

Krzysztof Ziewiec, Mirosława Wojciechowska, Marcin Jasiński

Wytwarzanie i mikrostruktura materiałów warstwowych

Wprowadzenie

Kompozyty to stosunkowo nowa grupa materiałów, której intensywny rozwój obserwowany jest od lat 60. XX wieku (Chawla 2013: 1, Ralph 1997: 2). Poszukiwanie i opracowywanie tych specjalnych tworzyw wiąże się z koniecznością produkowania coraz bardziej wymagających i zaawansowanych części maszyn i urządzeń. Często materiały tradycyjne są wytwarzane jako jednofazowe, natomiast zastosowanie kompozytów jako materiałów o strukturze niejednorodnej, złożonej z dwóch lub więcej komponentów, zapewnia lepsze właściwości i charakterystyki (Chawla 2013: 1). Z drugiej strony, dla wielu aplikacji występuje problem łączenia różnorodnych i wytwarzania materiałów składających się z różnych faz. Ponadto, ważnym zagadnieniem są badania mikroskopowe umożliwiające między innymi weryfikację prawidłowego przebiegu procesu wytwarzania oraz mikrostrukturę materiału. Obecna praca przedstawia makro- i mikrografie wybranych materiałów, takich jak wyroby „mokume gane” (Ferguson 2002: 3), taśmy odlewane metodą melt-spinning o strukturze amorficzno-krystalicznej uzyskane przy wykorzystaniu niemieszalności w fazie ciekłej i odlewane ze standardowego tygla jednokomorowego metodą melt-spinning (Ziewiec 2012: 4, Ziewiec 2016: 4), taśmy amorficzno-amorficzne odlewane metodą melt-spinning z tygla dzielonego (Ziewiec 2014: 6, Ziewiec 2015: 7) oraz powłoki amorficzno-krystaliczne natryskiwane plazmowo (Ziewiec 2017: 8, Ziewiec 2009: 9).

Eksperyment

Materiały do badań otrzymano następującymi metodami (Ziewiec 2012: 4, Ziewiec 2016: 4, Ziewiec 2014: 6, Ziewiec 2015: 7, Ziewiec 2017: 8, Ziewiec 2009: 9). Próbki „mokume gane” wykonano z różnych kombinacji czterech stopów (Fit 2009: 10), takich jak: nowe srebro MZN12, miedź M1E, mosiądz M70, brąz CuSn4, poprzez prasowanie blach z każdego z tych metali ułożonych w sekwencji umożliwiającej uzyskanie założonego efektu wizualnego. Do ich wstępnego ściśnięcia wykorzystano płytki ze stali kwasoodpornej skręcane czterema śrubami. Pakiet blach był wcześniej zawijany w folię z blachy kwasoodpornej, a wolne przestrzenie między folią

a brzegami pakietu wypełniono węglem drzewnym w celu zapewnienia atmosfery redukującej w dalszych etapach obróbki. Następnie pakiet blach wstępnie ściskano śrubami i wielokrotnie dociskano, po czym tak skręcone blachy wyżarzano w temperaturze 900°C przez 1 godzinę. Bezpośrednio po wyjęciu z pieca prasowano gorące próbki. Naciski jednostkowe w stosunku do powierzchni początkowej pakietu prostopadłej do osi prasowania wynosiły ponad 500MPa. Zgrzany pakiet blach poddano frezowaniu oraz walcowaniu do ostatecznej grubości 1,5 mm, tak aby na powierzchni blachy powstał wzór „mokume gane”.

Superlaminat Ag-Ni, wytwarzano w ten sposób, pakiet blach, składający się z naprzemiennie ułożonych blach niklu o czystości 99,95% wag. oraz srebra o czystości 99,95% wag., był poddawany prasowaniu na gorąco po uprzednim nagrzeniu do temperatury 800°C [11]. Następnie kęs był walcowany do grubości 0,5 mm, po czym był cięty i składany znowu w pakiet, który poddawano kolejnym cyklom wyżej opisanej obróbki.

Kolejny wariant próbek wykonano ze stopu $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$, który otrzymano przez przetapianie w atmosferze argonu o czystości 99,999% w laboratoryjnym piecu łukowym. Stop został odlany metodą melt-spinning przez odlewanie ze standardowego tygla jednokomorowego. Aby uzyskać warstwową mikrostrukturę amorficzno-krystaliczną, temperatura odlewania została dobrana tak, aby moment wypchnięcia stopu na wirujący walec odpowiadał występowaniu w tyglu mieszaniny cieczy eutektycznej o podwyższonej skłonności do amorfizacji i roztworu ciekłego bogatego w miedź o wysokiej skłonności do krystalizacji.

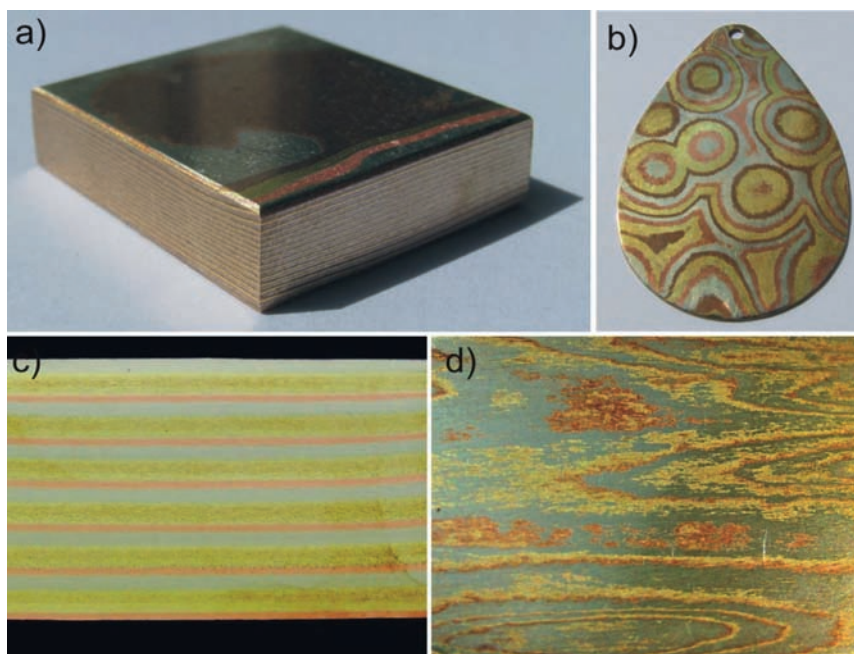
Wariant kompozytu amorficzno-amorficznego $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{20}\text{Cu}_5\text{P}_{10}\text{B}_{10}$ wykonano z dwóch stopów $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{10}\text{P}_{20}$, które otrzymano w piecu laboratoryjnym z atmosferą argonu 99,999% przez przetapianie łukowe niklu o czystości 99,95% wag., żelaza 99,95% wag., miedzi 99,95% wag., oraz zapraw Ni-P, Cu-P, Ni-B i żelazostopu Fe-B. Następnie obydwie stopy zostały roztopione w tyglu dzielonym z przegrodą kwarcową i wypchnięte równocześnie na wirujący walec miedziany.

Do wykonania powłoki natryskiwanej plazmowo wykorzystano mieszanekę dwóch proszków, z których jeden był na bazie Ni-Si-B w gatunku 1559-40 i jego udział stanowił 95%, a drugi był proszkiem srebra i jego udział wynosił 5%. Proszek 1559-40, atomizowany w argonie firmy Höganäs, posiadał cząstki o wielkości w zakresie 53–150µm, a proszek srebra firmy INMET był atomizowany w wodzie, a wielkość cząstek wynosiła poniżej 63µm. Mieszanekę tę natryskiwano cieplnie przy pomocy urządzenia AP-50 z palnikiem F4 i podajnikiem proszku PF-50 firmy Flame Spray Technologies na płytkę miedzianą o wymiarach (80 mm × 40 mm × 5 mm). Szybkości przepływów gazów plazmotwórczych wynosiły odpowiednio 54 l/min dla argonu i 9 l/min dla wodoru. Gazem roboczym podającym proszek był argon, którego przepływ wynosił 4,2 l/min. Prąd łuku plazmowego wynosił 530 A, odległość palnik – próbka 120 mm, a szybkość przesuwu próbki 0,3 m/s.

Ze wszystkich wyżej wymienionych materiałów wycięto próbki do badań metalograficznych i poddano standardowym technikom zlifowania i polerowania, a kiedy to było niezbędne próbki dodatkowo trawiono. Z próbki „mokume gane” były dodatkowo fotografowane w celu pokazania makroskopowego efektu powierzchniowego.

Wyniki badań i dyskusja

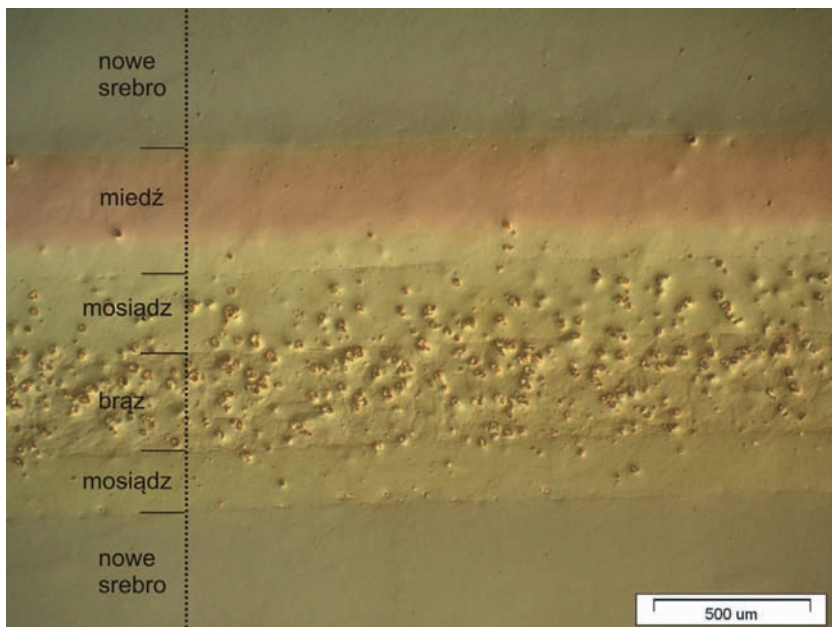
Kęsy uzyskane z pakietów blach różnorodnych stopów wskutek zgrzewania, przeznaczone do dalszej obróbki celem uzyskania wzorów „mokume gane”, zostały przedstawione na rysunkach 1a i 1c. Końcowy efekt wizualny otrzymany dzięki frezowaniu powierzchni oraz walcowaniu dla kombinacji stopów MZN12M1EM70CuSn4 oraz MZN12M1EM70, co pokazano na rysunkach 1b i 1d. Nierówności powierzchni blachy uzyskane wskutek obróbki ubytkowej, po walcowaniu blach z dostatecznie dużym gniotem znikają, a głębsze warstwy materiału przemieszczają się ku powierzchni, dając możliwość uzyskania różnorodnych wzorów. Na efekt końcowy, oprócz kolorystyki blach, sekwencji ich ułożenia i doboru grubości poszczególnych warstw, istotny wpływ ma temperatura i czas wyżarzania.



Rys. 1. Zgrzewane laminaty metalowe; a) kęś wytworzony przez zgrzewanie blach (nowe srebro MZN12, miedź M1E, mosiądz M70, brąz CuSn4); b) laminat w formie gotowego wyrobu MZN12M1EM70CuSn4 po obróbce nadającej wzór i walcowaniu – mokume gane; c) makrofotografia zładu metalograficznego wykonanego z kęsa blach MZN12M1EM70 po zgrzewaniu; d) powierzchnia laminatu MZN12M1EM70 po obróbce nadającej wzór i walcowaniu (Fit 2009: 10)

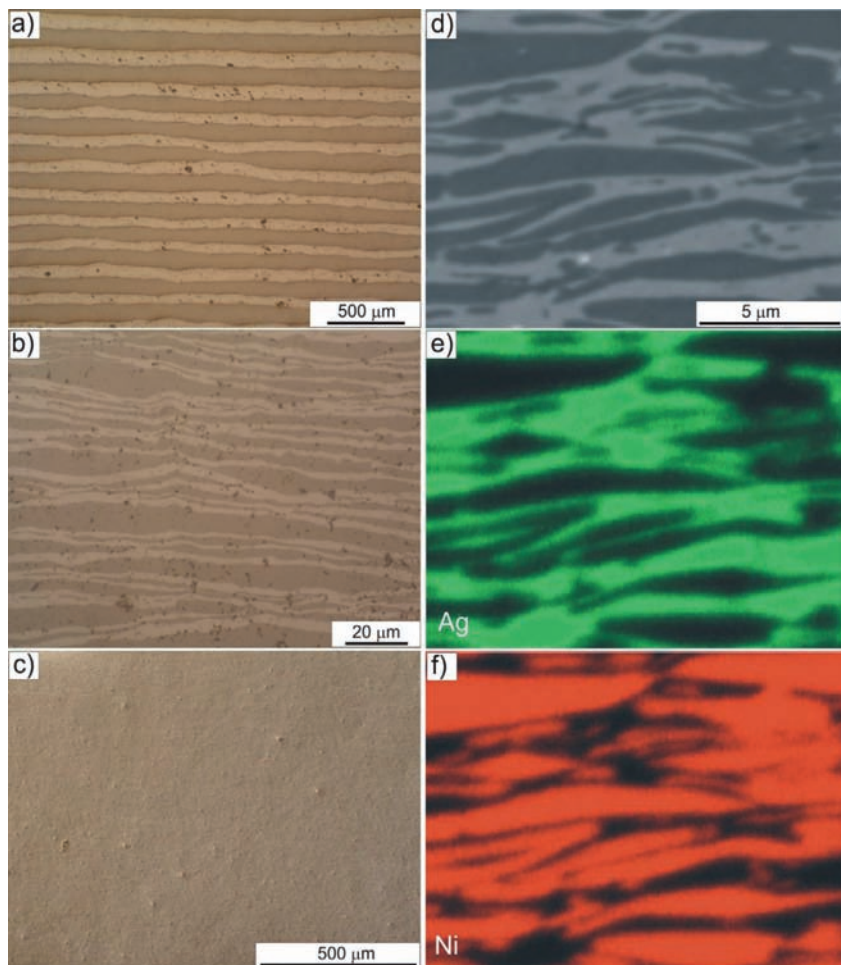
Rysunek 2 przedstawia mikrofotografię zglądu poprzecznego, gdzie widoczne są zmiany dyfuzyjne zachodzące w pakiecie blach. W miejscu odpowiadającym warstwie miedzi dyfuzja cynku z sąsiedniej warstwy mosiądzu doprowadziła do zmian widocznych na mikrofotografii na głębokość około 1/3 grubości blachy. Z drugiej strony w obszarach odpowiadających warstwom mosiądzu i brązu powstała porowatość wskutek dyfuzji odpowiednio cynku i cyny. Zmiany dyfuzyjne widoczne na

mikrofotografii były mniej widoczne w przypadku złącz nowe srebro – miedź oraz nowe srebro – mosiądz.



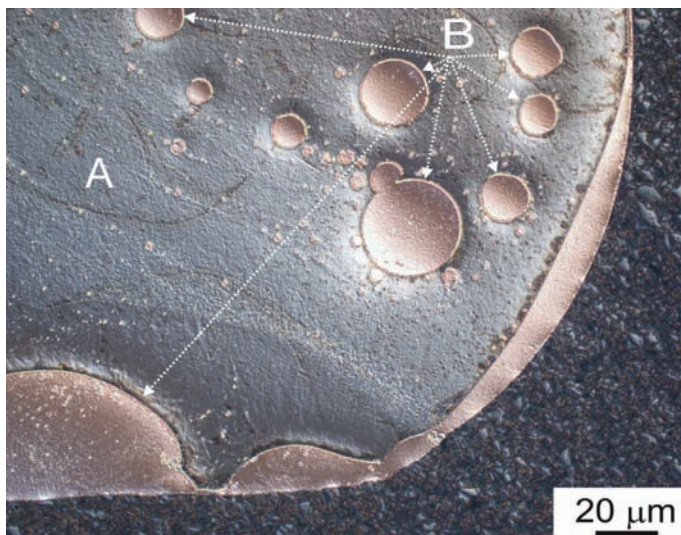
Rys. 2. Laminat metalowy zgrzewany z nowego srebra MZN12, miedzi M1E, mosiądzu M70 i brązu CuSn4; porowatość w warstwach mosiądzu i brązu; warstwa odpowiadająca miedzi (Fit 2009: 10)

Rysunek 3 przedstawia mikrofotografie laminatów nikiel-srebro otrzymywanych w podobny sposób jak materiały opisane powyżej. Istotną różnicę stanowi fakt, że nikiel i srebro są metalami o wzajemnym braku rozpuszczalności zarówno w stanie ciekłym, jak i w stanie stałym. Zatem w trakcie procesu wyżarzania przed prasowaniem poszczególne warstwy niklu i srebra będą posiadały znikomą skłonność do tworzenia roztworów stałych zawierających znaczące ilości drugiego metalu. Z porównania mikrofotografii wykonanych na mikroskopie świetlnym oraz zdjęć z mikroskopu skaningowego i analizy EDS wynika, że wraz ze zwiększaniem liczby cykli zgrzewania i walcowania średnia grubość warstw zmniejszała się, przy jednoczesnej tendencji do fałdowania się poszczególnych warstw. Średnia grubość warstwy niklowej po pierwszym cyklu wynosiła $93 \pm 16 \mu\text{m}$, a warstwy srebrowej $70 \pm 13 \mu\text{m}$. Po drugim cyklu, wielkości te odpowiednio wynosiły dla niklu $3,6 \pm 2,3 \mu\text{m}$ i dla srebra $2,2 \pm 16 \mu\text{m}$, a po czwartym odpowiednio $760 \pm 530 \mu\text{m}$ i $450 \pm 350 \mu\text{m}$. Zatem obserwowano zmniejszenie grubości poszczególnych warstw wraz z równoczesnym wzrostem zróżnicowania grubości warstw. Warstwy ulegały coraz większemu pofałdowaniu w miarę rosnącej liczby cykli obróbki. Po czwartym cyklu obróbki mikrostruktura kęsa wskazywała silną pasmowość wzdłuż kierunku walcowania, jednak w płaszczyźnie zglądu nie obserwuje się ciągłości poszczególnych warstw.

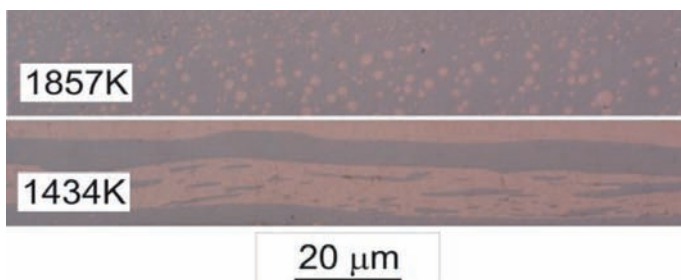


Rys. 3. Zgłady poprzeczne zgrzewanych laminatów nikiel-srebro: a) mikrofotografia z mikroskopu świetlnego po jednym cyklu zgrzewania i walcowania; b) mikrofotografia z mikroskopu świetlnego po dwóch cyklach zgrzewania i walcowania – pakiet składany 2 razy, c) mikrofotografia z mikroskopu świetlnego po 4 cyklach zgrzewania i walcowania – pakiet składany 4 razy, d) mikrofotografia SEM o po 4 cyklach zgrzewania i walcowania – pakiet składany 4 razy, e) mapa EDS rozkładu srebra, f) mapa EDS rozkładu niklu. (Zięba 2013: 11)

Mikrostruktura wlewka ze stopu $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$ jest przedstawiona na rysunku 4. Na powierzchni zgładu widać dwa wyraźnie oddzielone składniki strukturalne, powstające wskutek podziału na dwie fazy ciekłe: osnowę bogatą w żelazo, fosfor, krzem i bor oznaczoną jako „A” oraz wydzielenia bogate w miedź. Występowanie podziału fazowego w stanie ciekłym uzyskano w tym stopie głównie dzięki niskiemu powinowactwu pomiędzy miedzią i żelazem oraz pomiędzy miedzią a borem (tabela 1). Z drugiej strony w składzie stopu występują pierwiastki umożliwiające amorfizację osnowy w warunkach dostatecznie szybkiego chłodzenia.



Rys. 4. Mikrofotografia z mikroskopu świetlnego, wlewek ze stopu $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$ przetapiany łukowo (Ziowiec 2012: 4)

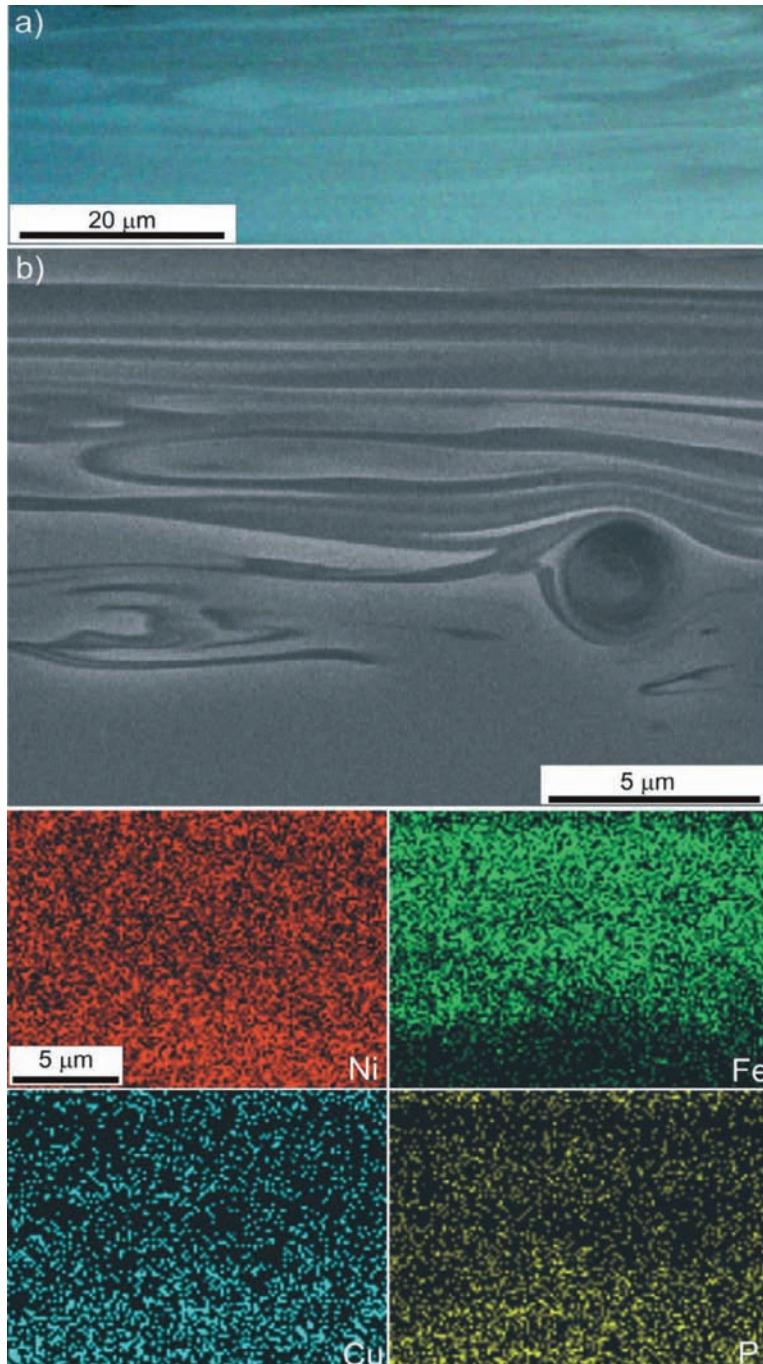


Rys. 5. Mikrofotografia z mikroskopu świetlnego, stop $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$, z niemieszalnością w stanie ciekłym odlewany na wirujący walec miedziany z różnych temperatur

Tab. 1. Obliczone entalpie mieszania ΔH^{mix} dla tworzenia cieczy o składach zawierających po 50% atomowych pierwiastków, kJ/mol (Boer 1988: 12, Witusiewicz 1995: 13)

	Fe	Cu	P	Si	B
Fe	–	+13	-31	-18	-11
Cu		–	-17,5	-10	+16

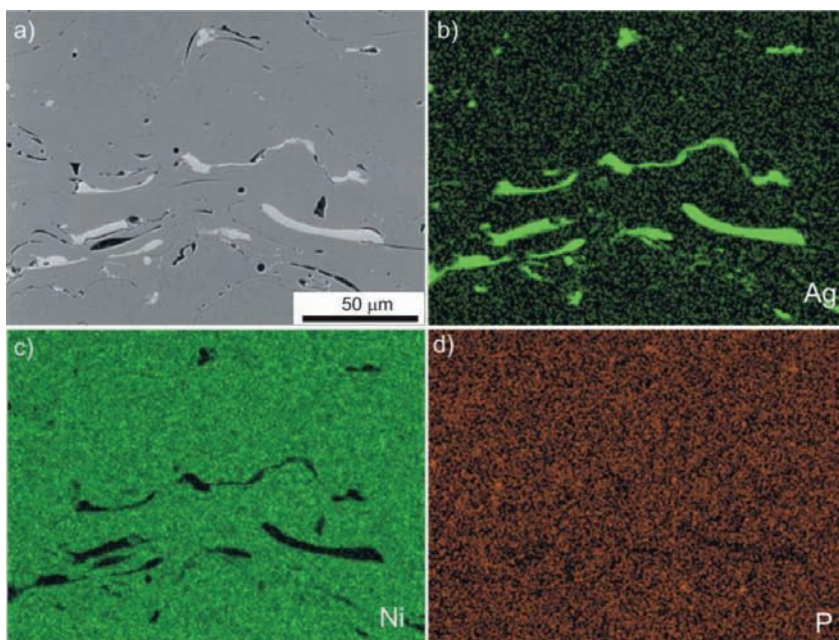
Zjawisko podziału w fazie ciekłej, występujące w stopach Fe-Cu-P-Si-B, daje możliwość wytworzenia mikrostruktury amorficzno-krystalicznej o zróżnicowanej morfologii w zależności od temperatury odlewania. Odlewanie z dostatecznie wysokich temperatur, w których występuje jednorodny roztwór ciekły, pozwala uzyskać odizolowane sferoidalne wydzielения fazy bogatej w miedź, natomiast odlewanie



Rys. 6. Mikrostruktura stopu kompozytowego $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{20}\text{Cu}_5\text{P}_{10}\text{B}_{10}$ odlewane na wirujący walec z tygla dzielonego; zgląd poprzeczny: a) mikrofotografia z mikroskopu świetlnego; b) zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego wraz z mapami rozkładu przestrzennego pierwiastków EDS

z zakresu występowania podziału na dwie fazy ciekłe skutkuje mikrostrukturą pasmową (rys. 5).

Inna możliwość uzyskania mikrostruktury złożonej z pasm istnieje dzięki wykorzystaniu odlewania na wirujący bęben dwóch stopów z tygla z przegrodą (rys. 6). Mikrostrukturę takiego stopu przedstawiono na rysunku 6. Został on odlany poprzez równoczesne wypchnięcie przez dyszę tygla dwóch stopów podatnych na amorfizację w warunkach szybkiego chłodzenia: $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ i $\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{10}\text{P}_{20}$. W ten sposób otrzymane pasma są zróżnicowane pod względem chemicznym, a jednocześnie posiadają właściwości charakterystyczne dla każdego z zastosowanych substratów poddanych amorfizacji.



Rys. 7. Stop natryskiwany plazmowo z mieszaniny proszku na bazie stopu Ni-Si-B i srebra (Ziewiec 2016: 9)

Rysunek 7 przedstawia powłokę natrykiwaną plazmowo o strukturze amorficzno-kryształicznej, gdzie amorficzną osnowę stanowi stop Ni-Si-B, a kryształiczne cząstki w formie płatkowej stanowi srebro. Płatkowa morfologia cząstek Ag powstała wskutek roztopieniu cząstek mieszaniny proszków Ni-Si-B (1559-40) oraz Ag. Krople stopu Ni-Si-B dzięki wysokiej zdolności do zeszklenia ulegały amorfizacji na chłodzonym podłożu miedzianym, a ciekłe cząsteczki srebra, uderzając o podkładkę, ulegały spłaszczeniu i szybkiej krystalizacji. Jednocześnie obydwa te składniki praktycznie nie reagowały ze sobą, co umożliwiło wytworzenie mikrostruktury łączącej właściwości substratów. Niskie powinowactwo chemiczne pomiędzy składnikami powłoki wynika z wysokiej dodatniej entalpii tworzenia pomiędzy niklem a srebrem $\Delta H_{\text{(NiAg)}}^{\text{mix}} = +15 \text{ kJ/mol}$ oraz między srebrem a borem, jak również

z ujemnych entalpii mieszania dla stopu Ni-B oraz Ni-Si, które wynoszą odpowiednio $\Delta H_{\{NiB\}}^{mix} = -9 \text{ kJ/mol}$ oraz $\Delta H_{\{NiSi\}}^{mix} = -23 \text{ kJ/mol}$ (Boer 1988: 12).

Podsumowanie

Przedstawione w niniejszym opracowaniu sposoby kontrolowania mikrostruktury stopów mają jedną wspólną cechę – umożliwiają otrzymanie bardziej lub mniej regularnych warstw dających możliwość wytworzenia kompozytów o założeńych właściwościach wynikających z charakterystyk poszczególnych substratów. Zastosowane metody wytwarzania obejmowały zarówno obróbkę plastyczną, jak i zgrzewanie w stanie stałym oraz przetwarzanie stopów w stanie ciekłym. Zastosowano możliwości wynikające z odpowiedniego doboru składu chemicznego substratów i łączne wykorzystanie doboru składu chemicznego zapewniającego występowanie podziału w fazie ciekłej oraz odpowiednio dobraną temperaturę przetwarzania w stanie ciekłym. Ponadto, w zakresie występowania fazy ciekłej, wykorzystano możliwości wynikające z mechanicznego rozdzielania stopów przed odlewaniem.

Podziękowanie

Niniejsza praca była finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki – projekt nr: 2012/05/B/ST8/02644.

Bibliografia

- Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K., 1988. *Cohesion and structure, Cohesion in metals*. Elsevier Science, 1, 291–322.
- Chawla N., Chawla K.K., 2013. *Metal Matrix Composites*. Nowy Jork, Springer Science+Business Media.
- Ferguson I., 2002. *Mokume gané*. London, A&C Black.
- Fit I., 2009. *Wytwarzanie wyrobów ozdobnych techniką mokume*. Kraków.
- Ralph B., Yuen H.C., Lee W.B., 1997. *The processing of metal matrix composites - an overview*. Journal of Materials Processing Technology, 63, 339–353.
- Witusiewicz V.T., 1995. *Thermodynamics of liquid binary alloys of the 3d transition metals with metalloids: generalization*. Journal of Alloys and Compounds, 221, 74–85.
- Zięba M., 2013. *Charakterystyka i analiza mikrostruktury kompozytów metalowych warstwowych otrzymywanych metodami prasowania i zgrzewania oraz nową metodą odlewania ciekłego stopu na wirujący walec miedziany z tygla dwukomorowego*, Kraków.
- Ziewiec K., 2012. *Transformations in liquid state and microstructure development in immiscible $Fe_6O_2Cu_2OP_{10}Si_5B_5$ alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 358, 1790–1794.
- Ziewiec K., Błachowski A., Ruebenbauer K., Ziewiec A., Prusik K., Latuch J., Zięba M., Bryła M., 2014. *Microstructure of the Ni-Fe-Cu-P melt-spun ribbons produced from the single-chamber and from the double-chamber crucibles*. Journal of Alloys and Compounds, 615(1), S29–S34.

- Ziewiec K., Wojciechowska M., Ferenc J., Lis M., Mucha M., Morgiel J., Ziewiec A., 2017. *Thermal characteristics and amorphization in plasma spray deposition of Ni-Si-B-Ag alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 710, 685–691.
- Ziewiec K., Wojciechowska M., Garzeń G., Czeppe T., Błachowski A., Ruebenbauer K., 2016. *Microstructure and phase transformations in a liquid immiscible $Fe_{60}Cu_{20}P_{10}Si_5B_5$ alloy*. Intermetallics, 69, 47–53.
- Ziewiec K., Wojciechowska M., Jasiński M., Mucha D., Lis M., 2016. *Microstructure and phase composition of the Ni-Si-B-Ag-based plasma spray deposit*. Metallurgy and Foundry Engineering, 42(2), 87–94
- Ziewiec K., Wojciechowska W., Błachowski A., Ruebenbauer K., Jankowska-Sumara I., Prusik K., Mucha D., Latuch J., 2015. *Microstructure, fracture, and thermal stability of NiFeCuPB two-phase amorphous composite produced from the double-chamber crucible*. Intermetallics, 65, 15–21.

Production and microstructure of layered materials

Abstract

Due to the growing interest in composite materials and the high demand for such materials, an attempt was made to compare a number of technologies that were used at the Institute of Technology of the Pedagogical University in research on microstructure control. The paper presents an overview of various methods of obtaining metallic layered or semi-layered materials, based on the processing of metals and their alloys in the liquid state and in the solid state. The paper presents the results of microscopic observations made with the use of a metallographic light microscope and a scanning electron microscope. The materials presented in the work belong to such groups of materials as “mokume gane”, superlaminates, melt spun alloys with amorphous/crystalline and amorphous/amorphous microstructure as well as plasma sprayed coatings. The results of these materials indicate that the application of the methods provides real potential for shaping the microstructure that can be potentially useful for many applications.

Key words: mokume gane, superlaminates, melt-spinning, miscibility gap, TCMS, SEM, LM

Krzysztof Ziewiec, Mirosława Wojciechowska, Marcin Jasiński
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
ul. Podchorążych 2
30-084 Kraków, Polska