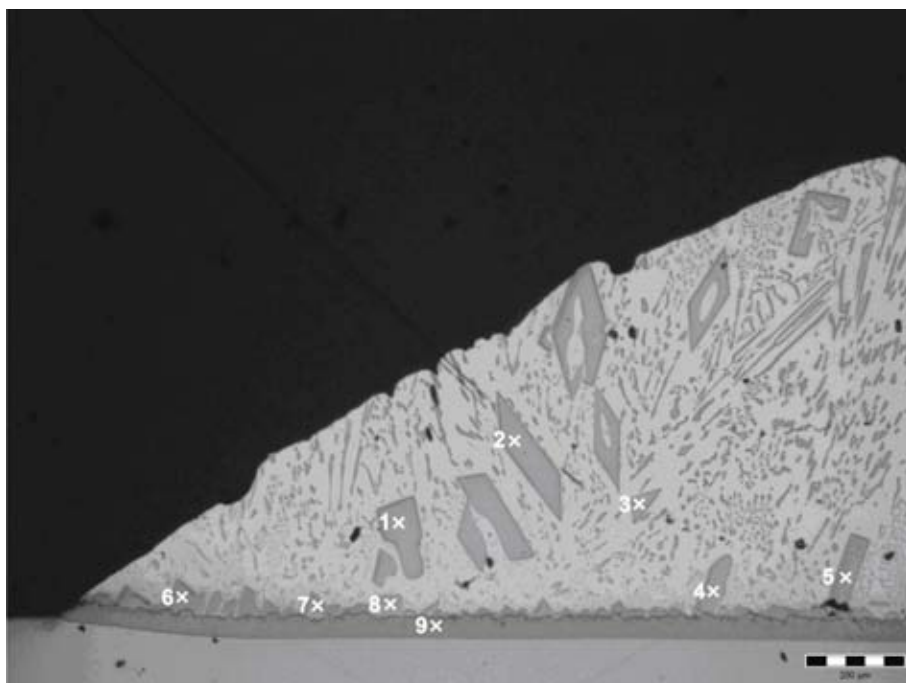
Rys. 17. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki Al/Ni^{ox} po badaniach zwilżalności (CP: 700°C, 5 min); powiększenie 500x

Fig. 17. Microstructure of cross-sectioned Al/Ni^{ox} couple after wettability test (CP: 700°C, 5 min); magnification 500x



Rys. 18. Obrazy SEM (a,b) i analiza EDS (c) próbki Al/Ni^{ox} w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku b) w punktach 1-2 po badaniach zwilżalności (CP: 700°C, 5 min)

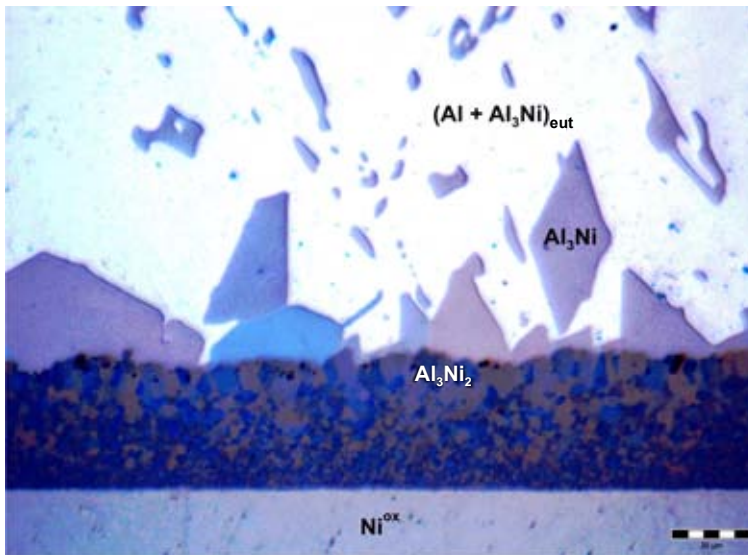
Fig. 18. SEM pictures (a,b) and EDS analysis (c) of Al/Ni^{ox} couple from microregions marked in figure b) in points 1-2 after wettability test (CP: 700°C, 5 min)



| Punkt | Mikrotwardość HV 0,1 | Mikrotwardość HV 0,2 | Faza |
|-------|----------------------|----------------------|---------------------------------|
| 1 | 1281 | 900 | Al ₃ Ni |
| 2 | 958 | 729 | Al ₃ Ni |
| 3 | 958 | 970 | Al ₃ Ni |
| 4 | 1012 | 837 | Al ₃ Ni |
| 5 | 1135 | 867 | Al ₃ Ni |
| 6 | 908 | 705 | Al ₃ Ni |
| 7 | 1012 | 729 | Al ₃ Ni |
| 8 | 862 | 807 | Al ₃ Ni |
| 9 | 1458 | 1188 | Al ₃ Ni ₂ |

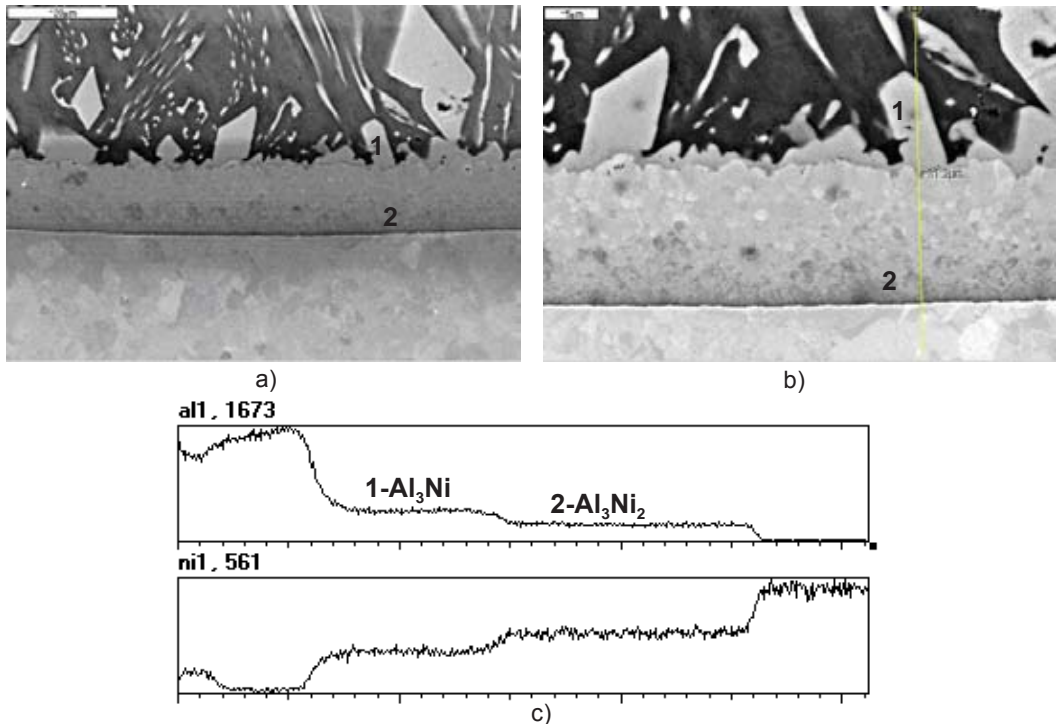
Rys. 19. Pomiar mikrohardości próbki Al/Ni^{px} po badaniach zwilżalności (CP: 700°C, 5 min) w punktach 1-9; obciążenie 10 i 20g

Fig. 19. Microhardness tests of Al/Ni^{px} couple after wettability tests (CP: 700°C, 5 min) in points 1-9; loading 10 and 20 g



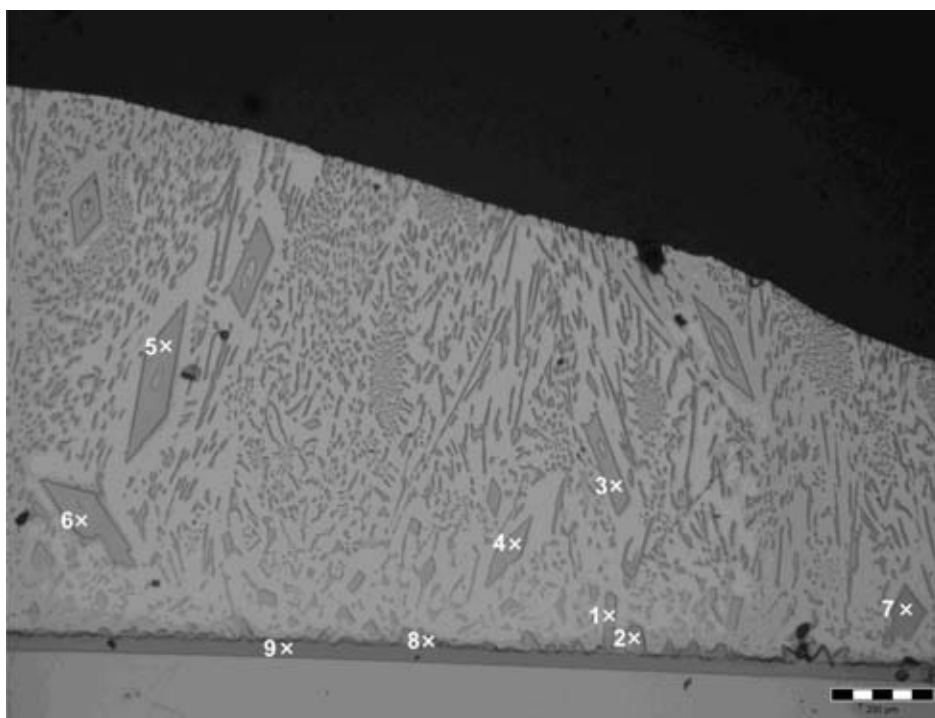
Rys. 20. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki Al/Ni^{ox} po badaniach zwilżalności (CH: 700°C, 5 min); powiększenie 500x

Fig. 20. Microstructure of cross-section of Al/Ni^{ox} couple after wettability test (CH: 700°C, 5 min); magnification x 500



Rys. 21. Obrazy SEM (a,b) i analiza EDS (c) próbki Al/Ni^{ox} w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku b) w punktach 1-2 po badaniach zwilżalności (CP: 700°C, 5 min)

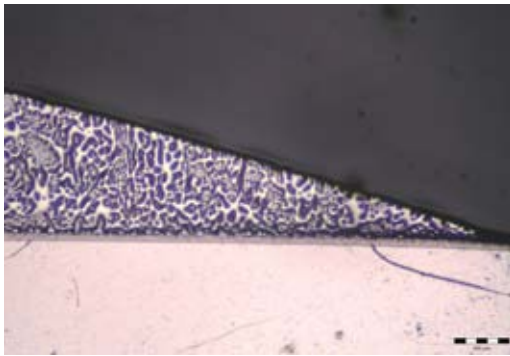
Fig. 21. SEM pictures (a,b) and EDS analysis (c) of Al/Ni^{ox} couple from microregions marked in figure b) in points 1-2 after wettability test (CP: 700°C, 5 min)



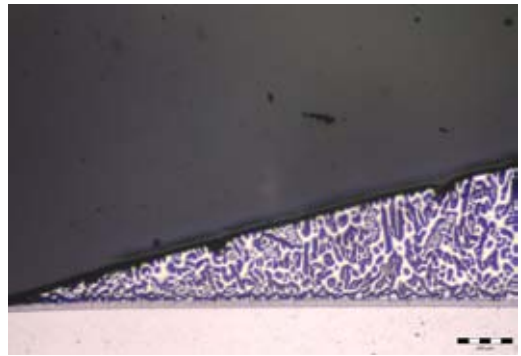
| Punkt | Mikrotwardość HV 0,1 | Mikrotwardość HV 0,2 | Faza |
|-------|----------------------|----------------------|---------------------------------|
| 1 | 648 | - | Al ₃ Ni |
| 2 | 908 | 661 | Al ₃ Ni |
| 3 | 958 | 584 | Al ₃ Ni |
| 4 | 1135 | 729 | Al ₃ Ni |
| 5 | 1071 | 602 | Al ₃ Ni |
| 6 | 1071 | 837 | Al ₃ Ni |
| 7 | 1012 | 837 | Al ₃ Ni |
| 8 | 780 | - | Al ₃ Ni |
| 9 | 1205 | 1139 | Al ₃ Ni ₂ |

Rys. 22. Pomiary mikrotwardości próbki Al/Ni^{ox} po badaniach zwilżalności (CH: 700°C, 5 min) w punktach 1–9; obciążenie 10 i 20 g

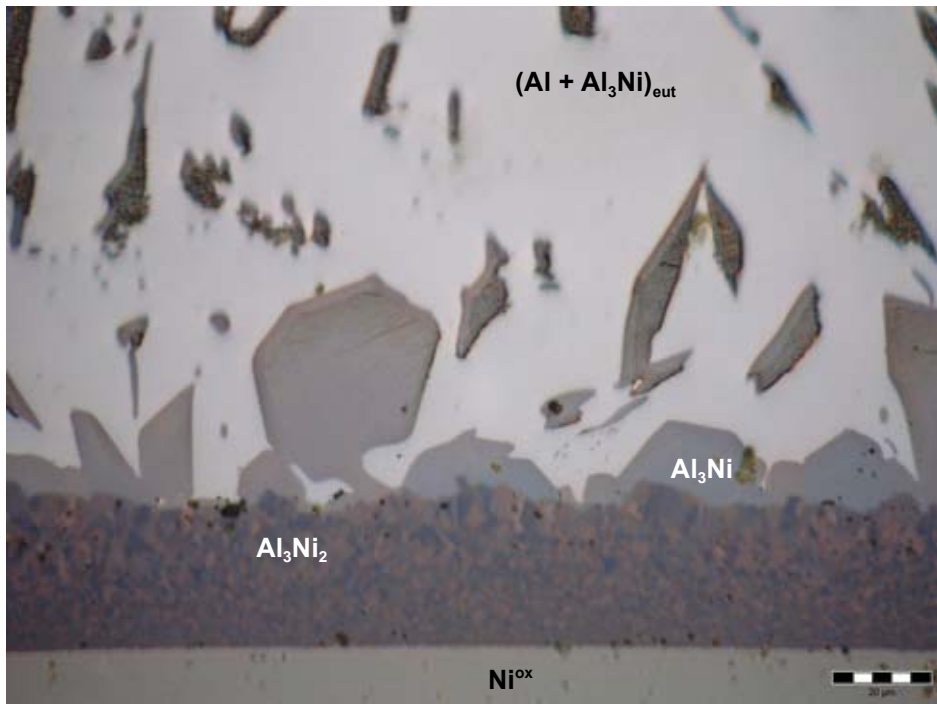
Fig. 22. Microhardness tests of Al/Ni^{ox} couple after wettability tests (CH: 700°C, 5 min) in points 1–9; loading 10 and 20 g



a)



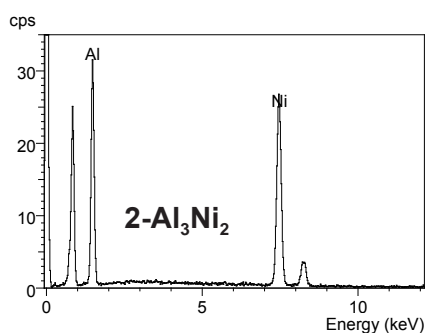
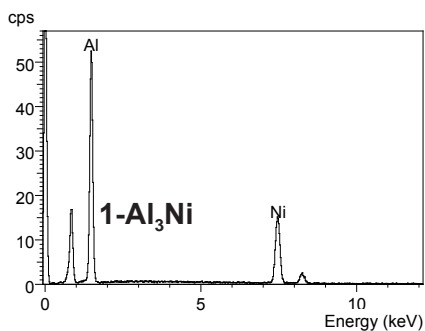
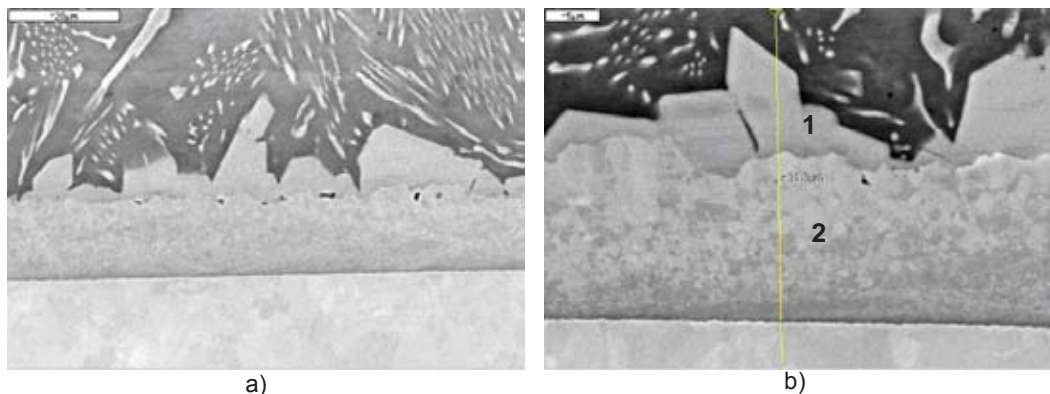
b)



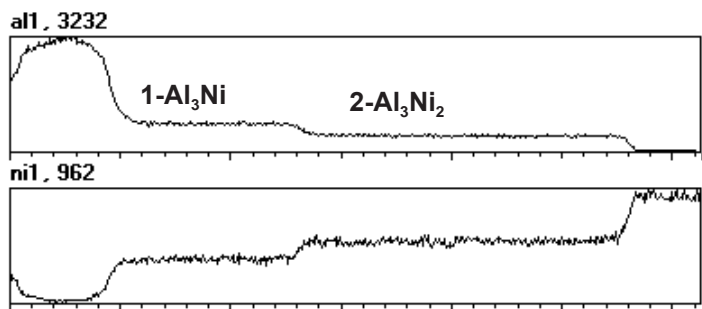
c)

Rys. 23. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki Al/Ni^{ox} po badaniach zwilżalności (CH: $700^{\circ}C$, 15 min); a, b - prawy i lewy brzeg kropla - powiększenie 50x, c - granica rozdziału kropla/podłoże - powiększenie 500x

Fig. 23. Microstructure of Al/Ni^{ox} couple after wettability test (CH: $700^{\circ}C$, 15 min); a, b - right and left drop side, respectively - magnification 50x, c - drop/substrate interface, magnification 500x



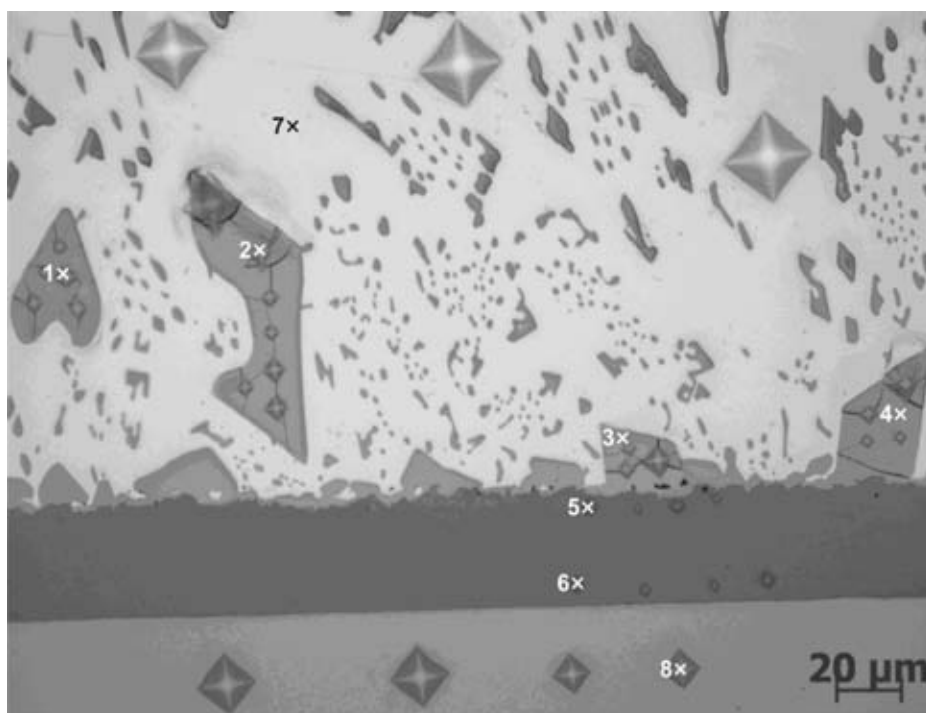
c)



d)

Rys. 24. Obrazy SEM (a,b) i analiza EDS (c,d) próbki Al/Ni^{ox} w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku b) w punktach 1-2 po badaniach zwilżalności (CH: 700°C, 15 min)

Fig. 24. SEM pictures (a,b) and EDS analysis (c,d) of Al/Ni^{ox} couple from microregions marked in figure b) in points 1-2 after wettability test (CH: 700°C, 15 min)



| Punkt | Mikrotwardość HV 0,1 | Mikrotwardość HV 0,2 | Faza |
|-------|----------------------|----------------------|------------------------|
| 1 | 863 | 602 | Al_3Ni |
| 2 | 678 | 640 | Al_3Ni |
| 3 | 820 | - | Al_3Ni |
| 4 | 863 | 661 | Al_3Ni |
| 5 | 1135 | - | Al_3Ni_2 |
| 6 | 1135 | 1009 | Al_3Ni_2 |
| 7 | 31 | 1049 | $(Al + Al_3Ni)_{eut.}$ |
| 8 | 131 | 112 | Ni |

Rys. 25. Pomiary mikrotwardości próbki Al/Ni^{ox} po badaniach zwilżalności (CH: 700°C, 15 min) w punktach 1-8; obciążenie 10 i 20 g

Fig. 25. Microhardness tests of Al/Ni^{ox} couple after wettability tests (CH: 700°C, 15 min) in points 1-8; loading 10 and 20 g

Wnioski

1. Zwilżalność w układzie Al/Ni ma charakter reaktywny.
2. Na skutek oddziaływania pomiędzy ciekłym Al a podłożem Ni lub Ni^{ox} w temperaturze 700°C na granicy rozdziału powstają ciągle warstwy produktów reakcji. Są to od strony kropli kolejno fazy Al₃Ni i Al₃Ni₂. Obserwacje strukturalne potwierdzają tworzenie się wydzielen Al₃Ni w kropli i regionu strefy produktów reakcji między kroplą aluminium a podłożem niklowym.
3. Usuwanie *in situ* pierwotnej powłoki tlenkowej z ciekłego Al w procedurze CP wpływa na strukturę granicy rozdziału kropli z podłożem. Powstaje grubsza warstwa produktów reakcji niż w przypadku procedury CH, w której istniejąca powłoka tlenkowa jest czynnikiem blokującym zachodzenie reakcji między kroplą i podłożem. Grubość powstającej warstwy zależy więc od procedury badawczej i jest związana z obecnością pierwotnej amorficznej powłoki tlenkowej na kropli Al oraz utlenieniem powierzchni podłoża: mniejsza grubość strefy przejściowej i drobniejsze wydzielenia powstają w przypadku utlenionej kropli Al na utlenionym podłożu niklowym.
4. Utlenianie powierzchni podłoża niklowego nie wykazuje negatywnego wpływu na przebieg kinetyki zwilżania czystym aluminium. W przypadku podłoży utlenionych uzyskano cieńsze SPR (w porównaniu do podłoży nieutlenionych) między Al i Ni i większą wytrzymałość powstającego połączenia. Co więcej, utlenienie powierzchni niklu może pozytywnie wpływać na właściwości połączenia albowiem obecność NiO powoduje zahamowanie wzrostu strefy produktów reakcji natomiast ciekłe aluminium redukuje NiO do Al₂O₃. Powstające na granicy rozdziału Al/Ni wydzielenia Al₂O₃ spełniają rolę zbrojenia a jednocześnie stanowią centra zarodkowania dla faz Al₃Ni i Al₃Ni₂ co w rezultacie powoduje umocnienie materiału.
5. Ze względu na wysoką reaktywność niklu z ciekłym aluminium zarówno w układach Al/Ni, jak i Al/Ni^{ox} w procesach wytwarzania kompozytów metalowo-ceramicznych o osnowie Al zbrojonych niklowanymi włóknami węglowymi wskazane jest zmniejszenie temperatury procesu infiltracji.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach realizacji badawczego projektu międzynarodowego niewspółfinansowanego nr 106/N-DFG/2008/0 pt.: „Kompozyty o osnowie aluminiowej ze wzmocnieniem tekstylnym typu 3D (3D-CF/Al-MMC) dla elementów podlegających złożonym obciążeniom w przemyśle samochodowym i w budowie maszyn”. Autorzy dziękują pani dr inż. Małgorzacie Warmuzek za wykonanie zdjęć SEM oraz pani mgr inż. Janinie Radzikowskiej za pomiary mikrotwardości.

Literatura

1. Sobczak J.: Kompozyty metalowe, Instytut Odlewnictwa – Instytut Transportu Samochodowego, Kraków - Warszawa, 2001
2. Górny Z., Sobczak J.: Nowoczesne tworzywa na bazie metali nieżelaznych, Kraków, 2005, ISBN 83-918918-1-X
3. Asthana R.: Solidification Processing of Reinforced Metals, Trans Tech Publications, 1998
4. Landry K., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N., Naidich Y., Krasovsky V.: Characteristic contact angles in the aluminium/vitreous carbon system, Scripta Materialia, 1996, Vol. 34, No. 6, pp. 841-846
5. Landry K., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N.: Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys, Mater. Sci. and Eng. A254, 1998, pp. 99–111
6. Sobczak N.: Effect of alloying elements on wettability and interfaces in aluminum-carbon system, Proc. EMRS Conf. Light Alloys and Composites, Zakopane, Poland, 1999, pp. 341-350
7. Sobczak N.: Improvement of wetting in metal/ceramic systems, in "Interfacial Science in Ceramic Joining", NATO ASI Series, 3. High Technology, vol. 58, edited by A. Bellosi, T. Kosmac, and A.P. Tomsia, Kluwer Academic Publishers, 1998, pp. 27-42
8. Sobczak N., Asthana R.: The influence of metallic coatings on the structure, wetting and mechanical strength of ceramic/metal interfaces, in Elevated Temperature Coatings: Science and Technology - IV, Edited by N.B. Dahotre, J. Hampikian, and J. Morral, TMS, 2001, pp. 233-246
9. Sobczak N., Oblakowski J., Nowak R., Kudyba A., Radziwiłł W.: Interaction between liquid aluminium and NiO crystals, Journal of Materials Science 40, 2005, pp. 2313-2318
10. Asthana R., Rohatgi P.K.: A study of metal-ceramic wettability in SiC-Al using dynamic melt infiltration of SiC. Key Eng. Mater. 1993; 79-80: 47-62
11. Ip S.W., Sridhar R., Toguri J.M., Stephenson T.F., Warner A.E.M.: Wettability of nickel coated graphite by aluminum. Mat. Science and Engineering A244, 1998, pp. 31-38
12. Sobczak N., Singh M. and Asthana R.: High-temperature wettability measurements in ceramic-metal systems – some methodological issues, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2006, Vol. 9, pp. 241-253
13. Sobczak N., Nowak R., Radziwiłł W., Budzioch J., Glenz A.: Experimental Complex for Investigation of High-Temperature Behaviour of Molten Metals in Contact with Refractory Materials, Materials Science and Engineering, A495, 2008, pp.43-49. ASTRA Reference Book, IENI, Report, Oct. 2007
14. Singleton M.F., Murray J.L. and Nash P.: Binary Alloy Phase Diagrams, 1990
15. Sobczak J., Sobczak N., Wojciechowski A., Pietrzak K., Rudnik D.: Atlas struktur kompozytów metalowych, Instytut Transportu Samochodowego, Warszawa, 2004
16. Sobczak N., Książek M., Radziwiłł W., Stobierski L., Mikułowski B.: Trans. JWRI, Japan 2001, Special Issue 30, pp. 125-130
17. Sobczak N., Asthana R., Radziwiłł W., Nowak R. and Kudyba A.: The role of aluminium oxidation in the wetting-bonding relationship of Al/oxide couples, Archives of Metallurgy and Materials, 52[1], 2007, pp. 55-65
18. Sobczak N., Kudyba A., Nowak R., Radziwiłł W., Pietrzak K.: Factors affecting wettability and bond strength of solder joint couples, Pure and Applied Chemistry, 2007, vol. 79, No 10, pp. 1755-1769