

**SOLIDIFICATION AND SOLID/LIQUID INTERFACE PATHS
FOR THE FORMATION OF PROTECTIVE COATINGS**W. WOLCZYŃSKI¹, T. HIMEMIYA², D. KOPYCIŃSKI³, E. GUZIK⁴¹ Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Materials Science,
30-059 Kraków, Reymonta 25, Poland² Wakkanai Hokusei College, Faculty of Integrated Media,
Wakabadai, Hokkaido, 097 0013 Japan^{3,4} Faculty of Foundry Engineering, University of Science and Technology,
30-059 Kraków, Reymonta 23, Poland

ABSTRACT

A solidification path was determined for the processes of diffusion soldering and hot dip galvanizing occurred at constant temperature. The solidification path is shown for binary Ni-Al and Fe-C phase diagrams. The beginning of solidification path is estimated from measurement of the average solute concentration within coating frozen during solidification. The end of solidification path is a result of a cross-section of the real temperature applied in technology and liquidus line of a given phase diagram.

Key words: diffusion soldering, hot dip galvanizing, phase diagram, isothermal solidification, solute redistribution, solidification path

1. EXPERIMENT

Experiments of diffusion soldering were made using two Ni – substrates and Al- foil in the vacuum furnace at the constant temperature of 700 °C, [1]. Experiments of hot dip galvanizing were made using Fe substrate (*Armco*) dipped in the liquid Zn at constant temperature of 450 °C, [2].

Both processes were arrested in order to freeze the morphology created during solidification and to reveal the intermetallic phases or compounds, Fig. 1 and Fig. 2.

¹ Prof. dr hab. inż. nmwolczy@imim-pan.krakow.pl

² Professor himemiya@wakhok.ac.jp

³ Dr inż. djk@uci.agh.edu.pl

⁴ Prof. dr hab. inż. guz@uci.agh.edu.pl

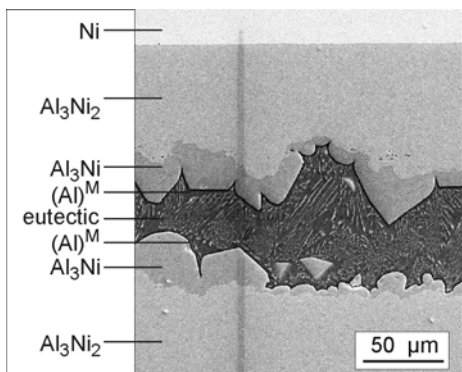


Fig. 1. A soldered interconnection obtained at 700 °C in the vacuum furnace because of solidification arresting. An appearance of the inter-layer of frozen (Al)^M is observed. In the middle [Al₃Ni+(Al)^S] eutectic is visible. Al₃Ni–intermetallic compound presents various kinetics of solidification (anisotropy) due to the crystallographic orientations of growing cells inherited from substrate. The (Al)^S phase is the stable eutectic phase. The thickening of the Al₃Ni compound continues (due to an applied freezing) along solidification path N^F → N^E, which is shown in Fig. 3.

Rys.1. Złącze dyfuzyjne uzyskane w 700 °C, w piecu próżniowym, w wyniku zatrzymania krystalizacji. Zaobserwowano pojawienie się podwarstwy zamrożonej fazy (Al)^M. W środku złącza widoczna jest eutektyka [Al₃Ni+(Al)^S]. Związek Al₃Ni przejawia zróżnicowaną kinetykę wzrostu zależną od orientacji, dziedziczonej przez komórki od podłoża. Faza (Al)^S jest stabilną fazą eutektyki. W wyniku mrożenia, krystalizacja kontynuuje się wzdłuż ścieżki N^F → N^E, Rys. 3.

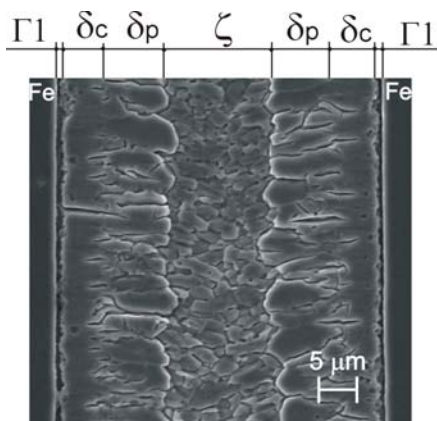


Fig. 2. A soldered joint obtained at 450 °C during hot dip galvanizing because of solidification arresting. An appearance of two types of the δ - phase differentiated morphologically is observed. In the middle the ζ - phase sub-layer is visible. The almost pure Zn (eutectic) is also expected within the channels between ζ - phase cells. The expected eutectic would be the result of solidification involved by the freezing and continued along the solidification path: N^F → N^E. The δ_p phase sub-layer presents approximately the same kinetics of growth. The Γ₁ - phase sub-layer is a result of the presence of flux applied in the technology.

Rys. 2. Złącze dyfuzyjne uzyskane izotermicznie w 450 °C, w technologii zanurzeniowej, w wyniku zatrzymania procesu krystalizacji. Zaobserwowano dwa typy fazy δ zróżnicowanej morfologicznie. W środku złącza widoczna jest pod-warstwa fazy ζ. Spodziewana jest obecność czystego cynku (lub raczej eutektyki) w kanałach między komórkami fazy ζ. Oczekiwana eutektyka byłaby wynikiem krystalizacji wywołanej zatrzymaniem procesu cynkowania a przebiegającej wzdłuż ścieżki N^F → N^E. Faza δ_p przejawia niemal identyczną kinetykę wzrostu. Podwarstwa fazy Γ₁ jest wynikiem użycia topnika w zastosowanej technologii.

2. THEORY

A theoretical interpretation of the considered technologies is possible by means of the appropriate phase diagrams for stable equilibrium, Fig. 3 and Fig. 4.

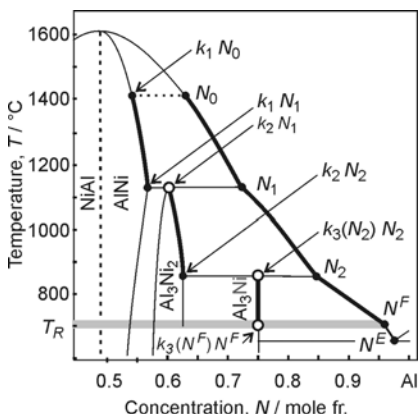


Fig. 3. A reduced $N_0 \rightarrow N_1 \rightarrow N_2$ and full $N_0 \rightarrow N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow N^F$ solidification path; a reduced $k_1N_0 \rightarrow k_1N_1 \rightarrow k_2N_1 \rightarrow k_2N_2$ and full $k_1N_0 \rightarrow k_1N_1 \rightarrow k_2N_1 \rightarrow k_2N_2 \rightarrow k_3N_2 \rightarrow k_3N^F$ historical, N^S , s/l interface path. T_R is the real temperature of the isothermal solidification. $N_0 = 0.66$ mole fr., for the Ni-Al system (from a measurement of the average solute concentration across multi-layer: Al_3Ni_2/Al_3Ni).

Solidification/historical paths are drawn on the phase diagram for stable equilibrium. In reality, the solidification process occurs under metastable conditions.

Rys. 3. Zredukowana $N_0 \rightarrow N_1 \rightarrow N_2$ i pełna ścieżka krystalizacji $N_0 \rightarrow N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow N^F$; zredukowana $k_1N_0 \rightarrow k_1N_1 \rightarrow k_2N_1 \rightarrow k_2N_2$ i pełna, historyczna ścieżka frontów krystalizacji, N^S : $k_1N_0 \rightarrow k_1N_1 \rightarrow k_2N_1 \rightarrow k_2N_2 \rightarrow k_3N_2 \rightarrow k_3N^F$. T_R jest rzeczywistą temperaturą krystalizacji izotermicznej. $N_0 = 0.66$ uł. mol., dla systemu Ni-Al (z pomiaru średniego stężenia na przekroju podwarstw: Al_3Ni_2/Al_3Ni). Ścieżki krystalizacji i historyczna są wykreślone na diagramie fazowym równowagi stabilnej. W rzeczywistości, proces przebiega w warunkach metastabilnych.

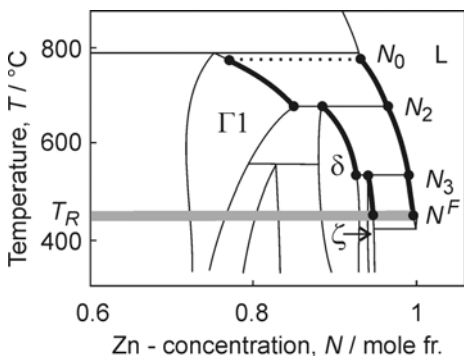


Fig. 4. A reduced $N_0 \rightarrow N_2 \rightarrow N_3$ and full $N_0 \rightarrow N_2 \rightarrow N_3 \rightarrow N^F$ solidification path; a reduced $k_2N_0 \rightarrow k_2N_2 \rightarrow k_3N_2 \rightarrow k_3N_3$ and full $k_2N_0 \rightarrow k_2N_2 \rightarrow k_3N_2 \rightarrow k_3N_3 \rightarrow k_4N_3 \rightarrow k_4N^F$ historical, N^S , s/l interface path. $N_0 = 0.93$ mole fr., for the multi-layer: $\Gamma_1 / \delta / \zeta$, that is for the Fe-Zn system (from experimental measurement of the average solute concentration across multi-layer).

Solidification and historical paths are shown for solidification without a flux.

Rys. 4. Zredukowana $N_0 \rightarrow N_2 \rightarrow N_3$ i pełna ścieżka krystalizacji $N_0 \rightarrow N_2 \rightarrow N_3 \rightarrow N^F$; zredukowana $k_2N_0 \rightarrow k_2N_2 \rightarrow k_3N_2 \rightarrow k_3N_3$ i pełna, historyczna ścieżka frontów krystalizacji, N^S . $N_0 = 0.93$ uł. mol., dla układu podwarstw: $\Gamma_1 / \delta / \zeta$, to znaczy dla systemu Fe-Zn (wyznaczone z pomiaru średniego stężenia składnika na przekroju podwarstw $\Gamma_1 / \delta / \zeta$). Ścieżki krystalizacji i historyczna dla frontów krystalizacji są wykreślone na diagramie fazowym równowagi stabilnej, dla procesu krystalizacji bez udziału topnika.

3. CONCLUDING REMARKS

A model for the formation of protective coatings on the different substrates has been proposed. The protective coating consists of two or three sub-layers. The number of sub-layers depends on a given technology.

A diffusion soldering was applied in the case of formation of coating: $\text{Al}_3\text{Ni} / \text{Al}_3\text{Ni}_2$ on the Ni – substrate and hot dip galvanizing in the case of formation of coating: $\Gamma_1 / \delta / \zeta$ on the Fe – substrate with the use of flux.

The model was referred to phase diagram for the stable equilibrium Ni-Al and Fe-C, respectively. However, both technologies occur under metastable conditions. Thus the theory should be modified by introducing the appropriate phase diagram for metastable equilibrium.

The model seems to be universal one and could be developed for ternary systems. But, in this case, both solidification path as well as solid/liquid interface path should be determined for the liquidus surface, as shown by Himemiya et al., [3] on the example of Fe-C-Cr and Fe-C-Ni systems.

An analysis of solidification path was employed for identification of intermetallic phases appearing within sub-layers of coating. Two types of δ – phase has been revealed in the case of Fe – substrate coated by Zn with the presence of flux. It is concluded that the presence of flux is responsible for the appearance of δ_c intermetallic phase.

Analogously to the solidification path also solid / liquid interface path has been determined for both considered binary systems: Ni-Al and Fe-Zn, Fig. 3 and Fig. 4, (bold lines).

REFERENCES

- [1] W. Wołczyński, J. Janczak-Rusch, J. Kloch, E. Guzik, Archives of Foundry, 11, (2004), 288-293.
- [2] E. Guzik, D. Kopyciński, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 8-9, (2003), 348-352.
- [3] T. Himemmiya, W. Wołczyński, Materials Transactions of the Japan Institute of Metals, 43, (2002), 2890-2896.

ŚCIEŻKI KRYSZALIZACJI I FRONTÓW KRYSZALIZACJI DLA FORMOWANIA POWŁOK OCHRONNYCH

STRESZCZENIE

Ścieżka krystalizacji została wyznaczona dla procesu spajania dyfuzyjnego oraz cynkowania metodą zanurzeniową, które przebiegają w warunkach izotermicznych. Ścieżka krystalizacji jest pokazana na przykładzie podwójnych diagramów fazowych równowagi stabilnej: Ni-Al oraz Fe-C. Początek ścieżki krystalizacji jest oszacowany z pomiarów średniego stężenia składnika stopowego w powłoce zamrożonej w trakcie krystalizacji. Koniec ścieżki krystalizacji jest wynikiem przecięcia rzeczywistej temperatury zastosowanej w danej technologii oraz linii likwidus danego diagramu fazowego równowagi stabilnej.

Recenzował: Prof. Czesław Podrzucki