



Janusz LELITO¹, Paweł ŻAK¹, Józef Szczepan SUCHY¹, Witold Krajewski¹, Lindsay Greer², Peter Schumacher³, Amir Shirzadi², Beata Gracz¹, Halina KRAWIEC¹, Michał SZUCKI¹

FUNKCJA GĘSTOŚCI ZIAREN FAZY PIERWOTNEJ MAGNEZU DLA STOPU AZ91

STRESZCZENIE

Proces krystalizacji stopu AZ91 przebiega dwuetapowo. Etap pierwszy związany jest z zarodkowaniem fazy pierwotnej α -Mg. W drugim etapie rozpoczyna się krystalizacja nierównowagowej eutektyki o różnym zasięgu i morfologii.

Celem niniejszej pracy jest dobranie odpowiednich parametrów modelu opisującego zależność gęstości ziaren fazy pierwotnej magnezu od przechłodzenia podczas krystalizacji stopu AZ91.

1. WSTĘP

Stopy Mg-Al a szczególnie stop AZ91 ze względu na swoje właściwości mechaniczne przy niskiej gęstości, znalazł zastosowanie w przemyśle kosmicznym i motoryzacyjnym. Zwiększone zainteresowanie tym materiałem skłaniają autorów do podjęcia proponowanego tematu.

Znajomość równań opisujących funkcję gęstości ziaren w zależności od stopnia przechłodzenia jest niezbędna przy coraz częściej stosowanym numerycznym modelowaniu struktury odlewów. Z tych też względów zagadnienie zarodkowania jest przedmiotem licznych badań teoretycznych i doświadczalnych, np. [1 - 7]. Efektem tych badań są różne prawa zarodkowania, które wiążą stopień przechłodzenia oraz parametry materiałowe metali z szybkością zarodkowania lub gęstością zarodków. Najczęściej wykorzystywane do numerycznego modelowania procesu krystalizacji są następujące zależności [5]: Oldfielda, Frasia. Powyższe zależności wiążą gęstość ziaren ze stopniem przechłodzenia. Występujące

¹ Dr inż. Janusz LELITO,
Mgr Paweł ŻAK,
Prof. Józef Szczepan SUCHY,
Prof. Witold KRAJEWSKI,
Dr Halina KRAWIEC,
Mgr inż. Michał SZUCKI,
- Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych Wydziału Odlewnictwa AGH
M.Sc. Beata GRACZ,
- PhD Students of Faculty of Foundry Engineering AGH

² Prof. Lindsay GREER,
Dr Amir SHIRZADI,
- Department of Materials Science and Metallurgy in University of Cambridge

³ Prof. Peter SCHUMACHER,
- Department of Metallurgy in University of Leoben

w zależnościach parametry są tzw. parametrami dopasowania. Ponieważ nie jest znana ich wartość oraz sens fizyczny, muszą być określone empirycznie dla każdego stanu fizykochemicznego ciekłego metalu. Autorzy w swojej pracy do wyznaczenia funkcji gęstości ziaren postanowili zastosować model Frasia. Według tego modelu gęstość ziaren wzrasta wraz z przechłodzeniem do pewnej granicznej wartości, po przekroczeniu, której dalszy wzrost przechłodzenia nie wpływa na gęstość ziaren. Aby wyznaczyć parametry dopasowania krzepnącego stopu AZ91, wykonano badania doświadczalne.

2. METODYKA BADAŃ

Aby zrealizować założony cel pracy, zostały wykonane badania, które polegały na przygotowaniu stopu jego odlaniu do formy. Podczas wypełniania wnęki formy ciekłym metalem przeprowadzono również analizę termiczną w celu określenia maksymalnego przechłodzenia. Natomiast do wykonania obliczeń gęstości ziaren zastosowano analizator obrazu. Celem tych badań było określenie wpływu maksymalnego przechłodzenia na parametry w równaniu na gęstość ziaren fazy pierwotnej (α -Mg).

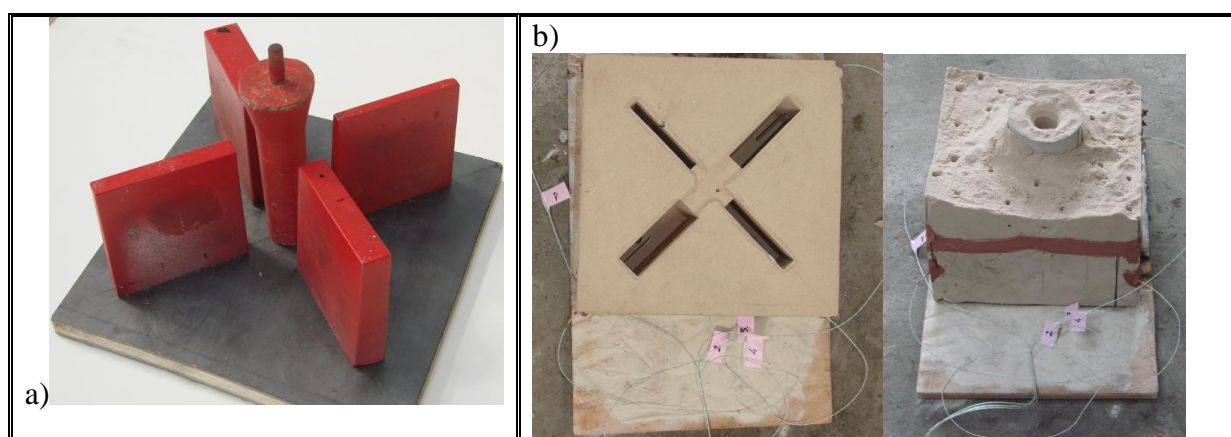
2.1. Materiały

Proces przygotowania ciekłego stopu polegał na stopieniu 1 kg stopu AZ91 w elektrycznym piecu oporowym ze stalowym tygłem, przy zastosowaniu atmosfery ochronnej gazu SF₆/CO₂. Stop topiono w temperaturze 700 °C. Skład chemiczny stopu AZ91 podano w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stopu AZ91

Skład chemiczny [wag.%]								
Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Be	Ni	Mg
9,03	0,6	0,2	0,0026	0,0023	0,0016	0,0011	0,00062	Reszta

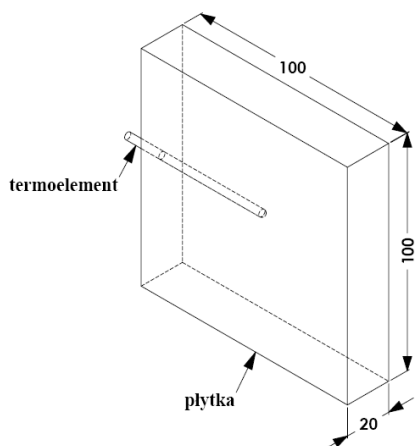
Tak sporządzony stop o temperaturze 700 °C odlano do formy odlewniczej, która odtwarzała cztery płytki o grubości: płytka 1 - 10 mm, płytka 2 - 15 mm, płytka 3 - 20 mm i płytka 4 - 30 mm. Szerokość i długość płytek wynosiła 100 mm. Układ wlewowy wraz z płytkami i formą pokazano na rysunku 1. Podczas wypełniania wnęki formy ciekłym metalem płytka o grubości 10 mm uległa uszkodzeniu i niebrana była pod uwagę do dalszych badań.



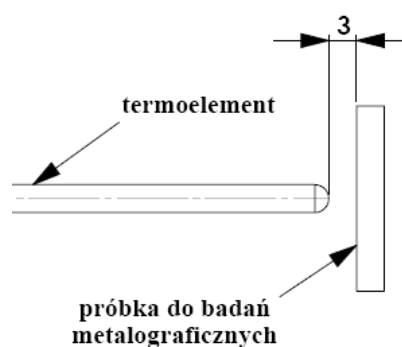
Rys. 1. Zdjęcia układu wlewowego wraz z czterema płytkami (a) oraz wnęki formy (b)

Formę odlewniczą sporządzono z masy, w skład której wchodził: piasek kwarcowy, żywica fenolowo-formaldehydowa i izocyjanian. Zagęszczoną masę przedmuchiowano mieszaniną CO₂ z aminą. Temperatura początkowa formy wynosiła 50 °C.

W celu przeprowadzenia termooanalizy stopu AZ91, we wnęce formy, w punkcie odpowiadającym środkowi geometrycznemu odlewanej płytki, umieszczono końcówki termoelementu typu K (NiCr-NiAl) (rys. 2). Aby zwiększyć dokładność pomiarów temperatury, termoelementy wprowadzano do wnęki formy wzdłuż ich osi (rys. 2) a więc prostopadle do zasadniczego kierunku odprowadzania ciepła z odlewu. Przy użyciu systemu zbierania danych Agilent, o szybkości próbkowania – 5 pomiarów/sekundę, sporządzono krzywe stygnięcia krzepnącego metalu. Do zbierania i przetwarzania danych użyto komputera zaopatrzonego w arkusz kalkulacyjny Microsoft Excel.



Rys. 2. Położenie termoelementu w odlewie



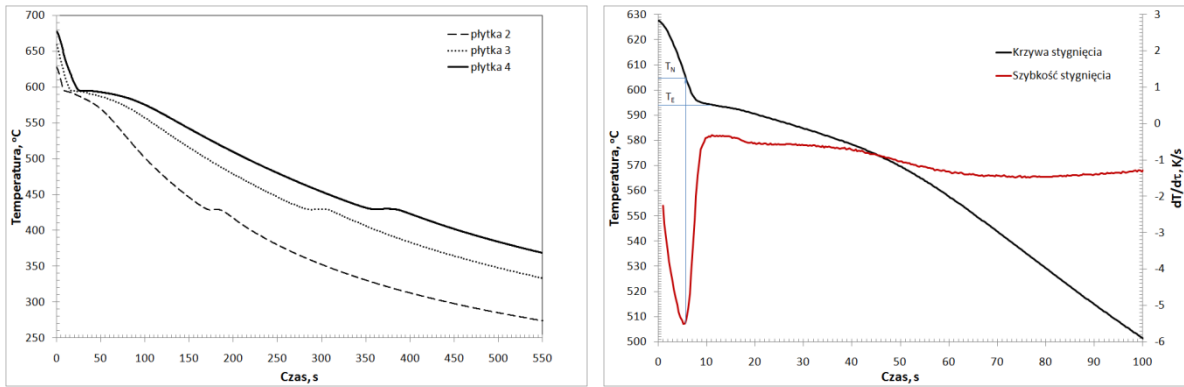
Rys. 3. Położenie próbki do badań metalograficznych w stosunku do termoelementu

Do badań metalograficznych użyto próbek wyciętych w odległości 3 mm od spoiny termoelementu (rys. 3). Wypolerowane i wytrawione zglądy poddano analizie ilościowej przy użyciu mikroskopu optycznego Carl Zeiss AXIO Imager.A1 z przystawką i filtrem λ umożliwiającą oglądanie zglądów w świetle z polaryzowanym. W celu uwidocznienia granic poszczególnych ziaren fazy pierwotnej, zglądy trawiono przez 80-95 s odczynnikami o składzie: 1 ml kwasu octowego, 50 ml wody destylowanej i 150 ml alkoholu etylowego [8]. Tak spreparowane próbki umożliwiły rozróżnienie poszczególnych ziaren w świetle spolaryzowanym i zliczenie gęstości ziaren na powierzchni przy użyciu analizatora obrazu NIS-Elements 3.0 Software.

3. WYNIKI BADAŃ

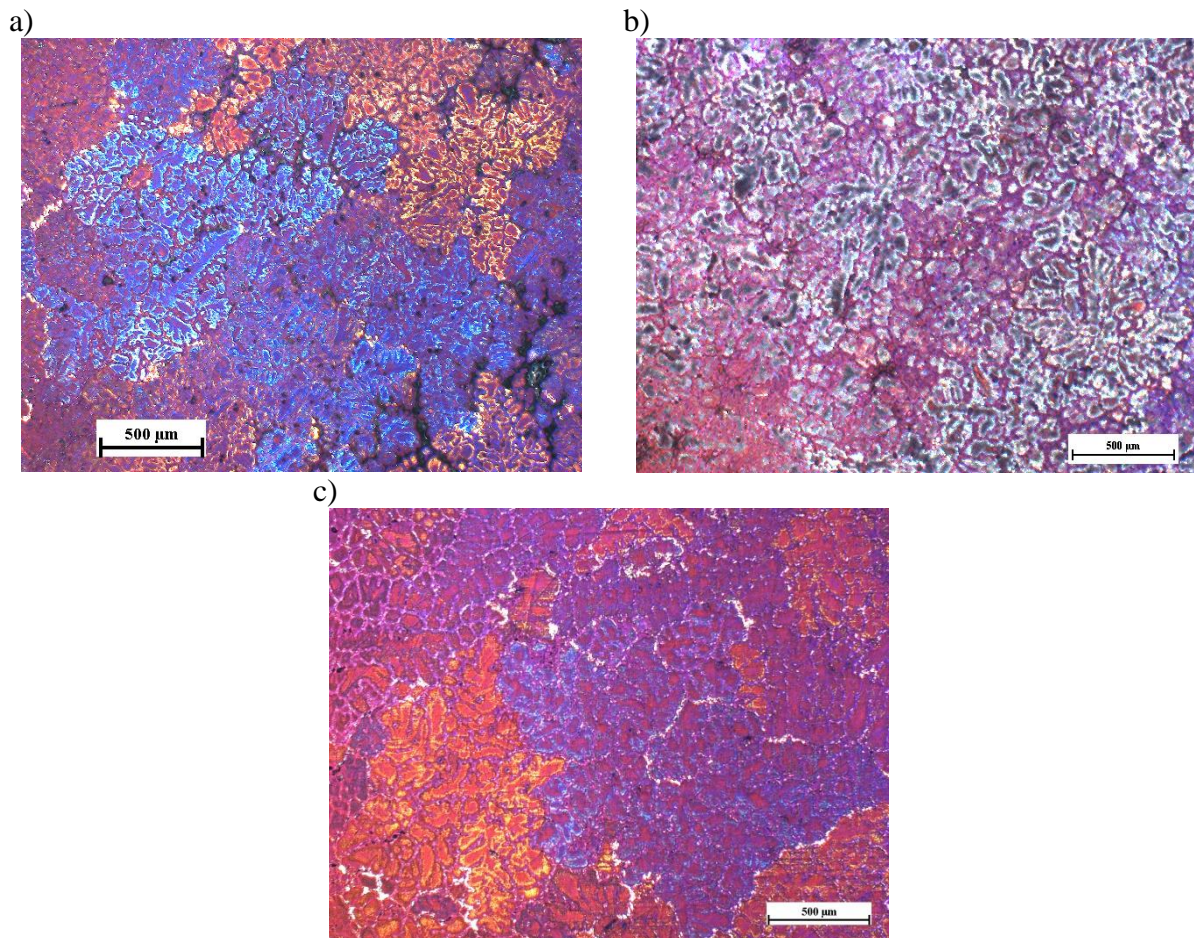
Przeprowadzona analiza termiczna pozwoliła na wyznaczenie krzywych stygnięcia odlewów, rysunek 4a, a tym samym na określenie temperatury początku krystalizacji - T_N i końca zarodkowania fazy pierwotnej α -Mg - T_{EN} , rysunek 4b. Jak można zauważyć na rysunku 4a widoczny jest wyraźnie dwuetapowy przebieg procesu krystalizacji. Podczas pierwszego etapu krystalizuje faza pierwotna α -Mg. Drugie załamanie na krzywej świadczy o pojawieniu się nierównowagowej eutektyki. Temperatura początku krystalizacji zdefiniowana została, jako temperatura na krzywej stygnięcia, dla której występuje nagła zmiana szybkości stygnięcia ($dT/d\tau$), rysunek 4b. Temperatura ta oznacza początek zarodkowania fazy pierwotnej magnezu i jest początkiem wydzielania się utajonego ciepła krystalizacji. Temperatura końca zarodkowania zdefiniowano, jako minimum na krzywej stygnięcia w obszarze zarodkowania fazy pierwotnej magnezu. Tak zdefiniowane temperatury pozwoliły na obliczenie maksymalnego stopnia przechłodzenia, który określono następująco:

$$\Delta T = T_N - T_{EN}, \text{ K} \quad (1)$$



Rys. 4. Krzywe stygnięcia odlewów wykonanych ze stopu AZ91 (a), oraz krzywa stygnięcia przykładowej płytki wraz z jej pierwszą pochodną, która pozwoliła na wyznaczenie temperatur T_E i T_{EN} (b)

Aby obliczyć liczbę ziaren fazy pierwotnej magnezu, na próbkach trawionych sporządzono zdjęcia mikrostruktury stopu za pomocą mikroskopu optycznego w świetle spolaryzowanym. Dla każdej z próbek liczone gęstości ziaren z kilku obszarów. Przykładowe zdjęcia dla każdej z płytek przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Przykładowe zdjęcia mikrostruktury płytek: nr 2 (a), nr 3 (b) i nr 4 (c)

Obraz w świetle spolaryzowanym daje możliwość rozróżnienia poszczególnych ziaren fazy pierwotnej, dzięki czemu możliwe było użycie analizatora obrazu w celu określenia gęstości ziaren na powierzchni. Dzięki równaniu Sałtykova (2) możliwe było przeliczenie wartości gęstości ziaren na powierzchnię na gęstość ziaren na objętość [9].

$$N_v = \frac{2}{\pi} * N_a * \left(\frac{1}{d}\right)_{\text{śr}}, m^{-3} \quad (2)$$

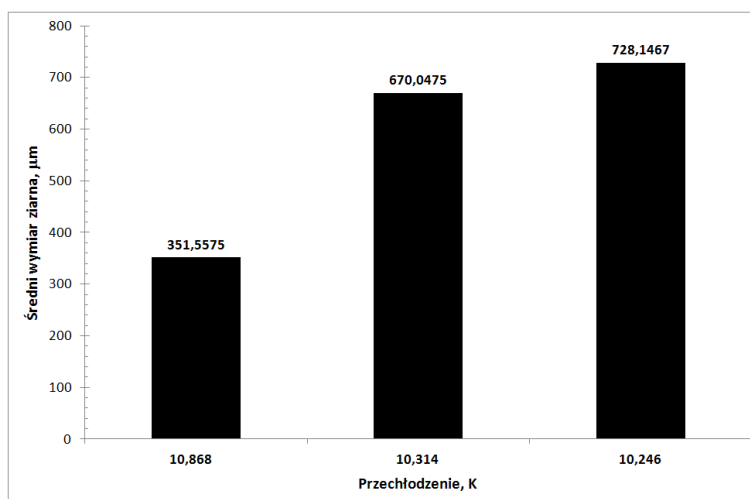
gdzie: N_v – gęstość ziaren przypadająca na jednostkę objętości, m^{-3}
 N_a – gęstość ziaren przypadająca na jednostkę powierzchni, m^{-2}
 d – średnia średnica ziarna, m

Wyniki analizy termicznej i z pomiarów metalograficznych oraz obliczeń zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie wyników obliczeń, analizy termicznej i analizy metalograficznej

Nr płytki	Przechłodzenie $\Delta T, K$	Średni wymiar ziarna $d, \mu m$	Gęstość ziaren na powierzchnię N_a, m^{-2}	Gęstość ziaren na powierzchnię N_v, m^{-3}
2	10,868	351,5575	10003738,17	18769338156
3	10,314	670,0475	2787710,686	2692994345
4	10,246	728,1467	2293084,968	2098320035

Na podstawie zamieszczonych wyników w tabeli 2 sporządzono wykres ujmujący wpływ stopnia przechłodzenia na średni wymiar ziarna fazy pierwotnej magnezu, rysunek 6.



Rys. 6. Wpływ stopnia przechłodzenia na średni wymiar ziarna dla stopu AZ91

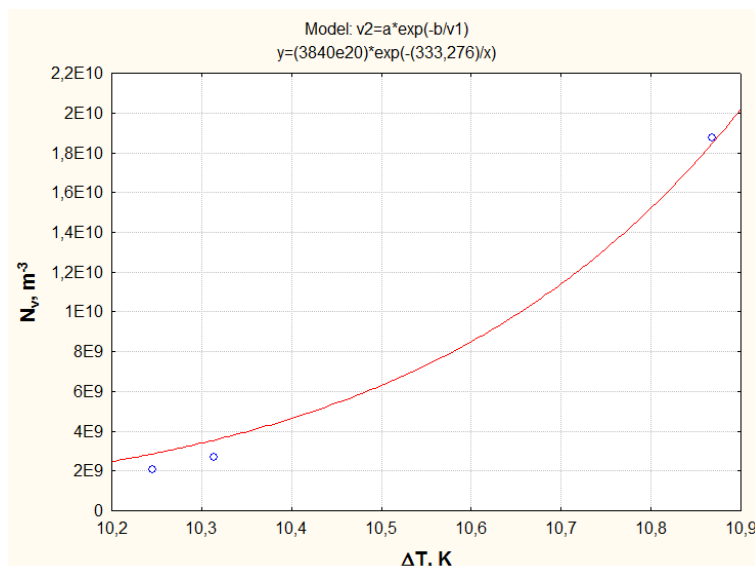
Na rysunku 6 można zauważyć wpływ maksymalnego przechłodzenia na rozdrobnienie ziarna fazy pierwotnej magnezu w stopie AZ91. Stop AZ91 wykazuje gruboziarnistą strukturę dla maksymalnego przechłodzenia wynoszącego 10,246 K (średni wymiar ziarna równy 728,1467 μm), podczas gdy dla przechłodzenia równego 10,868 K (średni wymiar ziarna wynosi 351,5575 μm).

W celu określenia kinetyki zarodkowania kompozytu AZ91 posłużono się zależnością empiryczną, model Frasia, która wiąże gęstość ziaren (zarodków) ze stopniem przechłodzenia i jest wykorzystywana przy numerycznym modelowaniu procesu krystalizacji.

$$N_v = \lambda * \exp\left(\frac{-b}{\Delta T}\right), m^{-3} \quad (3)$$

gdzie: λ i b – parametry krystalizacji, które można wyznaczyć doświadczalnie.

Aby wyznaczyć parametry dopasowania przeprowadzono analizę statystyczną wyników zestawionych w tabeli 2. Wyniki analizy statystycznej zestawiono i pokazano na rysunku 7.



Rys. 7. Wpływ stopnia przechłodzenia na gęstość ziaren fazy pierwotnej Mg dla stopu AZ91 według modelu Frasia ($N_v=(3840e20)*\exp(-333.276/\Delta T)$)

Na rysunku 7 zostały naniesione wyniki eksperymentalne wraz z krzywą korelacyjną, uzyskaną dzięki programowi komputerowemu STATISTICA. Wyznaczone zostały również parametry krystalizacji dla powyższego modelu opisującego kinetykę zarodkowania. Współczynnik korelacji wynosił 0,996. Z analizy tego rysunku wynika, że dane doświadczalne z literatury mogą być opisane równaniem (3).

4. Wnioski

1. Dane doświadczalne mogą być poprawnie opisane równaniami (3).
2. Analiza statystyczna umożliwiła wyznaczenie parametrów krystalizacji dla zależności opisującej kinetykę zarodkowania fazy pierwotnej magnezu według modelu Frasia.
3. Uzupełniony model zarodkowania o parametry krystalizacji wygląda następująco:

$$N_v = 3840e20 * \exp\left(\frac{-333,276}{\Delta T}\right).$$

Opracowano w ramach pracy własnej AGH nr: 10.10.170.300.

Literatura

1. **A. Luo:** Heterogeneous Nucleation and Grain Refinement in Cast Mg(AZ91)/SiCp Metal Matrix Composites. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1996, Vol. 35, 4, pp. 375-383.
2. **Y. Cai, M.J. Tan, G.J. Shen, H.Q. Su:** Microstructure and Heterogeneous Nucleation Phenomena in Cast SiC Particles Reinforced Magnesium Composite. *Materials Science and Engineering*. 2000, A282, pp. 232-239.
3. **B.L. Bramfitt:** The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron. *Metallurgical Transactions*. July 1970, Vol. 1, pp. 1987-1995.
4. **R. Asthana:** Solidification Processing of Reinforced Metals. *Key Engineering Materials*. 1998, Vols. 151-152.
5. **M. Górny:** Badania modelowe zarodkowania ziaren eutektycznych w żeliwie i ich weryfikacja doświadczalna. Rozprawa doktorska, Kraków 2001.
6. **E. Fraś, K. Wiencek, M. Górny and H. Lopez:** Theoretical Model for Heterogeneous Nucleation of Grains During Solidification. *Material Science and Technology*. December 2003, Vol. 19, pp. 1653-1659.

7. **E. Fraś, K. Wienczek, A.A. Burbelko, M. Górny:** The Application of Some Probability Density Function for Heterogeneous Nucleation. *Materials Science Forum*. Vol. 508, 2006, pp. 425-430.
8. **A. Maltais, D. Dube, M. Fiset, G. Laroche, S. Turgeon:** Improvements in the metallography of as- cast AZ91 alloy. *Material Characterization*. 2004, 52, pp. 103-119.
9. **J. Cybo, S. Jura:** Funkcyjny opis struktur izometrycznych w metalografii ilościowej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1995.