

WPŁYW UTLENIANIA PODŁOŻA NIKLOWEGO NA ZWILŻANIE W UKŁADZIE
STOP PRZEMYSŁOWY 226D/Ni

EFFECT OF SUBSTRATE OXIDATION OF NICKEL ON WETTING BEHAVIOUR
IN INDUSTRIAL ALLOY 226D/Ni SYSTEM

Artur Kudyba, Natalia Sobczak, Aleksandra Siewiorek, Marta Homa

Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków
Foudry Research Institute, Center for High-Temperature Studies, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

E-mail: artur.kudyba@iod.krakow.pl

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu czynników technologicznych (obróbka powierzchniowa oraz czas kontaktu), na kinetykę zwilżania podłoża niklowych przez ciekły stop aluminium. Badania kinetyki zwilżania przeprowadzono w próżni w temperaturze 700°C, stosując metodę kropli leżącej, z zastosowaniem procedury badawczej CP (capillary purification). Polega ona na osobnym nagrzewaniu badanej pary materiałów przy jednoczesnym oczyszczaniu kropli metalu z powłoki tlenkowej poprzez wyciskanie ciekłego metalu z kapilary grafitowej. Do badań stosowano stop przemysłowy 226D (Al osnowa, Si 10,75%, Cu 3,3%, Fe 0,75%, Mn 0,215%, Mg 0,2%, Zn 0,23%) oraz polerowane podłoża niklowe (Ni 99,8%) przed i po utlenieniu w temperaturze 200°C w czasie 2 godzin (Ni^{ox}). Poprzeczne przekroje próbek po badaniach zwilżalności poddano próbom wytrzymałości na ścinanie, a także wykonano pomiary mikrotwardości oraz obserwacje strukturalne na mikroskopie świetlnym i skaningowym w celu wyjaśnienia struktury granic rozdziału 226D/Ni oraz 226D/Ni^{ox}.

Słowa kluczowe: kinetyka zwilżania, mikrotwardość, mikrostruktura, włókna węglowe, kompozyty

Abstract

The aim of this study was to determine the impact of technological factors (surface treatment and contact time) on the kinetics of wetting of nickel substrates by a liquid aluminum alloy. Wetting kinetics studies were carried out in vacuum at 700°C with a sessile drop method, using the CP (capillary purification) test procedure. The CP procedure involves heating separately a pair of test materials, while a drop of metal is cleaned from the oxide coating by pressing the melt through the graphite drip. Tests were carried out on the industrial alloy 226D (Al base, Si 10.75%, Cu 3.3%, Fe 0.75%, Mn 0.215%, Mg 0.2%, Zn 0.23%), and pellets of freshly polished nickel (Ni 99.8%) and nickel oxidized at 200°C for 2 hours (Ni^{ox}). After wettability tests the transverse sections of the solidified samples were subjected to shear strength trials, measurements of microhardness and structural observations by light microscopy and scanning electron microscopy in order to clarify the structure of phase boundaries in 226D/Ni and 226D/Ni^{ox} pairs.

Keywords: wetting kinetics, microhardness, microstructure, carbon fibres, composites

Wstęp

Poniższy artykuł stanowi kontynuację pracy [1] i poświęcony jest wyjaśnieniu roli czynników technologicznych na oddziaływanie w układzie ciekły stop 226D/Ni. W pracy [1] przeprowadzono analizę oddziaływania czystego Al na polerowanych podłożach Ni przed i po utlenianiu. Celem niniejszej pracy było wykonanie podobnych badań ze stopem przemysłowym 226D. Proces technologiczny wytwarzania kompozytów o osnowie aluminium zbrojonych włók-

Introduction

The following article is a continuation of study [1] and is devoted to the explanation of the impact of technological factors on liquid alloy 226D/Ni system. In study [1] the analysis of interactions of pure Al on polished Ni substrates before and after oxidation was conducted. The aim of the present study was to conduct similar tests on the industrial alloy 226D. The technological process for the production of aluminium matrix composites reinforced with carbon fibres

nami węglowymi wymaga wstępnego wygrzewania preformy wykonanej z włókien węglowych. Operacja ta wykonywana jest przeważnie na powietrzu i ma na celu: 1) usuwanie z powierzchni włókien zaadsorbowanych gazów (głównie pary wodnej) oraz 2) zmniejszenie różnicy temperatury pomiędzy preformą a ciekłym metalem w celu zapobiegania krystalizacji stopu i blokowania procesu infiltracji. Istnieje jednak obawa, że podczas wygrzewania na powietrzu powłoka metalowa ulegnie utlenianiu, co może przyczynić się do utraty jej technologicznych właściwości. W celu wyjaśnienia możliwego wpływu utleniania powierzchni metalizowanej na jej zwilżalność przez ciekłe stopy o osnowie aluminium w niniejszej pracy wykonano badania kinetyki zwilżania układu stop 226D/Ni z wykorzystaniem podłoża niklowych przed i po utlenianiu.

Materiały do badań

Do badań stosowano podłoża niklowe o czystości 99,8% i średnicy $\varnothing = 17$ mm, dostarczone przez firmę Stalchem (Polska). Bezpośrednio przed badaniami podłoża Ni polerowano mechanicznie na pastach diamentowych do chropowatości $R_a \approx 50$ nm. Wypolerowane podłoża poddano obróbce utleniającej polegającej na wygrzaniu podłoża w powietrzu w temperaturze 200°C w czasie 120 minut (oznaczone Ni^{ox}). Materiałem do badań był stop na osnowie aluminium 226D, którego skład chemiczny zamieszczono w tabeli 1.

requires the initial heat treatment of a preform made of carbon fibres. This procedure is usually carried out in the open air and aims at: 1) removing absorbed gases (mainly steam) from the surface of the fibres and 2) lowering the temperature difference between the preform and liquid metal in order to prevent the crystallisation of alloy and suppress the process of infiltration. However, there is a concern that during the heat treatment in the open air the metal matrix will oxidise, which may contribute to the loss of its technical properties. In order to explain the possible impact of oxidation of the metallised surface on its wettability by liquid alloys with aluminium matrix, wetting kinetics tests of the alloy 226D/Ni system with the use of nickel substrates before and after oxidation were conducted.

Materials for test

To conduct the tests, the Stalchem company (Poland) provided nickel substrates of 99.8% purity with a diameter $\varnothing = 17$ mm. Immediately before the test the Ni substrate was mechanically polished with the use of diamond pastes to achieve roughness $R_a \approx 50$ nm. The polished substrate underwent oxidation treatment which consisted in heat treatment of the substrate in the open air at 200°C for 120 minutes (marked Ni^{ox}). The material for tests was the aluminium matrix alloy 226D, whose chemical composition is presented in Table 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stopu 226D, % wag.

Table 1. The chemical composition of the alloy 226D, wt. %

Stop/ Alloy	Al	Si	Cu	Mn	Mg	Fe	Ni	Ti	Sr	Cr	Pb	Zn
226D	osnowa/ matrix	10,750	3,300	0,215	0,200	0,750	0,09	0,135	0,000	0,010	0,025	0,230

Metodyka i procedury badawcze

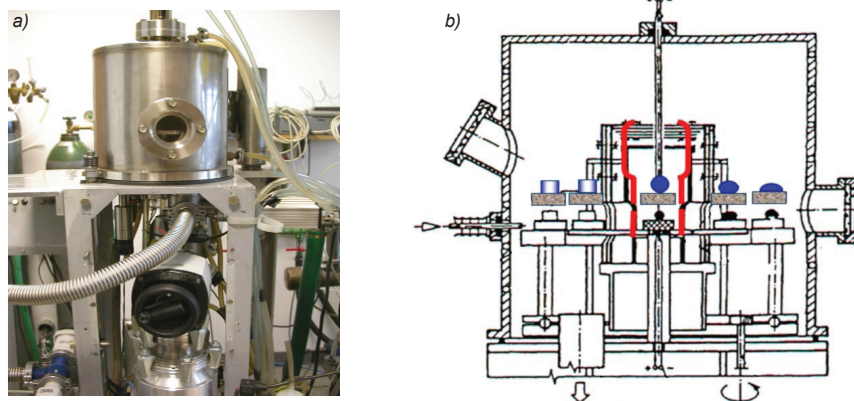
Badania wykonano na aparaturze autorskiej konstrukcji (rys. 1) [2]. Do badań oddziaływania w układzie ciekły stop 226D/Ni wybrano metodę kropli leżącej [3]. Metoda kropli leżącej polega na rejestracji obrazu badanego obiektu – kropli metalu umieszczonego na gładkim i płaskim podłożu (rys. 2). Wyboru procedury badań dokonano na podstawie badań porównawczych wykonanych dwoma sposobami: według klasycznej procedury wspólnego nagrzewania CH (*contact heating*), której schemat przedstawia rysunek 2 oraz udoskonalonej procedury CP (*capillary purification*) zaprezentowanej na rysunku 3, polegającej na osobnym nagrzewaniu badanej pary materiałów przy jednoczesnym oczyszczaniu kropli metalu z powłoki tlenkowej [4–5]. Zarejestrowane

Methodology and research procedures

Tests were carried out with the use of a proprietary designed apparatus (Fig. 1) [2]. For the conducted tests of interactions in the liquid alloy 226D/Ni the sessile drop method was chosen [3]. The sessile drop method consists in recording the image of the tested object – a drop of metal placed on a flat substrate (Fig. 2). The choice of the test procedure was made on the basis of comparative tests conducted according to two methods: contact heating, whose diagram is presented in Figure 2 and improved capillary purification (CP) presented in Figure 3, which consists in heating the tested pair of materials separately with simultaneous purification of a metal drop from the oxidation film [4–5]. The recorded pictures are used for the assessment of the contact angle (θ) as well as

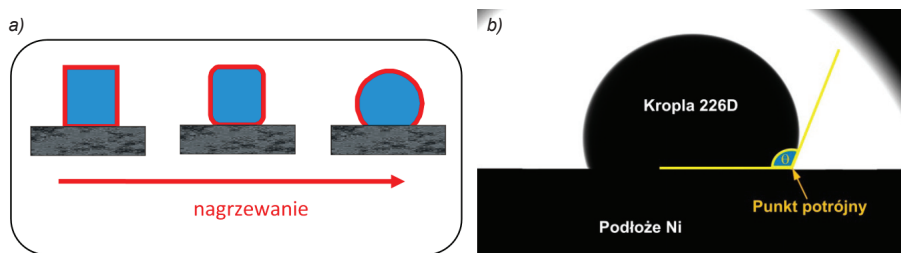
obrazy służą do oceny wielkości kąta zwilżania (θ), jak również do pomiarów innych geometrycznych parametrów kropli, takich jak wysokość i średnica kropli, które mogą być wykorzystane do badań kinetyki rozplwiania się.

for measurements of other geometric properties of the drop, such as height and diameter of the drop, which may be used to study the kinetics of melting.



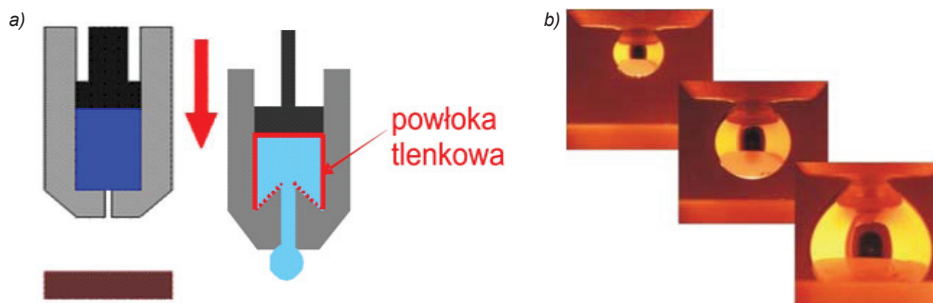
Rys. 1. Zestaw aparaturowy do kompleksowych badań właściwości ciekłych metali i stopów w wysokiej temperaturze opracowany w Instytucie Odlewnictwa: a) zdjęcie, b) schemat budowy

Fig. 1. Experimental complex for comprehensive tests of properties of liquid metals and alloys at high temperature developed in the Foundry Research Institute: a) picture, b) scheme



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. Contact heating procedure for the tested couple: a) diagram, b) example of drop/substrate couple's image recorded by a digital camera

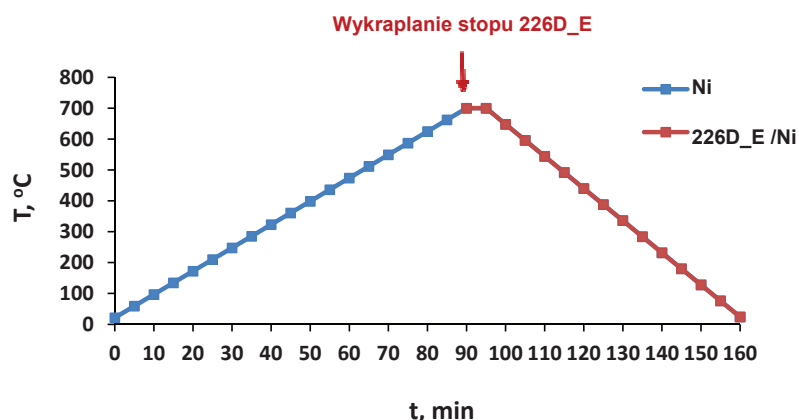


Rys. 3. Procedura polegająca na osobnym nagrzewaniu badanej pary materiałów przy jednoczesnym oczyszczaniu kropli metalu z powłoki tlenkowej (CP – capillary purification): a) schemat wyciskania kropli z kapilary, b) przykładowe etapy wyciskania kropli z kapilary zarejestrowane za pomocą aparatu cyfrowego

Fig. 3. The procedure consisting in heating the tested couple of materials separately and simultaneous capillary purification: a) scheme of pressing the drop through a capillary, b) example of different stages of drop pressing in CP recorded by a digital camera

Eksperymentalnie potwierdzono, że wybór procedury badawczej ma istotne znaczenie przy prawidłowym doborze kompozycji metal-zbrojenie [1]. Pokazano, że usuwanie *in situ* pierwotnej powłoki tlenkowej z ciekłego Al w procedurze CP pozwala uzyskać nie tylko znacznie mniejsze kąty zwilżania, ale wpływa również na strukturę granicy rozdziału kropli z podłożem i efektywnie poprawia wytrzymałość powstającego połączenia. Dlatego w niniejszej pracy badania również wykonano według procedury CP. Podłoże niklowe umieszczono w komorze próżniowej a następnie wygrzewano przez 90 minut z prędkością 7,8°C/min, aż do uzyskania temperatury 700°C. Dodatkowo równocześnie rejestrowano wydzielanie się gazów resztkowych przy użyciu spektrometru kwadropolowego QMS 200 firmy Pfeifer sprzężonego z zestawem aparaturowym do badań właściwości ciekłych metali i stopów. Po osiągnięciu temperatury 700°C z kapilary wyciskano oczyszczoną mechanicznie z powłoki tlenkowej kroplę stopu. Tak uzyskaną parę materiałów wytrzymywano w temperaturze 700°C przez okres 5 lub 15 minut, w zależności od założonych warunków badań, a następnie chłodzono przez 60 minut do temperatury pokojowej z prędkością 11,7°C/min (rys. 4), z zachowaniem ciągłej rejestracji wydzielających się gazów resztkowych przez cały okres badań. Reżim grzania i chłodzenia wybrano w taki sposób, aby odtwarzał on realne warunki procesu infiltracji ciśnieniowej w autoklawie (*gas pressure infiltration*).

It was experimentally proved that the choice of a research procedure is significant while selecting the correct metal-reinforcement composition [1]. It was proved that removing the initial oxide film *in situ* from liquid Al during the CP procedure not only allows the decrease of contact angle, but also influences the structure of the interface between the drop and the substrate, and effectively improves the strength of the resulting connection. Therefore, in the present study the tests were also carried out according to the CP procedure. The nickel substrate was placed in a vacuum chamber and then heated for 90 minutes at the rate of 7.8°C/min, until the temperature of 700°C was achieved. Additionally, at the same time the release of residual gases was recorded by quadruple mass spectrometer QMS 200 manufactured by Pfeifer coupled to the experimental complex for tests of liquid properties of metals and alloys. After reaching 700°C a drop of alloy, which was mechanically purified, was pressed through the capillary. The resulting pair of materials was kept at 700°C for 5 or 15 minutes depending on the previously assumed tests conditions, next it was cooled for 60 minutes to room temperature at the rate of 11.7°C/min (Fig. 4), while released residual gases were recorded for the total time of tests. The heating and cooling regime was selected in such a way to resemble the conditions of gas pressure infiltration in an autoclave.



Rys. 4. Wykres zmiany temperatury podczas testów zwilżalności dla procedury CP

Fig. 4. Temperature profile in wettability tests for the CP procedure

Bezpośrednio przed badaniami próbkę stopu 226D czyszczono mechanicznie, po czym razem z podłożem czyszczono w alkoholu C_3H_8O (izopropanol) przez 5 minut przy użyciu płuczki ultradźwiękowej SONIC 2 firmy Polsonic w celu usunięcia zanieczyszczeń oraz odtłuszczenia badanych powierzchni. Następnie po wysuszeniu umieszczano badane materiały w komorze próżniowej. Badania kinetyki zwilżania zostały wykonane w próżni w przedziale wartości od $7,18 \times 10^{-5}$ do $1,35 \times 10^{-6}$ hPa.

Directly before tests the sample of alloy 226D was mechanically purified next, together with the substrate, it was purified in C_3H_8O (isopropyl alcohol) for 5 minutes with the use of a ultrasonic cleaner SONIC 2 made by Polsonic in order to eliminate impurities and to remove fat from the tested surfaces. Next, after drying the tested materials were placed in a vacuum chamber. Wettability kinetics tests were carried out in vacuum in the interval ranging from 7.18×10^{-5} to 1.35×10^{-6} hPa.

Podczas badań stosowano rejestrację za pomocą wysokorozdzielczej kamery cyfrowej Microtron 1310 z możliwością rejestracji 1000 klatek na sekundę. Uzyskane obrazy poddawano analizie za pomocą oprogramowania ASTRView© opracowanego przez IENI-CNR, Genua, Włochy [6, 7] służącego do obliczenia kąta. W trakcie całego cyklu badań (od temperatury pokojowej poprzez nagrzewanie i chłodzenie po badaniach) prowadzono ciągłą rejestrację następujących parametrów:

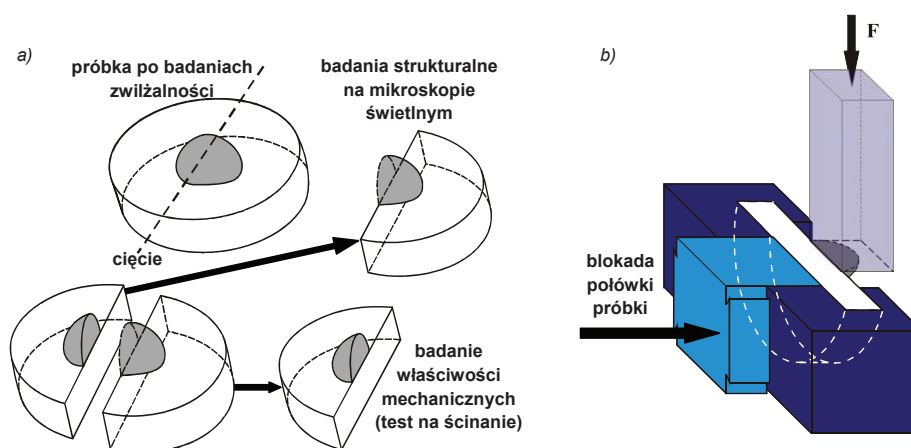
- ciśnienie w komorze badawczej (poziom próżni),
- temperatura na stoliku badawczym,
- temperatura na grzejniku,
- zawartość gazów resztkowych za pomocą spektrometru kwadropolowego Pfeiffer QMS-200.

Po badaniach zwilżalności wytworzone pary typu stop 226D/Ni przecinano w centralnej części w kierunku prostopadłym do podłoża, co schematycznie przedstawia rysunek 5a. Jedną połówkę każdej próbki poddawano badaniom strukturalnym na mikroskopie świetlnym Neophot 32 w świetle spolaryzowanym przy powiększeniu od 25 do 500 razy oraz na mikroskopie skaningowym STEREOSCAN 420. Po przeprowadzeniu wstępnych badań strukturalnych na tej samej połówce przeprowadzono pomiary mikro-twardości na mikrotwardościomierzu Hanemanna zamontowanym na mikroskopie metalograficznym Neophot 2. Drugą połówkę próbki poddano próbom wytrzymałości na ścinanie na maszynie wytrzymałościowej hydraulicznej INSTRON 8874 firmy Intron w celu określenia wytrzymałości połączenia kropla/podłoże. Metoda oraz sposób przeprowadzonych badań wytrzymałości na ścinanie jest szczegółowo opisana w pracy [8] oraz schematycznie przedstawiona na rysunku 5b.

During the tests a high-resolution digital camera Microtron 1310, which is capable of capturing 1000 fps, was used for recording. The achieved images were analysed with the use of ASTRView© software developed by IENI-CNR, Genoa, Italy [6, 7] which calculated the contact angle. During the whole cycle of tests (from room temperature through heating to cooling after tests) the following parameters were constantly recorded:

- pressure in the test chamber (vacuum level),
- temperature on the test table,
- temperature of the heater,
- the content of residual gases with the use of a quadruple mass spectrometer Pfeiffer QMS-200.

After wetting tests the obtained alloy 226D/Ni pairs were cut in the central part in the direction perpendicular to the substrate, which is schematically presented in Figure 5a. One part of each sample underwent structural tests with the use of a light microscope Neophot 32 involving polarised light and magnification from 25 to 500 and a scanning microscope STEREOSCAN 420. After conducting the initial structural tests on the same sample microhardness tests were performed with the use of a Hanemann microhardness tester coupled to a metallographic microscope Neophot 2. The other part of the sample was subjected to shear strength trials with the use of hydraulic fatigue testing system INSTRON 8874 made by Instron in order to determine the strength of the drop/substrate pair. The method and test procedures of shear strength are described in detail in study [8] and schematically presented in Figure 5b.



Rys. 5. Schemat procedury badań próbek po testach zwilżalności: a) przecinanie próbki w części centralnej na dwie połówki, b) schemat testu na ścinanie [8]

Fig. 5. Scheme of procedure for sample testing after wetting tests: a) cutting a sample in its central part into two halves, b) scheme of shear strength test [8]

Wyniki badań

Przeprowadzone badania porównawcze pozwoliły określić wpływ czasu kontaktu badanej pary materiałów oraz obróbki powierzchni podłoża (utlenienie) na oddziaływanie ciekłego stopu 226D z podłożem niklowym. Wyniki oraz warunki przeprowadzonych badań zestawiono w tabeli 2. Rysunki 6–8 przedstawiają fotografie wytworzonych próbek wraz z ich prostopadłymi do podłoża przekrojami.

Tests results

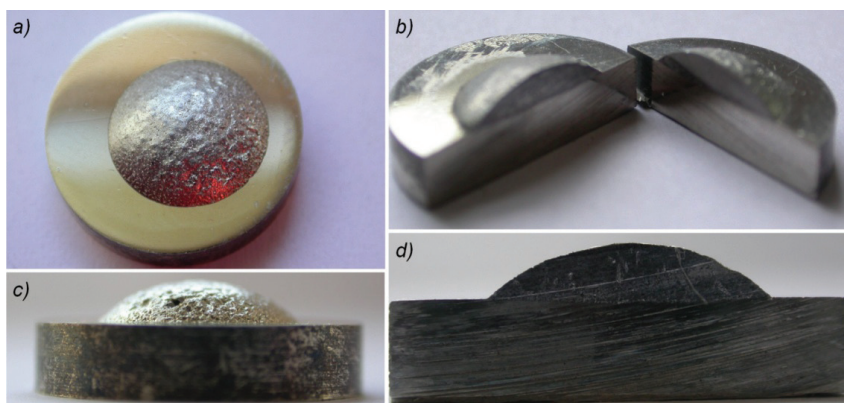
Performed comparability tests allowed defining the impact of contact time of the tested pair and surface treatment of the substrate (oxidation) on the interaction of liquid alloy 226D with the nickel substrate. Results and conditions under which the tests were conducted are compiled in Table 2. Figures 6–8 present the images of samples with their cross-sections which are perpendicular to the substrate.

Tabela 2. Zestawienie wyników badań pary materiałów typu stop 226D/podłoże

Table 2. Test results of the alloy 226D/substrate

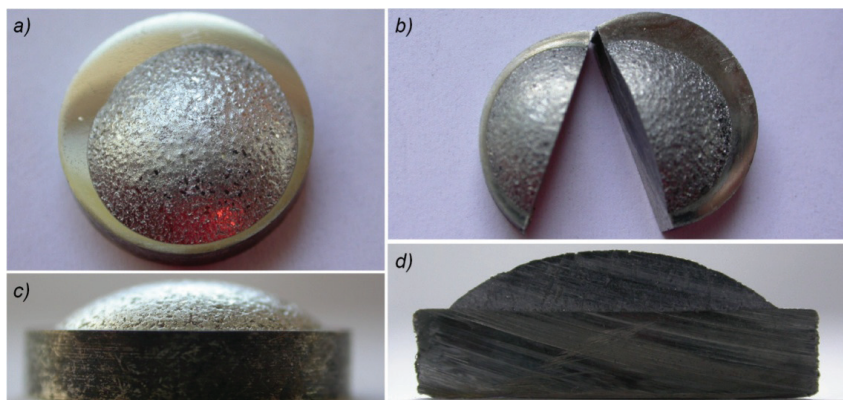
Nr próbki / Sample No.	Podłoże/ Substrate	Warunki badań / Test conditions			Kąt zwilżania / Contact angle		Grubość strefy produktów reak- cji (SPR) / Thickness of the area of reactions' products, μm	Napężenie ścinające / Shear stress τ_{max} , MPa
		Temperatura/ Temperature T, $^{\circ}\text{C}$	Czas/ Time t, min	Ciśnienie / Pressure p, hPa	θ , $^{\circ}$ w temp. badań / at test tem- perature	θ , $^{\circ}$ *na zimno / cold		
1510	Ni	700	5	$1,47 \times 10^{-5} - 1,35 \times 10^{-6}$	65	42	18	45
1511	Ni ^{ox}	700	5	$7,07 \times 10^{-5} - 7,18 \times 10^{-5}$	50	32	25	48
1539	Ni	700	15	$1,64 \times 10^{-5} - 7,60 \times 10^{-6}$	40	35	20	49

* Kąt zmierzony z ostatniego zdjęcia z próby / Angle measured in the last image of the sample



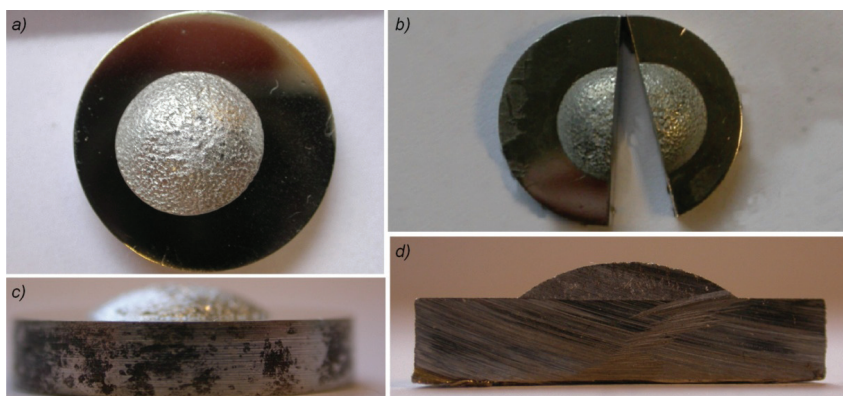
Rys. 6. Próбка #1510, układ 226D/Ni, $T = 700^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ min: a) widok z góry, b) widok po przecięciu, c) widok z profilu, d) widok płaszczyzny po przecięciu wzdłuż próbki

Fig. 6. Sample #1510, 226D/Ni system, $T = 700^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ min: a) top view, b) view after cross-section, c) side view, d) view of the surface after cutting across the sample



Rys. 7. Próbkę #1511, układ 226D/Ni^{ox}, T = 700°C, t = 5 min: a) widok z góry, b) widok po przecięciu, c) widok z profilu, d) widok płaszczyzny po przecięciu wzdłuż próbki

Fig. 7. Sample #1511, 226D/Ni^{ox} system, T = 700°C, t = 5 min: a) top view, b) view after cross-section, c) side view, d) view of the surface after cutting across the sample



Rys. 8. Próbkę #1539, układ 226D/Ni, T = 700°C, t = 15 min: a) widok z góry, b) widok po przecięciu, c) widok z profilu, d) widok płaszczyzny po przecięciu wzdłuż próbki

Fig. 8. Sample #1539, 226D/Ni system, T = 700°C, t = 15 min: a) top view top view, b) view after cross-section, c) side view, d) view of the surface after cutting cross the sample

Badania kinetyki zwilżania

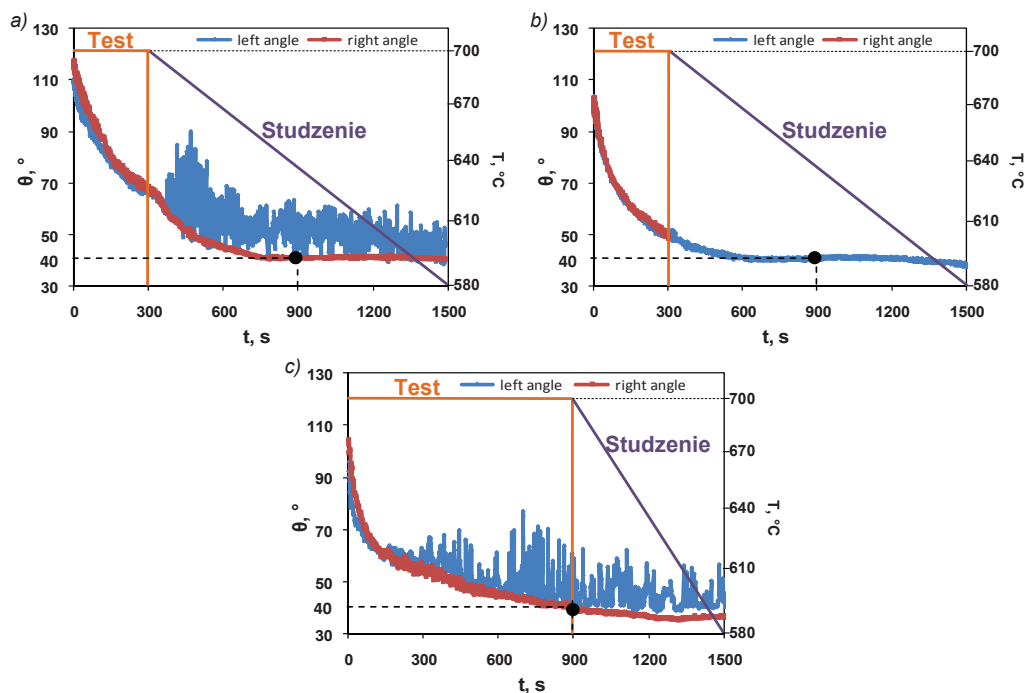
Zarówno w przypadku zastosowania czystego podłoża Ni, jak i utlenionego Ni^{ox} badane pary materiałów wykazują wysoką zwilżalność i bardzo dobre rozpyływanie się kropli metalu po powierzchni obydwu podłoży, co ilustrują rysunki 6–8. Zbyt intensywne rozpyływanie się kropli w przypadku próbki #1511 (rys. 9b), spowodowało, że po czasie 300 s jej obraz był częściowo zasłonięty ekranami grzewczymi aparatury. Uniemożliwiło to dalszy pomiar dla obydwu kątów i dlatego określono tylko jeden kąt.

Na rysunku 9 zestawiono porównanie kinetyki zwilżania i rozpyływania się stopu 226D na nieutlenionym (rys. 9a) i utlenionym podłożu Ni (rys. 9b) w temperaturze badań 700°C w czasie 5 min, a także podczas chłodzenia przez okres 60 minut. Dla porównania na rysunku 9c podano kinetykę zwilżania na nieutlenionym podłożu Ni w czasie 15 min badań wraz z chłodzeniem.

Wetting kinetics tests

Both in case of pure Ni substrate and oxidised Ni^{ox} the tests of the pair show high wettability and very good spreading of the metal drop on the surfaces of both substrates, which is illustrated in Figures 6–8. Excessive spreading of the drop, in the case of sample #1511 (Fig. 9b), meant that after 300 sec., its picture was partially obscured by heating screens. This did not allow further measurements for both angles and that is why only one angle was determined.

Figure 9 summarizes the comparison of wetting kinetics as well as spreading of alloy 226D on unoxidised (Fig. 9a) and oxidised Ni substrate (Fig. 9b) at 700°C for 5 minutes and during cooling for a period of 60 minutes. For comparison, in Figure 9c wetting kinetics is presented on unoxidised Ni substrate during 15 minutes of testing together with cooling.



Rys. 9. Kinetyka zwilżania w temperaturze 700°C: a) #1510, układ 226D/Ni – podłoże nieutlenione, 5 min, b) #1511, układ 226D/Ni^{ox} – podłoże utlenione, 5 min, c) #1539, układ 226D/Ni – podłoże nieutlenione, 15 min

Fig. 9. Wetting kinetics at 700°C: a) #1510, 226D/Ni system – unoxidised substrate, 5 min, b) #1511, 226D/Ni^{ox} system – oxidised substrate, 5 min, c) #1539, 226D/Ni system – unoxidised substrate, 15 min

Nietypowy charakter zmiany kąta zwilżania (nagłe wahania θ) w trakcie pomiaru lewego kąta próbek #1510 (rys. 9a) i #1539 (rys. 9c) prawdopodobnie związane jest z zagazowaniem stopu i procesem jego degazacji w próżni, któremu towarzyszy przemieszczanie się kropli na podłożu oraz powstawanie w kropli pęcherzy gazowych podczas chłodzenia.

Oczyszczona z pierwotnej powłoki tlenkowej kropla stopu 226D na skutek reakcji tworzy ścisły kontakt i oddziaływanie chemiczne z podłożem utlenionym. Zjawisko to ma bezpośredni wpływ na kinetykę zmiany wielkości kąta zwilżania w układzie, powodując zwilżanie ($\theta < 90^\circ$) oraz rozplýwanie się wyciśniętej kropli. Porównując kinetykę zwilżania czystego Al, gdzie zwilżanie nastąpiło prawie natychmiast po wykropleniu [1], kinetyka zwilżania stopu 226D przebiega znacznie wolniej. Przyczyną wolnego rozplýwania się kropli jest wpływ dodatków stopowych, które mają wpływ na kształtowanie się struktury i składu chemicznego granicy rozdziału.

Utlenianie powierzchni podłoża niklowego, nie wykazuje istotnego negatywnego wpływu na przebieg kinetyki zwilżania badanej pary materiałów, co wskazuje na możliwość stosowania wygrzewania włókien z pokryciem niklowym na powietrzu przed ich kontaktem ze stopem bez utraty jakości połączenia stopu z materiałem zbrojenia węglowego.

Zauważono również występowanie dość nietypowego zjawiska „zwilżania podczas chłodzenia”.

An atypical character of contact angle change (sudden oscillation θ) while measuring the angle of sample #1510 (Fig. 9a) and #1539 (Fig. 9c) is probably related to the release of gasses and degassing of the alloy in vacuum, which is accompanied by the relocation of the drop on substrate and creation of gas cavities in the drop while cooling.

The drop of alloy 226D, which is purified from the initial oxide film, as a consequence of reactions creates close contact and chemical interaction with the oxidised substrate. This phenomenon has a direct influence on the impact of the changes on the kinetics of the contact angle in the system, which causes wetting ($\theta < 90^\circ$) and spreading of the squeezed drop. When comparing wetting kinetics of pure Al, in which wetting occurred almost immediately after the pressing [1], we can observe that wetting kinetics of alloy 226D is much slower. The reason for slow spreading of a drop is the impact of alloy additions, which influence the creation of the structure and the chemical composition of the drop/substrate interface.

Oxidation of the Ni substrate surface does not show a significant negative influence on the course of wetting kinetics of the tested pair, which indicates that it is possible to heat fibres with nickel coating in the open air before their contact with the alloy without the loss of quality of the connection between the alloy and the reinforcing carbon material.

A quite atypical phenomenon of “wetting while cooling” was also noticed. In the case of 5-minute

W przypadku testów 5 minutowych (rys. 9a i b) podczas chłodzenia następuje dalsze obniżenie wartości kąta zwilżania. W przeciwieństwie do czystego Al, dla którego czas kontaktu z podłożem Ni wynoszący 5 minut był wystarczający do osiągnięcia równowagi termodynamicznej [1], w przypadku stopu 226D dodatki stopowe hamują oddziaływanie, co powoduje, że kinetyka zwilżania jest wolniejsza. W przypadku stopu 226D 5 minutowy czas kontaktu nie jest czasem wystarczającym żeby osiągnąć równowagę termodynamiczną, dlatego dyfuzja i kształtowanie granic rozdziału ma jeszcze miejsce podczas chłodzenia. W przypadku testu gdzie czas kontaktu był dłuższy (rys. 9c), wartość kąta zwilżania po 15 minutach badań w temperaturze 700°C wynosiła $\theta = 40^\circ$ i była identyczna do wartości kąta dla testów 5 minutowych po tym samym czasie kontaktu (15 minut) w temperaturze chłodzenia 590°C, co ilustrują zaznaczone na czarno punkty (rys. 9a, b, c). W praktyce zjawisko to można wykorzystać do poprawy zwilżalności przy jednoczesnej redukcji reaktywności poprzez podgrzanie układu do temperatury procesu a następnie szybkie chłodzenie, dalej proces zwilżania przebiega samoczynnie w niższej temperaturze. Oznacza to, że istnieje możliwość znacznego ograniczenia czasu kontaktu ciekłego stopu z materiałem zbrojenia w wysokiej temperaturze. Ze względów ekonomicznych ma to dość istotne znaczenie ponieważ pozwala znacznie obniżyć koszt wytwarzania kompozytów bez utraty jakości połączenia stopu z materiałem zbrojenia.

Analiza gazów resztkowych wydzielających się w trakcie badań zwilżalności

Na rysunku 10 zestawiono porównanie analizy wydzielających się gazów resztkowych podczas trwania całego cyklu badań, dla omawianych par materiałów. Wykresy przedstawiają intensywność występowania danych mas atomowych. Obserwujemy wzrost pików odpowiadających masie atomowej wodoru i wody występujących w przypadku testu na nieutlenionym podłożu (rys. 10a). W przypadku testu na podłożu utlenionym, intensywność tych pików jest znacznie mniejsza (rys. 10b). Wynika to z faktu odmiennego stanu powierzchni tych podłoży, ponieważ podczas obróbki powierzchniowej (utleniania) polegającej na wygrzaniu podłoża na powietrzu w temperaturze 200°C w czasie 120 minut, następuje desorpcja wody oraz odparowanie zanieczyszczeń węglowodorowych z podłoża Ni. Następnie, bezpośrednio po obróbce powierzchniowej, podłoże było wprowadzone do komory próżniowej.

Uzyskane wyniki wykazują na istotne znaczenie wstępnego wygrzewania zarówno podłoża w testach zwilżalności w próżni, jak również i włókien węglowych przed ich kontaktem z ciekłym metalem w procesie wytwarzania kompozytów. W tym celu niezbędny jest właściwy dobór parametrów wygrzewania (tempe-

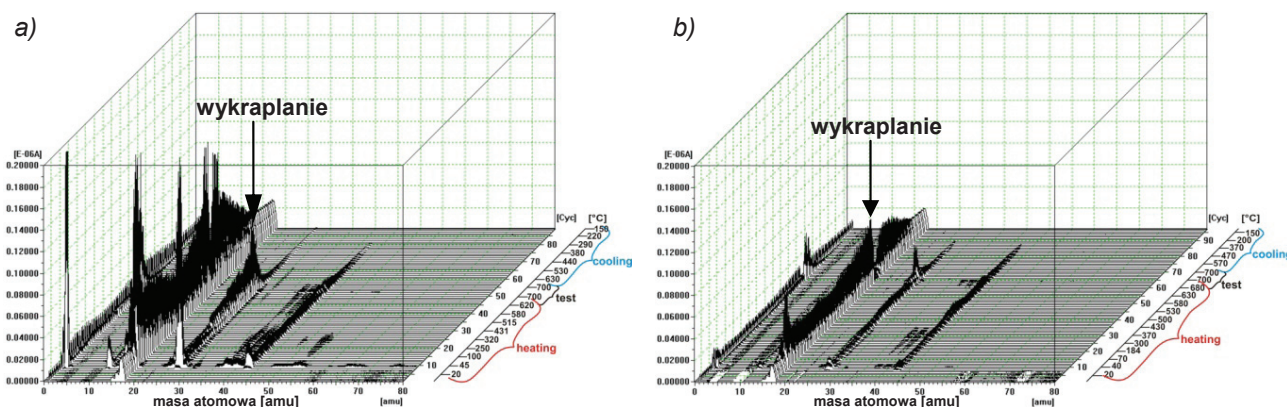
tests (Fig. 9a and b) a further decrease of contact angle occurred while cooling. Unlike pure Al, for which 5-minute contact time with Ni substrate was enough to achieve thermodynamic equilibrium [1], in the case of alloy 226D alloy additions inhibit the interaction, which causes wetting kinetics to be slower. In the case of 226D alloy 5-minute contact time is not long enough to achieve thermodynamic equilibrium, which is why diffusion and the shaping of interfaces also takes place during cooling. In the case of a test where the time was longer (Fig. 9c), the value of contact angle after 15 minutes of tests at 700°C was $\theta = 40^\circ$ and was identical with the value of contact angle for 5-minute tests after the same time of contact (15 minutes) at cooling temperature of 590°C, which is illustrated by the points which are marked in black (Fig. 9a, b, c). In practice this phenomenon may be used to improve wetting and, at the same time, reduce reactivity by heating the system to the process temperature, and cooling it quickly, after which the process of wetting is self-acting at lower temperatures. It means that it is possible to considerably reduce contact time of the liquid alloy with reinforcing material at high temperatures. Due to economic reasons it is quite significant as it allows the reduction of costs of composites manufacturing without the loss of quality of the connection between the alloy and the reinforcing material.

Analysis of residual gases released during wetting tests

Figure 10 presents the comparison of analysis of released residual gases during the whole test cycle, for assigned pairs of materials. The diagrams present the intensity of the occurrence of particular atomic masses. We observed an increase of peaks which correspond to atomic masses of hydrogen and water which occur in the case of tests on unoxidised substrate (Fig. 10a). In the case of testing on oxidised substrate the intensity of these peaks is considerably lower (Fig. 10b). It results from the fact there are different states of surfaces of these substrates, because during surface treatment (oxidation), which consists in heating the substrate in the open air at 200°C for 120 minutes, there occurs desorption of water and evaporation of hydrocarbon impurities from Ni substrate. Next, directly after surface treatment the substrate was placed in a vacuum chamber.

The achieved results show a significance of the initial heating of both substrates in wetting tests in vacuum and carbon fibres before their contact with liquid metal in the process of manufacturing composites. To this end, it is necessary to select proper parameters of heating (temperature, time, and atmosphere) depending on the dimensions of preform made carbon fibres.

temperatura, czas, atmosfera) w zależności od wymiarów preformy wykonanej z włókien węglowych.



Rys. 10. Zmiany zawartości gazów resztkowych wydzielających się w trakcie badań zwilżalności: a) #1510, układ 226D/Ni, 700°C, 5 min, b) #1511, układ 226D/Ni^{ox}, 700°C, 5 min. Wybrane wartości mas atomowych [amu] i odpowiadające im związki chemiczne: 1-H⁺; 2-H₂⁺, He⁺; 12-C⁺; 14-N⁺, CH₂⁺, CO⁺⁺; 16-O⁺, CH₄⁺; 17-OH⁺; 18-H₂O⁺; 22-CO₂⁺⁺; 28-N₂⁺, C₂H₄⁺, CO⁺; 32-O₂⁺; 44-C₂H₈⁺, CO₂⁺, C₂H₄OH⁺

Fig. 10. Changes of content of residual gases released during wetting tests: a) #1510, 226D/Ni system, 700°C, 5 min, b) #1511, 226D/Ni^{ox} system, 700°C, 5 min. Selected values of atomic masses [amu] and corresponding chemical compounds: 1-H⁺; 2-H₂⁺, He⁺; 12-C⁺; 14-N⁺, CH₂⁺, CO⁺⁺; 16-O⁺, CH₄⁺; 17-OH⁺; 18-H₂O⁺; 22-CO₂⁺⁺; 28-N₂⁺, C₂H₄⁺, CO⁺; 32-O₂⁺; 44-C₂H₈⁺, CO₂⁺, C₂H₄OH⁺

Piki odpowiadające masie atomowej w zakresie 28–44 przedstawione na rysunku 10, są pikami odpowiadającymi masie atomowej związków węglowodorowych, które uwalniają się w trakcie wygrzewania takich substancji jak aceton lub izopropanol, w którym było płukane podłoże. Istotnym jest fakt, że piki te zanikają podczas wygrzewania a więc parowanie tych substancji podczas testu jest znikome i nie powinno mieć istotnego wpływu na pomiary.

Zaobserwowano również, że na wszystkich analizowanych wykresach w momencie wykraplania stopu, zauważalny jest nagły spadek piku odpowiadającego masie atomowej wody. Związane jest to z reakcją utlenienia aluminium w obecności par wody przebiegającą zgodnie z równaniem $Al + H_2O \rightarrow Al_2O_3 + H_2\uparrow$. Zagadnienie to szerzej zostało omówione w pracy [3].

Badanie na ścinanie wytworzonych par układu 226D/Ni

Na rysunku 11 zestawiono wyniki testów na ścinanie jako zmianę naprężenia ścinającego τ (MPa) w funkcji przemieszczenia l (mm) ścinania oraz maksymalną wartość naprężenia ścinającego τ_{max} (MPa). Wyniki przeprowadzonych badań wytrzymałościowych wykazały brak istotnego wpływu czynników technologicznych (wydłużony czas kontaktu ciekłego stopu z podłożem w wysokiej temperaturze, zastosowanie obróbki powierzchniowej – utleniania) na wartość naprężenia ścinającego. Oznacza to, że stosowanie wstępnego wygrzewania włókien z pokryciem niklowym na powietrzu przed ich kontaktem ze

Peaks which correspond to atomic masses in the range 28–44 presented in Figure 10 are peaks which correspond to atomic masses of hydrocarbon compounds which are released during heating of substances such as acetone or isopropyl alcohol in which the substrate was cleaned. It is significant that these peaks disappear during heating. Consequently, evaporation of these substances during testing is minimal and should not have a significant influence on measurements.

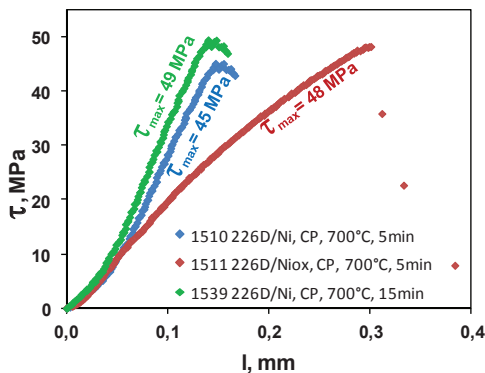
It was also observed that in all analysed diagrams at the moment of alloy squeezing a sudden decrease in the peak is noticeable, which corresponds to the atomic mass of water. It is related to aluminium oxidation in the presence of water vapours according to the equation $Al + H_2O \rightarrow Al_2O_3 + H_2\uparrow$. This issue was described in detail in study [3].

Shear strength tests of the obtained couples of 226D/Ni system

Figure 11 presents compiled shear strength test results expressed as changes of shear stress τ (MPa) drawn as a function of shear displacement l (mm) and the maximum value of shear stress τ_{max} (MPa). The results of conducted strength tests showed the lack of a significant impact of technological factors (extended contact time of liquid alloy with substrate at high temperature, the use of surface treatment – oxidation) on the value of shear stress. It means that the use of initial heating of fibres with nickel coating in the open air before their contact with the alloy and also considerable limitation of contact time of the liquid alloy with

topem, a także znaczne ograniczenie czasu kontaktu ciekłego stopu z materiałem zbrojenia w wysokiej temperaturze nie prowadzi do utraty właściwości mechanicznych połączenia stopu z materiałem zbrojenia i może być rekomendowane do wykorzystania w praktyce.

reinforcing material at high temperature do not lead to the loss of mechanical properties. The connection between the alloy and reinforcing material may be recommended for use in practice.

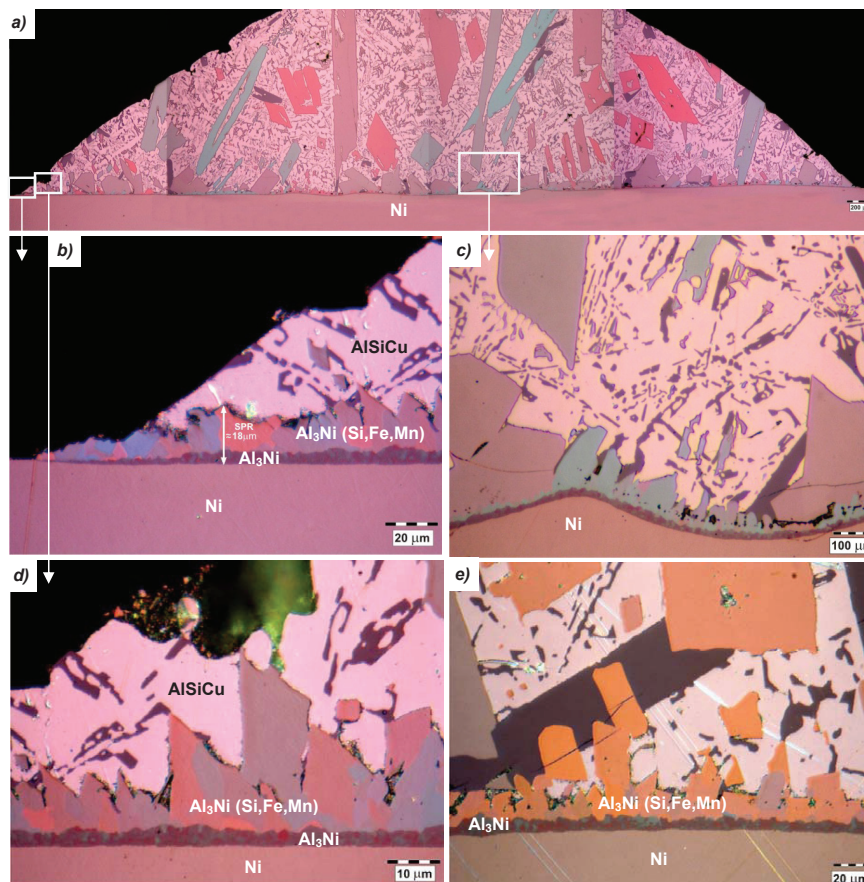


Rys. 11. Wyniki prób na ścinanie: #1510, układ 226D/Ni, 700°C, 5 min; #1511, układ 226D/Ni_{ox}, 700°C, 5 min; #1539, układ 226D/Ni, 700°C, 15 min

Fig. 11. Results of shear strength tests: #1510, 226D/Ni system, 700°C, 5 min; #1511, 226D/Ni_{ox} system, 700°C, 5 min; #1539, 226D/Ni system, 700°C, 15 min

Analiza strukturalna

Structural analysis

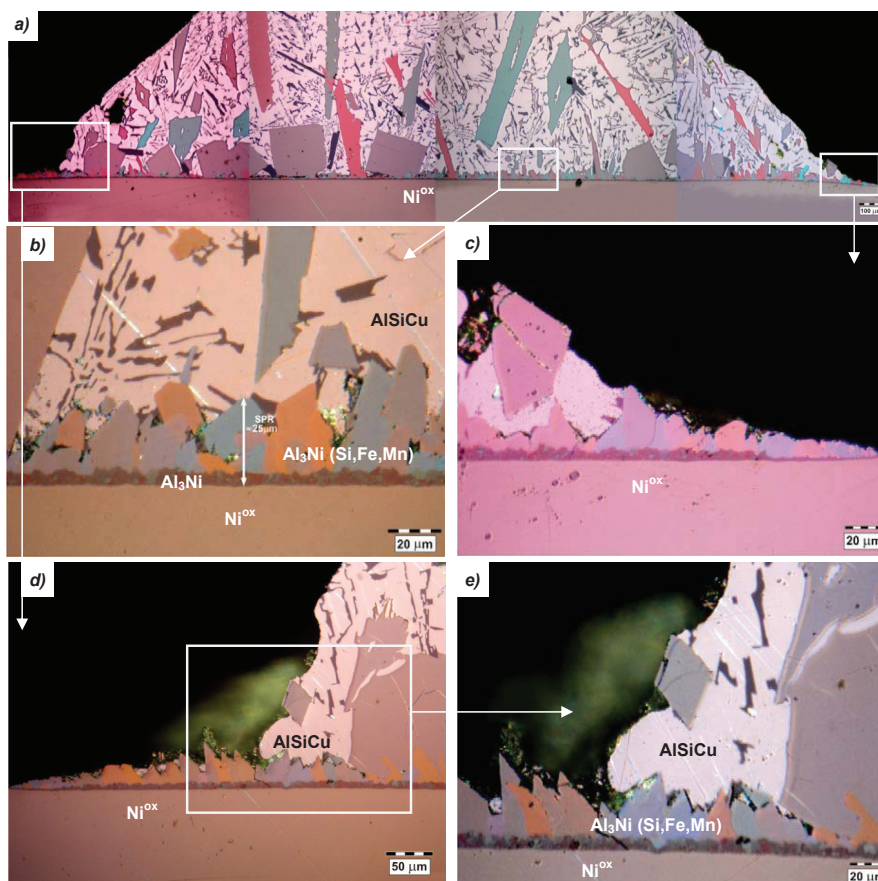


Rys. 12. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki #1510, układ 226D/Ni po badaniach zwilżalności: a) panorama kropli; b),d) lewy brzeg kropli; c),e) centrum kropli przy różnych powiększeniach

Fig. 12. Microstructure of sample #1510, cross-section, 226D/Ni system after wetting tests: a) panoramic view of the drop; b),d) left side of the drop; c),e) centre of the drop at different magnifications

Rysunki 12–14 przedstawiają strukturę poprzecznych przekrojów badanych par materiałów na nieutlenionym (rys. 12) i utlenionym podłożu Ni (rys. 13) oraz na nieutlenionym podłożu Ni przy wydłużonym czasie kontaktu ciekłego stopu z podłożem w wysokiej temperaturze (rys. 14), wykonaną na mikroskopie świetlnym z wykorzystaniem światła spolaryzowanego, pozwalającego na stwierdzenie obecności poszczególnych faz na podstawie różnicy ich koloru.

Figures 12–14 present the structure of cross-sections of tested material pairs on unoxidised (Fig. 12) and oxidised Ni substrate (Fig. 13), and on unoxidised Ni substrate with extended contact time of alloy with substrate at high temperature (Fig. 14). The images were made with the use of light microscopy involving polarised light to determine the presence of particular phases on the basis of their colours.



Rys. 13. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki #1511, układ 226D/Ni^{ox}, po badaniach zwilżalności: a) panorama kropli; b) centrum kropli; c) prawy brzeg kropli; d), e) lewy brzeg kropli przy różnych powiększeniach

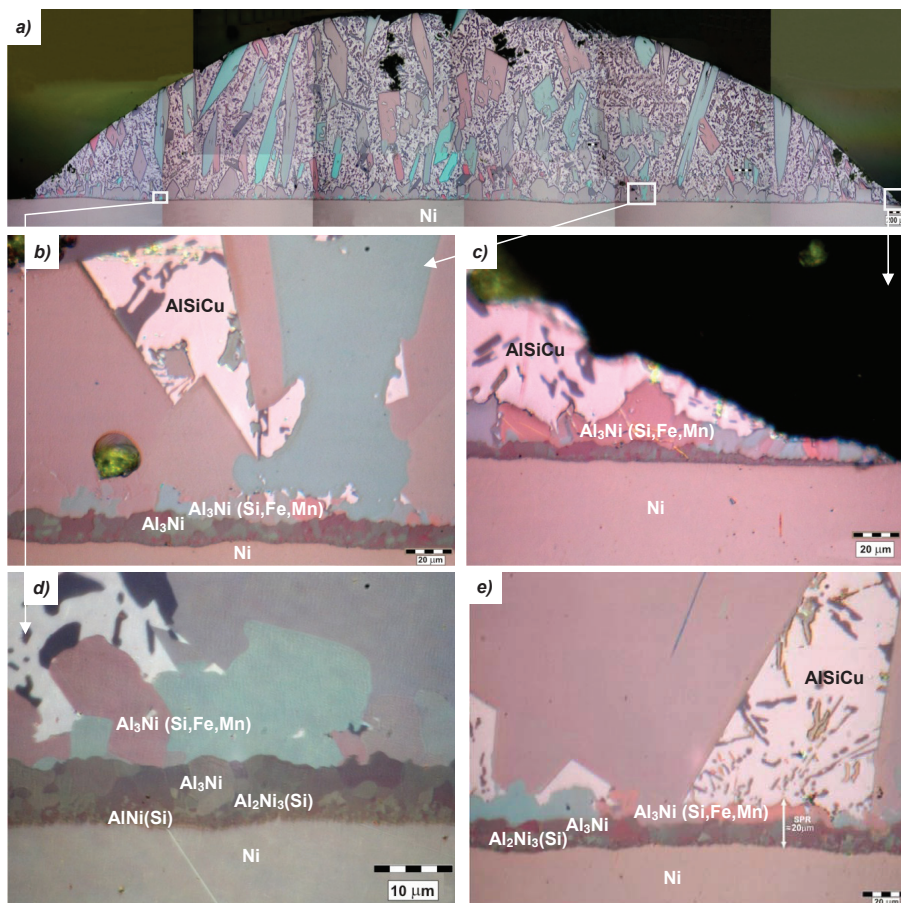
Fig. 13. Microstructure of sample #1511, cross section, 226D/Ni^{ox} system, after wetting tests: a) panoramic view of the drop; b) centre of the drop; c) right side of the drop; d), e) left side of the drop at different magnifications

Badania wykazały, że struktura kropli składa się głównie z osnowy Al(SiCu), w której widoczne są produkty reakcji stopu 226D z podłożem Ni w postaci wydzieleni fazy Al₃Ni(Si,Fe,Mn). Wydzielenia mają charakter nieciągły i składają się z dużych ziaren o rozwiniętej powierzchni od strony kropli. Obserwacje strukturalne wykonane na mikroskopie świetlnym wykazały również obecność ciągłej strefy produktów reakcji, składającej się z dwóch warstw przejściowych. Szczegółowe badania wykonane przy większym powiększeniu na mikroskopie skaningowym wykazały obecność czterech warstw przejściowych, których skład fazowy omówiono w dalszej części artykułu. Wielkość strefy produktów reakcji, która powstała

The tests showed that the structure of a drop mainly consists of Al(SiCu) matrix, in which the products of reactions between alloy 226D and Ni substrate are visible in the form of precipitations of Al₃Ni(Si,Fe,Mn) phase. Precipitations are discontinuous and consist of large particles with a complex surface developed from the perspective of the drop. Structural observations conducted with the use of light microscopy also revealed the presence of a continuous area of reaction products, which consists of two transformation layers. Detailed tests conducted using a larger magnification with the use of a scanning microscope proved the presence of four transformation layers, whose phase composition is described

na granicy ciekła kropla/podłoże, wynosi około 18 μm w przypadku badań na podłożu nieutlenionym (rys. 13b) i około 25 μm w przypadku badań na podłożu utlenionym (rys. 14b).

in the following section. The size of the area of reaction products which was obtained on the liquid drop / substrate interface is approx. 18 μm in the case of tests on unoxidised substrate (Fig. 13b) and approx. 25 μm in the case of tests on oxidised substrate (Fig. 14b).



Rys. 14. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki #1539, 226D/Ni, po 15 min badaniach zwilżalności: a) panorama kropli; b),e) centrum kropli; c) prawy brzeg kropli; d) lewa część kropli

Fig. 14. Microstructure of sample #1539, cross-section 226D/Ni, after 15 min of wetting tests: a) panoramic view of the drop; b),e) centre of the drop; c) right side of the drop; d) left side of the drop

W przypadku 15 minut kontaktu w 700°C wielkość strefy produktów reakcji, wynosi około 20 μm (rys. 14e). Badania strukturalne potwierdziły, że utlenianie podłoża oraz wydłużony czas kontaktu z ciekłym stopem w wysokiej temperaturze nie ma istotnego wpływu na grubość SPR ani na strukturę oraz skład powstałych wydzieli fazy. Analiza strukturalna potwierdza, że zwilżalność we wszystkich przeprowadzonych testach ma charakter reaktywny. Reaktywność występuje na skutek zjawiska rozpuszczania się Ni w ciekłym metalu, a także powstawania na granicy kontaktu kropla/podłoże ciągłej warstwy zwilżalnego produktu reakcji $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si,Fe,Mn})$. Strefa produktów reakcji składa się z kilku warstw przejściowych, w których badania na mikroskopie skaningowym (omówione w dalszej części artykułu), potwierdziły

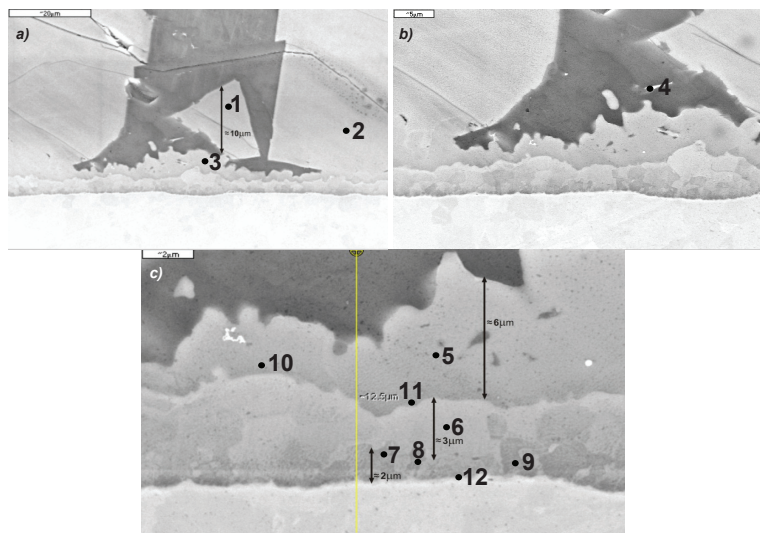
In the case of 15-minute contact at 700°C the size of the area of reaction products is approx. 20 μm (Fig. 14e). Structural tests proved that oxidation of substrate and extended contact time with the liquid alloy at high temperature do not have any significant impact neither on RPR thickness nor on the structure and composition of the obtained phase precipitations. The structural analysis proves that wetting in all conducted tests is reactive. Reactivity takes place as a result of a phenomenon of Ni solubility in liquid metal and the creation, on the contact drop/substrate interface, of a continuous layer of $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si,Fe,Mn})$. The area of reaction products consists of a few transformation layers in which a test conducted with the use of a scanning microscope (which is discussed in the following section), proved the presence of four phases

występowanie czterech faz: $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si,Fe,Mn})$, Al_3Ni , $\text{Al}_2\text{Ni}_3(\text{Si})$, $\text{AlNi}(\text{Si})$, patrząc od strony kropli w kierunku podłoża.

$\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si,Fe,Mn})$, Al_3Ni , $\text{Al}_2\text{Ni}_3(\text{Si})$, $\text{AlNi}(\text{Si})$, viewed from the perspective of the drop in the direction of the substrate.

Analiza wyników badań na mikroskopie skaningowym

Analysis of test results conducted with a scanning microscope



Punkt	Al		Ni		Si		Mn		Fe		Cu		Faza	Δ, μm
	% wag.	% at.	% wag.	% at.	% wag.	% at.	% wag.	% at.	% wag.	% at.	% wag.	% at.		
1	45,8	62,6	38,7	24,3	4,3	5,7	2,8	1,9	8,3	5,5	-	-	$\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si,Fe,Mn})$	10
2	45,6	62,4	39,3	24,7	4,4	5,8	2,6	1,7	8,0	5,3	-	-	$\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si,Fe,Mn})$	-
3	47,2	66,0	52,8	34,0	-	-	-	-	-	-	-	-	Al_3Ni	6
4	47,9	67,3	-	-	34,7	22,4	-	-	-	-	17,4	10,4	AlSiCu	-
5	49,6	68,2	50,4	31,8	-	-	-	-	-	-	-	-	Al_3Ni	6
6	28,2	45,1	69,0	50,6	2,8	4,3	-	-	-	-	-	-	$\text{Al}_2\text{Ni}_3(\text{Si})$	3
7	27,9	45,1	70,4	52,3	1,6	2,6	-	-	-	-	-	-	$\text{AlNi}(\text{Si})$	2
8	27,1	44,3	71,4	54,0	1,1	1,7	-	-	-	-	-	-	$\text{AlNi}(\text{Si})$	2
9	27,6	45,0	71,4	53,4	1,0	1,5	-	-	-	-	-	-	$\text{AlNi}(\text{Si})$	2
10	35,2	53,2	62,2	43,1	2,6	3,7	-	-	-	-	-	-	$\text{AlNi}(\text{Si})$	-
11	30,6	47,7	66,2	47,5	3,2	4,8	-	-	-	-	-	-	$\text{AlNi}(\text{Si})$	-
12	6,0	11,9	92,1	84,4	1,9	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-

Rys. 15. Analiza SEM + EDS poprzecznego przekroju próbki #1539, układu 226D/Ni, po 15 minutach badań zwilżalności w temperaturze 700°C, przy powiększeniach: a) 1000x, b) 2000x, c) 5000x

Fig. 15. SEM + EDS analysis of sample #1539 cross-section, 226D/Ni system, after 15 minutes of wetting tests at 700°C at magnifications: a) 1000x, b) 2000x, c) 5000x

Wyniki analizy strukturalnej przedstawione na rysunku 15, wykonanej przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, potwierdziły obecność czterech faz w ciągłej strefy produktów reakcji. Patrząc od strony kropli w kierunku podłoża, są to fazy: $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si,Fe,Mn})$ – punkt 1 (rys. 15a), Al_3Ni – punkty 3 i 5 (rys. 15a, c), $\text{Al}_2\text{Ni}_3(\text{Si})$ – punkt 6 (rys. 15c), $\text{AlNi}(\text{Si})$ – punkty 7, 8, 9 (rys. 15c). Analiza wskazuje na zróżnicowaną grubość warstw przejściowych odpowiadających poszczególnym fazom i ma tendencję malejącą. Grubość fazy $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si,Fe,Mn})$ znajdującej się najbliższej kropli jest największa i wynosi w przybliżeniu 10 μm (rys. 15a). Wielkość pozostałych trzech faz maleje i wynosi odpowiednio dla fazy Al_3Ni ~ 6 μm, dla fazy $\text{Al}_2\text{Ni}_3(\text{Si})$ ~ 3 μm, a dla fazy $\text{AlNi}(\text{Si})$ stykającej się z podłożem ~ 2 μm (rys. 15c).

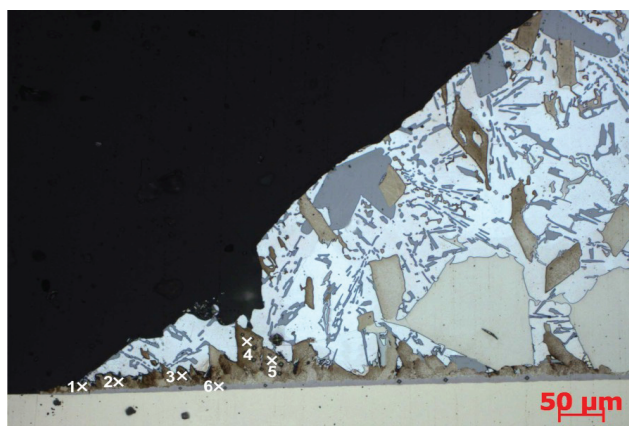
The results of structural analysis presented in Figure 15 made by a scanning electron microscope, revealed the presence of four phases in the continuous area of reaction products. From the perspective of the drop in the direction of the substrate the phases are as follows: $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si,Fe,Mn})$ point 1 (Fig. 15a), Al_3Ni – points 3 and 5 (Fig. 15a, c), $\text{Al}_2\text{Ni}_3(\text{Si})$ – point 6 (Fig. 15c), $\text{AlNi}(\text{Si})$ – points 7, 8, 9 (Fig. 15c). The analysis proves various thicknesses of transformation phases which corresponds to particular phases and has a downward tendency. The thickness of $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si,Fe,Mn})$ phase which is closest to the drop is the largest and reaches approx. 10 μm (Fig. 15a). The sizes of the remaining phases decrease and are respectively equal to: for Al_3Ni phase ~ 6 μm, for $\text{Al}_2\text{Ni}_3(\text{Si})$ phase ~ 3 μm and for $\text{AlNi}(\text{Si})$ phase, which is adjacent to the substrate, ~ 2 μm (Fig. 15c).

Analiza wyników pomiaru mikrotwardości

Na rysunkach 16–18 zostały przedstawione wyniki pomiaru mikrotwardości badanych par materiałów przy docisku 10 gram (HV 0,1) i 20 gram (HV 0,2). Na podstawie analizy wyników mikrotwardości poszczególnych wydzielań fazowych możliwa była identyfikacja poszczególnych faz, która jest zgodna z wynikami badań uzyskanymi na mikroskopie skaningowym.

Analysis of microhardness tests

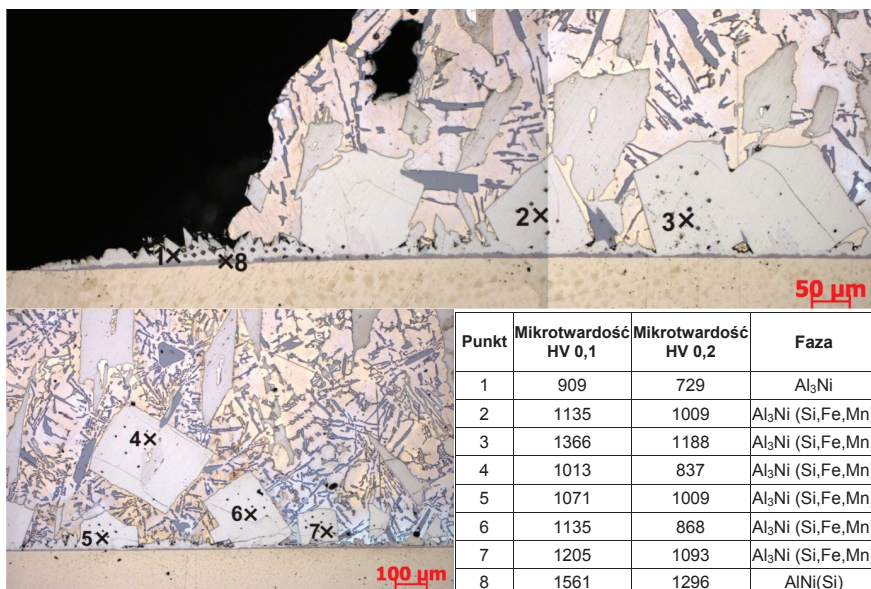
Figures 16–18 are presented results of microhardness tests of the tested material pairs at 10 g loading (HV 0.1) and 20 g loading (HV 0.2). On the basis of the analysis of microhardness tests of particular phase precipitations it was possible to identify particular phases, which is in accordance with test results achieved with the use of a scanning microscope.



Punkt	Mikrotwardość HV 0,1	Mikrotwardość HV 0,2	Faza
1	450	-	Al ₂ Ni ₃ (Si)
2	710	-	Al ₃ Ni
3	781	-	Al ₃ Ni
4	909	868	Al ₃ Ni (Si,Fe,Mn)
5	959	661	Al ₃ Ni (Si,Fe,Mn)
6	1674	1188	AlNi(Si)

Rys. 16. Wyniki pomiaru mikrotwardości próbki #1510, dla układu 226D/Ni, po 5 minutach badań zwilżalności w temperaturze 700°C na podłożu nieutlenionym

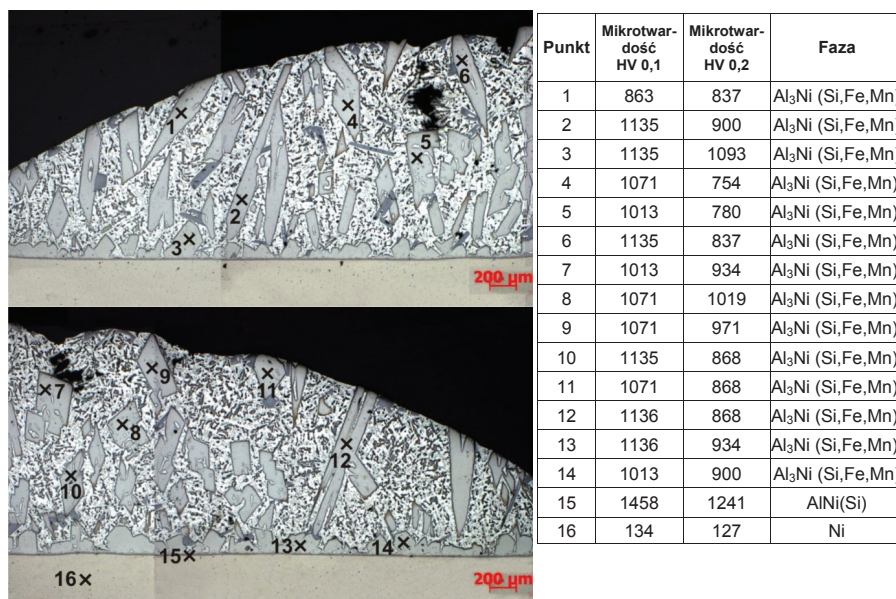
Fig. 16. Results of microhardness test for sample #1510, for 226D/Ni system, after 5 minutes of wetting tests at 700°C on unoxidised substrate



Punkt	Mikrotwardość HV 0,1	Mikrotwardość HV 0,2	Faza
1	909	729	Al ₃ Ni
2	1135	1009	Al ₃ Ni (Si,Fe,Mn)
3	1366	1188	Al ₃ Ni (Si,Fe,Mn)
4	1013	837	Al ₃ Ni (Si,Fe,Mn)
5	1071	1009	Al ₃ Ni (Si,Fe,Mn)
6	1135	868	Al ₃ Ni (Si,Fe,Mn)
7	1205	1093	Al ₃ Ni (Si,Fe,Mn)
8	1561	1296	AlNi(Si)

Rys. 17. Wyniki pomiaru mikrotwardości próbki #1511, dla układu 226D/Ni^{ox} po 5 minutach badań zwilżalności w temperaturze 700°C na podłożu utlenionym

Fig. 17. Results of microhardness tests for sample #1511, for 226D/Ni^{ox} system, after 5 minutes of wetting tests at 700°C on oxidised substrate



Rys. 18. Wyniki pomiaru mikrotwardości próbki #1539, dla układu 226D/Ni po 15 minutach badań zwilżalności w temperaturze 700°C na podłożu nieutlenionym

Fig. 18. Results of microhardness tests for sample #1539, for 226D/Ni system after 15 minutes of wetting tests at 700°C on unoxidised substrate

Badania wykazały, że najwyższą twardość ma faza AlNi(Si) położona najbliżej podłoża Ni i stanowi ona jedną z czterech warstw strefy produktów reakcji, dla której wartość pomiaru mikrotwardości wynosiła $HV_{0,1} = 1450-1674$. Wydzielenia fazowe Al₃Ni(Si,Fe,Mn) występujące w osnowie kropli w postaci dużych ziaren mają mikrotwardość $HV_{0,1} = 990-1136$. Wykonano również pomiar mikrotwardości samego podłoża Ni, dla którego wartość $HV_{0,1} = 134$ (punkt 16 na rys. 18).

The tests proved that the highest hardness was achieved by AlNi(Si) phase, which is located closest to Ni substrate, and is one of the four layers of the area of reaction products, for which the value of microhardness was $HV_{0,1} = 1450-1674$. Precipitations of Al₃Ni(Si,Fe,Mn) phase which occur in the matrix of the drop in a form of large grains achieve microhardness $HV_{0,1} = 990-1136$. Ni substrate alone also underwent microhardness tests, and its value was $HV_{0,1} = 134$ (point 16 in Fig. 18).

Wnioski

1. Układ 226D/Ni oraz 226D/Ni^{ox} jest bardziej reaktywny i dużo wolniej osiąga stan równowagi termodynamicznej niż układ Al/Ni oraz Al/Ni^{ox}, dla którego stan równowagi termodynamicznej osiągnany jest praktycznie natychmiast.
2. Utlenianie podłoża niklowego nie ma wpływu na przebieg kinetyki zwilżania stopu 226D.
3. Zwilżalność w badanym układzie ma charakter reaktywny. Reaktywność występuje na skutek zjawiska rozpuszczania się Ni w ciekłym metalu, a także powstawania ciągłej warstwy zwilżalnego produktu reakcji Al₃Ni(Si,Fe,Mn).
4. Utlenianie podłoża niklowego nie powoduje pogorszenia właściwości mechanicznych połączenia kropla/podłoże, a uzyskane wyniki wskazują na możliwość stosowania wygrzewania włókien niklowanych na powietrzu (celem wykonania degazacji) przed ich kontaktem ze stopami

Conclusions

1. 226D/Ni system and 226D/Ni^{ox} system is more reactive and more slowly reaches thermodynamic equilibrium than Al/Ni system and Al/Ni^{ox} system, for which the state of thermodynamic equilibrium is achieved almost immediately.
2. Oxidation of Ni substrate does not influence the course of wetting kinetics of alloy 226D.
3. Wettability in the tested system is reactive. Reactivity takes place as a result of a phenomenon of Ni solubility in liquid metal and the creation of a continuous layer of Al₃Ni(Si,Fe,Mn).
4. Oxidation of the nickel substrate does not decrease mechanical properties of the drop/substrate connection and the achieved results indicate the possibility to apply heating of nickel-coated fibres in the open air (degasification) before their contact with the alloy on Al matrix takes place. Moreover, longer time of storing

na osnowie Al. Również długi czas magazynowania włókien lub preform nie powinien wpływać negatywnie na przebieg procesu infiltracji.

5. Badaniom kinetyki zwilżania czystych i utlenionych podłoży niklowych przez ciekły stop aluminium 226D w próżni w temperaturze 700°C towarzyszy „zjawisko zwilżania podczas chłodzenia”. W praktyce oznacza to, że istnieje możliwość znacznego ograniczenia czasu kontaktu ciekłego stopu z materiałem zbrojenia w wysokiej temperaturze. Ze względów ekonomicznych ma to dość istotne znaczenie ponieważ pozwala znacznie obniżyć koszt wytwarzania kompozytów bez utraty jakości połączenia stopu z materiałem zbrojenia.

fibres or preforms should not negatively influence the course of the infiltration process.

5. Kinetics tests of wetting pure and oxidised nickel substrates by aluminium 226D alloy in vacuum at 700°C are accompanied by “a phenomenon of wetting while cooling”. In practice it means that it is possible to significantly reduce contact time of the liquid alloy with reinforcing material at high temperature. Due to economic reasons, it is quite significant as it allows the reduction of costs of composites manufacturing without the loss of quality of the connection between the alloy and the reinforcing material.

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”.

Serdeczne dziękuję Pani dr inż. Małgorzacie Warmuzek za wykonanie badań na mikroskopie skaningowym oraz Pani mgr inż. Janinie Radzikowskiej za wykonanie pomiarów mikrotwardości.

Acknowledgements

The research was conducted within the framework of the non co-financed international research project No. 106/N-DFG/2008/0 entitled: “3D-textile reinforced aluminum matrix composites (3D-CF/Al-MMC) for complex stressed components in automobile applications and mechanical engineering”.

I would like to express my gratitude to Małgorzata Warmuzek PhD, Eng. for conducting scanning microscopy tests, and to Janina Radzikowska MSc, Eng. for performing microhardness tests.

Literatura/References

1. Siewiorek A., Sobczak N., Kudyba A. (2010). Wpływ procedury badań oraz utleniania podłoża niklowego na zwilżanie w układzie Al/Ni. *Prace Instytutu Odlewnictwa*, XLIX(1), 33–33.
2. Patent PL-166953, Urządzenie do badania właściwości powierzchniowych ciekłych stopów, N. Sobczak, J. Schmidt, A. Kazakov, z dn. 26.07.1991.
3. Sobczak N., Singh M., Asthana R. (2006). High-temperature wettability measurements in ceramic-metal systems – some methodological issues. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 9, 241–253.
4. Sobczak N. (1998). Improvement of wetting in metal/ceramic systems. In: A. Bellosi, T. Kosmac, A.P. Tomsia (ed.), *Interfacial Science in Ceramic Joining*, Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series, 3. High Technology, 58, 27–42.
5. Sobczak N., Asthana R. (2001). The influence of metallic coatings on the structure, wetting and mechanical strength of ceramic/metal interfaces. In: N.B. Dahotre, J. Hampikian, J. Morral (ed.), *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology – IV*, TMS, 233–246.
6. ASTRA Reference Book, IENI, Report (2007).
7. Sobczak N., Książek M., Radziwiłł W., Stobierski L., Mikulowski B. (2001). *Trans. JWRI*, (Special Issue 30), 125–130.
8. Sobczak J. (2001). *Kompozyty metalowe*. Kraków-Warszawa: Instytut Odlewnictwa, Instytut Transportu Samochodowego.
9. Górny Z., Sobczak J. (2005). *Nowoczesne tworzywa na bazie metali nieżelaznych*. Kraków: Instytut Odlewnictwa.
10. Asthana R. (1998). *Solidification Processing of Reinforced Metals*, Trans Tech Publications.
11. Landry K., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N., Naidich Y., Krasovsky V. (1996). Characteristic contact angles in the aluminium/vitreous carbon system, *Scripta Materialia*, 34(6), 841–846.
12. Landry K., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N. (1998). Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys. *Mater. Sci. and Eng.*, A254, pp. 99–111.
13. Sobczak N. (1999). Effect of alloying elements on wettability and interfaces in aluminum-carbon system. *Proc. EMRS Conf. Light Alloys and Composites*. Zakopane, Poland, 341–350.

14. Sobczak N., Oblakowski J., Nowak R., Kudyba A., Radziwill W. (2005). Interaction between liquid aluminium and NiO crystals. *Journal of Materials Science* 40, 2313–2318.
15. Asthana R., Rohatgi P.K.: A study of metal-ceramic wettability in SiC-Al using dynamic melt infiltration of SiC. *Key Eng. Mater.* 79–80: 47–62
16. Ip S.W., Sridhar R., Toguri J.M., Stephenson T.F., Warner A.E.M. (1998). Wettability of nickel coated graphite by aluminum. *Mat. Science and Engineering*, A244, 31–38.
17. Sobczak N., Nowak R., Radziwill W., Budzioch J., Glenz A. (2007). Experimental Complex for Investigation of High-Temperature Behaviour of Molten Metals in Contact with Refractory Materials. *Materials Science and Engineering*, A495, 43–49. ASTRA Reference Book, IENI, Report, Oct. 2007.
18. Sobczak J., Sobczak N., Wojciechowski A., Pietrzak K., Rudnik D. (2004). *Atlas struktur kompozytów metalowych*. Warszawa: Instytut Transportu Samochodowego.
19. Sobczak N., Asthana R., Radziwill W., Nowak R., Kudyba A. (2007). The role of aluminium oxidation in the wetting-bonding relationship of Al/oxide couples. *Archives of Metallurgy and Materials*, 52(1), 55–65.
20. Sobczak N., Kudyba A., Nowak R., Radziwill W., Pietrzak K. (2007). Factors affecting wettability and bond strength of solder joint couples. *Pure and Applied Chemistry*, 79(10), 1755–1769.