

**WARSTWY NA ŻELIWIE NIKLOWO-MIEDZIOWO-
CHROMOWYM WYTWARZANE W KĄPIELI AL-SI**

S. RZADKOSZ¹, E. LEPKA²
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa
30-059 Kraków, ul. Reymonta 23

STRESZCZENIE

W referacie omówiono wyniki badań połączenia dyfuzyjnego między żeliwem austenitycznym typu Niresist a siluminem. Połączenie wytwarzano w kąpeli Al-Si. Przeprowadzono badania mikrostruktury połączenia, składu chemicznego i fazowego poszczególnych warstw oraz kinetykę ich wzrostu w różnych temperaturach.

Key words: austenitic cast iron, diffusion layer, hot-dip method, microstructure, inter-metallic phases,

1. WPROWADZENIE

Warstwy dyfuzyjne wytwarzane na niektórych stopach żelaza metodą zanurzeniową wykorzystywane są w praktyce jako warstwy łączące ze stopami aluminium w odlewach bimetalowych. Początki tej technologii sięgają roku 1941. Od tego czasu znalazła zastosowanie przy wytwarzaniu takich odlewów jak: cylindry silników lotniczych, motocyklowych, samochodowych, bębny hamulcowe oraz tłoki do silników Diesla [10]. Obserwuje się tendencję do poszerzenia jej zastosowania na inne elementy konstrukcyjne, czego potwierdzeniem są prace [4, 8]. Pomimo wielu lat stosowania technologii i prowadzenia wielu prac naukowo-badawczych, nie osiągnięto stanu całkowitej eliminacji niektórych wad połączenia. Różnorodność czynników wpływających na jakość połączenia, występujących na różnych etapach wytwarzania, utrudnia osiągnięcie takiego stanu. Również z poznawczego punktu widzenia, prowadzenie prac w tym zakresie staje się celowe. W referacie omawia się niektóre aspekty związane z budową i otrzymywaniem połączenia między żeliwem niklowo-miedziowo-chromowym a siluminem. Badane żeliwo miało następujący skład chemiczny [wag. %]: 2,6% C, 15% Ni,

¹ dr hab. inż. prof. nadzw., rzadkosz@agh.edu.pl

² mgr inż., lepka@agh.edu.pl

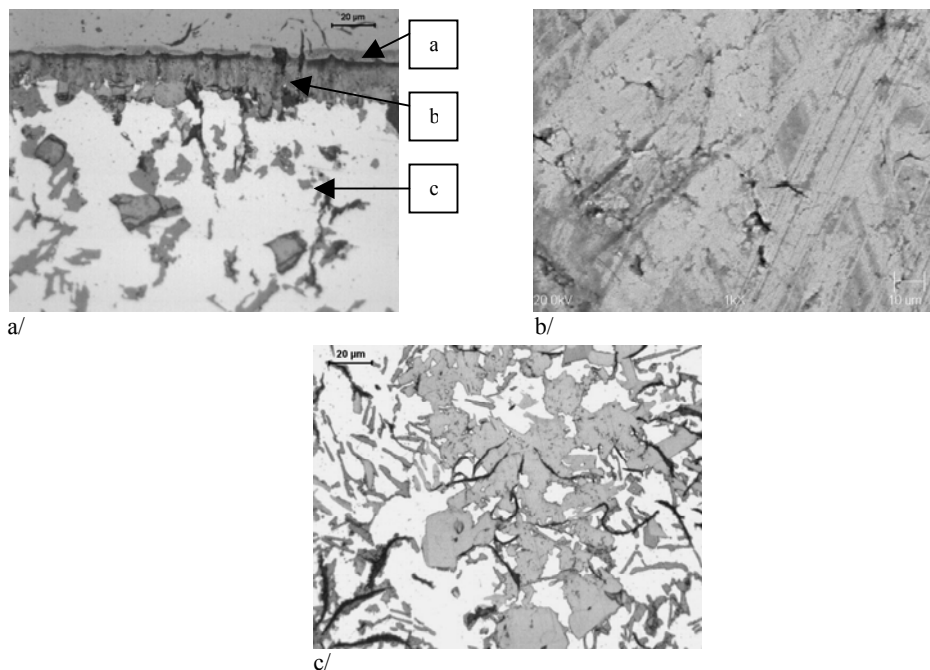
6,3% Cu, 2,0% Si, 1,2 % Mn, 1,1% Cr, 0,8 % P, 0,1 % S, reszta Fe i mikrostrukturę złożoną z osnowy austenitycznej oraz wydzielen węglikowych i płatkowego grafitu. Proces alfinowania prowadzono w kąpeli Al-Si o różnej temperaturze w czasie zmieniającym się od 1 do 15 minut oraz w warunkach stacjonarnych i przy wzajemnym ruchu próbki i kąpeli. Zawartość pierwiastków w kąpeli alfinującej wynosiła [wag. %]: 11,1% Si, 1,78% Fe, 0,25% Ni, 0,18% Cu, 0,03% Mn, 0,01% Mg, 0,02% Ti, reszta Al. W badaniach metaloznawczych połączenia wykorzystano następujące metody: metalograficzną (mikroskop MEF firmy Leica z rejestracją i odczytem komputerowym), mikroanalizę rentgenowską (mikroskop elektronowy JEOL 5500VL wyposażony w system EDS i mikroskop elektronowy (SEM) Philips XL30 z spektrometrem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX) firmy Link ISIS, rentgenowską analizę fazową (dyfraktometr firmy Philips APD-PVD_{ert} 3020 wyposażony w monochromator refleksyjny). Przeprowadzono również analizę chemiczną metodą spektrometrii emisyjnej (spektrometr emisyjny Spektrolab M-5 firmy Spectro Analytical Instruments), a pomiaru grubości warstw dokonano na mikroskopie optycznym MEF-4.

2. WYNIKI BADAŃ

Typową mikrostrukturę połączenia pokazano na rysunku 1. W powłoce utworzonej w procesach alfinowania wyodrębniają się trzy warstwy, a mianowicie: cienka warstwa przy żelazie (a), zasadnicza warstwa dyfuzyjna (b) i warstwa zewnętrzna (c). Pierwsze dwie warstwy kształtują się podczas zanurzenia próbki żelaznej w kąpeli; warstwa zewnętrzna konstituuje się na zewnątrz kąpeli. Grubość wszystkich warstw zmienia się wraz z temperaturą kąpeli i czasem zanurzenia próbki w kąpeli. Przykładowo, dla temperatury kąpeli wynoszącej 730°C ilustruje to tabela 1.

Warstwa dyfuzyjna odgrywa zasadniczą rolę z punktu widzenia wytrzymałości połączenia. Obserwacje dowodzą, że rozdzielenie materiałów łączonych zachodzi przez tę warstwę, wyłączając przypadki połączeń z wadami. Sprzyjają takiemu niszczeniu wszelkie inkluzje w warstwie (grafitu, węglików) i porowatość. Optymalna grubość warstwy z punktu widzenia wytrzymałości połączenia nie jest określona. Na przykład w tłokach z wkładami podpierścieniowymi wytwarzanymi przez różnych producentów waha się ona w granicach 15÷30µm [7]. Jak wynika z tabeli 1 grubość warstwy wynosząca ok. 10µm uzyskuje się w kąpeli o temp. 730°C w czasie ok. 3 minut. Dłuższe czasy zanurzenia prowadzą do bardzo złożonych procesów narastania warstwy i do powstania większej niejednorodności jej budowy morfologii i prawdopodobnie budowy fazowej.

Prace dotyczące budowy powłok zanurzeniowych otrzymywanych na żelazie armco i różnych rodzajach stali w kąpeli czystego Al i kąpeli Al-Si, nie określają w sposób jednoznaczny składu fazowego warstw. Ta niejednoznaczność dotyczy dwóch aspektów: typu i stechiometrii faz, oraz rozkładu składu fazowego w przekroju warstwy. W niektórych pracach np. [1, 2, 3, 6, 9] wskazuje się na występowanie w



Rys. 1. Mikrostruktura połączenia: a/przekrój poprzeczny przez połączenie; b/przekrój przez warstwę dyfuzyjną w pobliżu żeliwa; c/przekrój przez warstwę dyfuzyjną w strefie zewnętrznej

Fig. 1. Microstructure of the junction: a/lateral cross-section through the junction; b/ cross-section through diffusion layer located next to cast iron; c/ cross-section through diffusion layer in outer zone

warstwie dyfuzyjnej dwóch rodzajów faz międzymetalicznych, ułożonych jedna po drugiej. Rentgenowska analiza fazowa, przeprowadzona na omawianych w referacie warstwach, wskazuje na wielofazową ich budowę, na którą składają się fazy: γ - Al_3FeSi , $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ i β - Al_3FeSi . Wszystkie z wymienionych faz Al-Fe-Si zawierają w swoim składzie inne pierwiastki, będące składnikami żeliwa. Skład chemiczny warstwy dyfuzyjnej analizowany dla różnych próbek, wykazuje pewne zróżnicowanie zależne od temperatury i czasu alfinowania.

Charakterystycznym elementem budowy powłoki jest warstewka przylegająca do żeliwa (rys. 1). Charakteryzuje się ona dużym zróżnicowaniem grubości w tej samej próbce; w niektórych miejscach mikrostruktury żeliwa (na przykład w otoczeniu płatków grafitu) omawiana warstwa sięga relatywnie głęboko w żeliwo. Warstwa charakteryzuje się znacznie wyższą zawartością niklu i chromu w stosunku do warstwy faz międzymetalicznych oraz krzemu w stosunku do osnowy żeliwa. Grubość tej warstwy zwiększa się wraz z wydłużeniem czasu alfinowania; zwiększa się także stężenie pierwiastków, głównie miedzi i chromu.

Tabela 1. Zmiana grubości warstw połączenia [μm] podczas alfinowania w kąpeli o temperaturze 730°C w czasie do 15 minut

Table 1. Change of thickness of junction layers [μm] during alfinizing in the bath in temperature 730°C up to 15 minutes

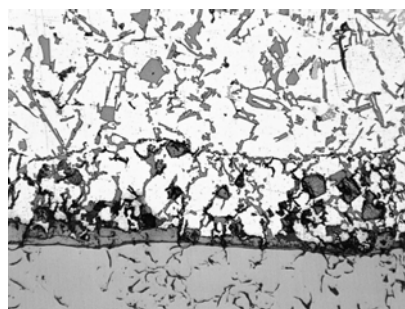
W a r s t w a	Rodzaj ruchu próbki	C z a s z a n u r z e n i a [min.]			
		1	3	6	15
Warstewka przy żeliwie (a)	Próbka nieruchoma	0,5	1,5	3	9
	Próbka ruchoma	1,5	3,5	3,8	4,8
Warstwa dyfuzyjna (b)	Próbka nieruchoma	7,5	18	20	30
	Próbka ruchoma	9,3	16	19	24
Warstwa zewnętrzna (c)	Próbka nieruchoma	74	119	170	320
	Próbka ruchoma	52	122	154	150

Zespoleń między materiałami odlewu następuje poprzez warstwę zewnętrzną powłoki. Brak zespolenia może wystąpić, m.in. z powodu utworzenia się warstewki tlenków na powierzchni oraz nagromadzenia się grafitu i trudno topliwych faz przy powierzchni warstwy zewnętrznej. Przykładowo ilustruje to rysunek 2. Prawdopodobieństwo gromadzenia się grafitu na powierzchni warstwy zewnętrznej zmniejsza ruch przedmiotu w kąpeli. Ma on także korzystny wpływ na zapoczątkowanie procesu tworzenia warstwy faz międzymetalicznych na powierzchni przedmiotu.

Skład fazowy warstwy zewnętrznej powłoki kształtuje się zarówno podczas zanurzenia przedmiotu, jak i po jego wyciągnięciu z kąpeli. Wynikiem pierwszego okresu tworzenia mikrostruktury tej warstwy jest obecność cząstek fazy międzymetalicznej oderwanych od narastającej warstwy dyfuzyjnej oraz płatków grafitu i cząstek węglików. Wzbogacenie kąpeli w otoczeniu próbki w pierwiastki z rozpuszczonego żeliwa (Fe, Ni, Cu, Cr, Mn) skutkuje wykrystalizowaniem po wyciągnięciu przedmiotu roztworu stałego $\alpha(\text{Al})$ wzbogaconego w Si, Fe, Cu, kryształów Si, faz międzymetalicznych bogatych w Ni. Jak wynika z badań rentgenowskich nikiel tworzy fazę typu $\text{Al}_6(\text{Ni,Cu})$. Fazy bogate w nikiel występują na brzegu warstwy faz międzymetalicznych. W mikrostrukturze warstwy zewnętrznej występują również zwarte wydzielenie fazy Al-Si-Fe-Mn. Krystalizują one pierwotnie jeszcze podczas zanurzenia próbki w kąpeli.

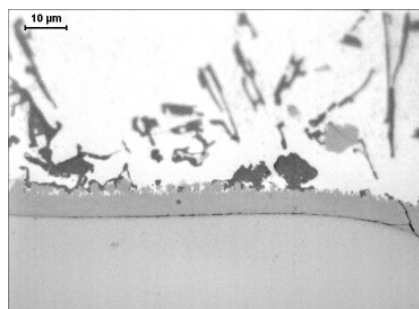
Mikrostruktura żeliwa Ni-Cu-Cr stosowanego w przemyśle na wkładki wzmacniające w odlewach siluminowych różni się udziałem, kształtem i rozmieszczeniem grafitu i węglików [7]. Zarówno duże skupienia grafitu, jak i węglików będą przyczyną większej niejednorodności warstwy reakcyjnej. Występowanie grafitu w warstwie dyfuzyjnej jest czynnikiem osłabiającym wytrzymałość warstwy, co silnie uwidacznia się w

przypadku dużych koncentracji płatków niektórych miejscach warstwy. Ponadto duże skupienia grafitu i węglików są przeszkodą dla procesów dyfuzyjnych, wskutek czego warstwa będzie mieć niejednakową grubość. Warstwy wytwarzane na stopach o jednofazowej budowie są znacznie bardziej równomierne, co do grubości i jednorodności fizycznej, jak na przykład warstwa pokazana na rysunku 3 utworzona na stali austenitycznej Cr – Ni [2].



Rys. 2. Mikrostruktura warstwy zewnętrznej. Warunki alfinowania: temp. 730°C, Czas zanurzenia 6 min., próbka nieruchoma. Pow. x200

Fig. 2. Microstructure of the outer layer. Conditions of alfinizing: temp. 730°C, time of immersion 6 minutes, standstill sample



Rys. 3. Mikrostruktura warstwy dyfuzyjnej na stali austenitycznej chromowo-niklowej otrzymanej w kąpeli Al-Si

Fig. 3. Microstructure of diffusion layer on Cr-Ni austenitic steel received by immersion in Al-Si alloy

3. PODSUMOWANIE

Wielofazowa mikrostruktura żeliwa jest przyczyną, nieuniknionej w praktyce, niejednorodności budowy połączenia, a także może być przyczyną niektórych wad.

Ze względu na zmniejszenie powyższych skutków należy zwrócić uwagę w procesie otrzymywania żeliwa na otrzymanie możliwie dużej dyspersji i równomierności rozmieszczenia grafitu i węglików. Zbyt długi czas zanurzenia elementu alfinowanego w kąpeli zwiększa niejednorodność budowy połączenia. Przeprowadzone badania wskazują na to, że skład fazowy warstwy dyfuzyjnej jest złożony z dwu lub trzech faz międzymetalicznych potrójnych Al-Si-Fe, które zawierają w swoim składzie także inne pierwiastki występujące w układzie reakcyjnym. Na przebieg dyfuzji pierwiastków od i do granicy reakcyjnej, warunkującej wzrost warstwy faz międzymetalicznych w okresie dyfuzyjnym procesu alfinowania, wpływa warstewka wzbogacona silnie w miedź, występująca bezpośrednio przy żeliwie. Zwiększa ona swoją grubość i skład chemiczny z czasem zanurzenia próbki.

Na wytrzymałość połączenia wpływają wady pochodzenia technologicznego oraz stopień osłabienia wytrzymałości warstwy dyfuzyjnej przez grafit, porowatość i inkluzje innych faz.

LITERATURA

- [1] El-Mahallawy N.A., Tacham A., Shady M.A., El-Sissi A.R., Attia A.N., Reif W.: *Analysis of coating layer formed on steel strip during aluminizing by hot dipping in Al-Si baths*. Mat. Sc. and Techn., 13(10), 1997, pp. 832-840.
- [2] Lepka E.: *Raport z badań własnych w ramach umowy nr 10.10.170.167 finansowanej przez KBN*. Wyd. Odlewnictwa AGH, Kraków 2005.
- [3] Liberski P.: *Fizykochemiczne podstawy racjonalnego kształtowania zanurzeniowych powłok aluminiowych na żelazie*. Pol. Śląska, Z. Nauk. Nr 1557, Gliwice 2002.
- [4] Patent No WO2003078676: *Method and device for the alfin processing of components*. Patent Applicant Merz K., Inventor Merz K., 2003.
- [5] Pierre D., Barbeau F., Peronnet M., Bosselet F., Viala J.C.: *Reaction layer sequences at the interface between iron and Al-Si alloys*. Defect and Diffusion Forum, Vol. 194 – 199, Part 2, 2001, pp. 1593-1598.
- [6] Pietrowski S., Szymczak T.: *Budowa zanurzeniowych powłok Al-Si na stopach żelaza*. Archiwum Odlewnictwa, 2004, Rocz. 4, Nr 12, s. 299-314.
- [7] Praca naukowo-badawcza nr 5.371.66, ITiMO AGH, Kraków 1983.
- [8] Stucky M.: *Insertion lors de la coulee de pieces moulees en alliage d'aluminium*. Fonderie-Fondeur d'aujourd'hui, 1997, 168, Oct., s. 80-89.
- [9] Viala J.C., Peronnet M., Barbeau F., Bosselet F., Bouix J.: *Interface chemistry in aluminum alloy castings reinforced with iron base inserts*. Comp. Part A.: Ap. Sc. and Manufacturing. Vol. 33A, 2002, No 10, pp.1417 – 1420.
- [10] Wojtasik E.: *Odlewanie cylindrów motocyklowych metodą dwuwarstwową (Al-Fe)*. Przegląd Odlewnictwa, 1967, 2, s. 69-70.

LAYERS ON THE NICKEL-COPPER-CHROMIUM CAST IRON FORMED IN AL-SI BATH

SUMMARY

In the paper results of diffusion bonding between cast iron Ni-Resist and silumin have been introduced. Junction was made in the Al-Si bath. Investigations of microstructure of diffusion bonding, chemical analysis and phase composition of individual layers and kinetic growth in different temperatures were conducted.

Badania wykonano w ramach pracy Nr 10.10.170.167 finansowanej przez KBN.

Recenzował: Prof. Władysław Orłowicz