

Beata GRACZ<sup>1</sup>, Janusz LELITO<sup>1</sup>, Paweł ŻAK<sup>1</sup>, Józef S. SUCHY<sup>1</sup>, Witold KRAJEWSKI<sup>1</sup>, Lindsay GREER<sup>2</sup>, Peter SCHUMACHER<sup>3</sup>, Amir SHIRZADI<sup>2</sup>, Paweł DARŁAK<sup>4</sup>

## MODELOWANIE ZARODKOWANIA ZIAREN FAZY PIERWOTNEJ MAGNEZU DLA KOPOZYTU AZ91/SiC

### 1. STRESZCZENIE

Niniejsza praca jest próbą sporządzenia modelu zarodkowania fazy pierwotnej  $\alpha$ -Mg dla kompozytu AZ91/SiC, poprzez skonfrontowanie wyników doświadczalnych z istniejącymi już modelami Frasia i Oldfielda oraz wytypowanie wielkości parametrów zarodkowania tych modeli, charakterystycznych dla badanego kompozytu.

### 2. WSTĘP

Dynamicznie rozwijający się przemysł samochodowy, lotniczy, a także IT, wykorzystując unikalne właściwości fizyczne i mechaniczne magnezu oraz jego stopów, napędza stale rosnącą produkcję Mg, sięgającą już 400 tys. ton rocznie [1]. Do niedawna głównym czynnikiem hamującym rozwój zastosowań stopów magnezu w przemyśle, były niskie właściwości wytrzymałościowe. Sytuację tą zmieniły pierwsze udane próby stworzenia materiałów kompozytowych wykorzystujących jako osnowę stopy Mg, a jako zbrojenie węgiel krzemu. Kompozyty takie łączą ze sobą małą gęstość z dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi i odpornością na korozję.

Stale rosnące znaczenie odlewnictwa dla rozwoju w/w gałęzi przemysłu narzuca konieczność coraz częstszego stosowania komputerowych metod symulacji przebiegu procesów odlewniczych. Zabieg ten przyczynia się do obniżenia kosztów produkcji, zwiększenia jakości i trwałości gotowego wyrobu, a przede wszystkim pozwala na skrócenie czasu procesu technologicznego, co z kolei stanowi o atrakcyjności produktu i producenta na danym rynku.

---

<sup>1</sup> Mgr inż. Beata GRACZ,

- Słuchacz studium doktoranckiego na Wydziale Odlewnictwa AGH

Dr inż. Janusz LELITO,

Mgr Paweł ŻAK,

Prof. Józef Szczepan SUCHY,

Prof. Witold KRAJEWSKI,

- Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych na Wydziale Odlewnictwa AGH

<sup>2</sup> Prof. Lindsay GREER,

Dr Amir SHIRZADI,

- Department of Materials Science and Metallurgy in University of Cambridge

<sup>3</sup> Prof. Peter SCHUMACHER,

- Department of Metallurgy in University of Leoben

<sup>4</sup> Mgr Paweł DARŁAK,

-Instytut Odlewnictwa w Krakowie

Zastosowanie numerycznego modelowania struktury odlewu w celu dokładnej analizy zjawisk zachodzących podczas zalewania, krzepnięcia i stygnięcia odlewu wymaga znajomości równań opisujących m.in. gęstość ziaren w zależności od stopnia przechłodzenia. Przy numerycznym modelowaniu procesu krystalizacji, będącym podstawą komputerowych metod symulacji przebiegu procesów odlewniczych, wykorzystywane są dziś przede wszystkim zależności empiryczne takie jak modele Oldfielda, Banerje-Stefanescu czy Frasia. Szerokie zastosowanie znajduje także analityczne równanie Maxwella-Hellawella [2,3].

Niniejsza praca ma na celu weryfikację przydatności powszechnie stosowanych zależności Frasia i Oldfielda, do modelowania zarodkowania fazy pierwotnej magnezu kompozytu AZ91/SiC. Analiza skupia się na wynikach badań wyłącznie wspomnianej fazy. Podyktowane to zostało faktem, iż  $\alpha$ -Mg posiada największy udział w mikrostrukturze kompozytu AZ91/SiC, a tym samym posiada decydujący wpływ na właściwości całego kompozytu.

### 3. BADANIA WŁASNE

#### 3.1. Metodyka badań doświadczalnych

Osnowę badanego kompozytu stanowi stop, magnezu AZ91, którego skład widnieje w tabeli 1. Jako fazy wzmacniającej użyto węgla krzemu o średnim wymiarze cząstek (średnica) 45  $\mu\text{m}$ .

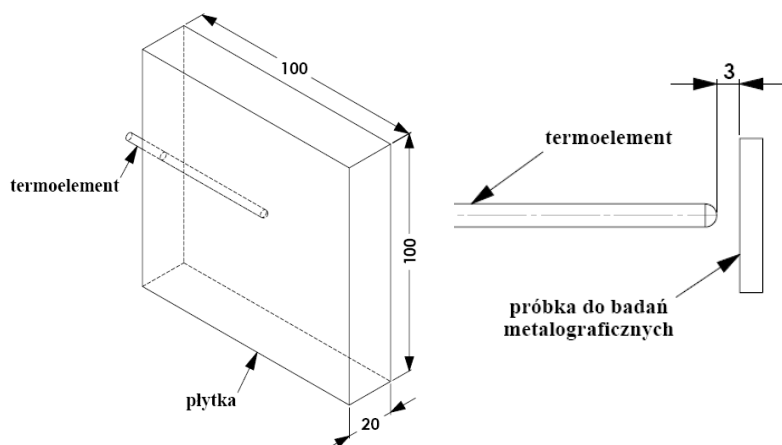
Tab.1. Skład chemiczny stopu AZ91

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

Proces przygotowania kompozytu, w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie, przebiegał dwuetapowo. Pierwszy etap polegał na wprowadzeniu, ogrzanych do temperatury 700°C, cząstek SiC do ciekłego stopu AZ91. 1 kg ciekłego kompozytu przygotowano w elektrycznym piecu oporowym ze stalowym tygłem, przy zastosowaniu atmosfery ochronnej gazu SF<sub>6</sub>/CO<sub>2</sub>. Stop topiono w temp. 700°C przez godzinę, a następnie dodano węgiel krzemu i mieszano 2 min.

Tak sporządzony kompozyt odlano w postaci płytek o wymiarach 100x100x20 mm do podgrzanej formy piaskowej o temperaturze 50°C, co stanowiło drugi etap procesu przygotowania. W celu przeprowadzenia badań odlano pionowo pięć płytek o zawartości cząstek SiC: 0, 1, 2, 3, 4 i 5 wag.%. Formę odlewniczą sporządzono z masy, w skład której wchodził: piasek kwarcowy, żywica fenolowo-formaldehydowa i izocyjanian. Zagęszczoną masę przedmuchiwno mieszaniną CO<sub>2</sub> z aminą. Ponieważ forma została przygotowana w procesie cold-box, dlatego też uzyskane wyniki można odnosić jedynie do mas typu SMSZ. Temperatura zalewania, zarówno kompozytu jak i niezbrojonego stopu AZ91 wynosiła 700°C.

W celu przeprowadzenia termoanalizy stopu AZ91 oraz kompozytów na jego bazie, we wnęce formy, w punkcie odpowiadającym środkowi geometrycznemu odlewanej płytki, umieszczono termoelement typu K (NiCr-NiAl) (rys. 1). Przy użyciu systemu zbierania danych Agilent, o szybkości próbkowania – 5 pomiarów/sek., sporządzono krzywe stygnięcia krzepnącego metalu. Do zbierania i przetwarzania danych użyto komputera zaopatrzonego w arkusz kalkulacyjny Microsoft Excel.

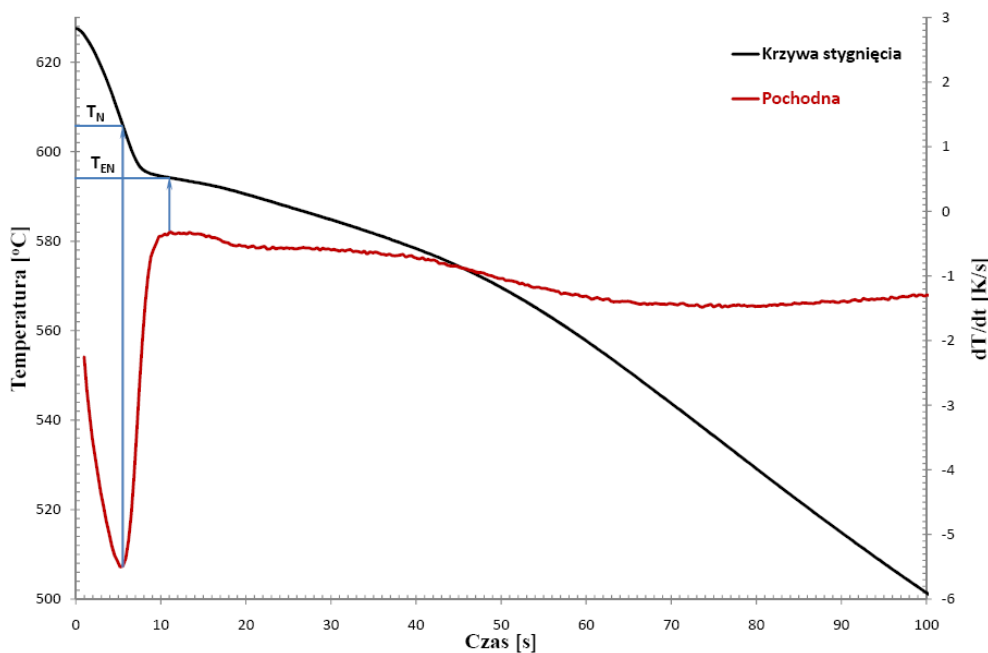


Rys. 1. Położenie termoelementu w odlewie Rys. 2. Położenie wyciętej próbki w stosunku do termoelementu

Do badań metalograficznych użyto próbek o wymiarach 20x20 mm wyciętych w odległości 3 mm od spoiny termoelementu (rys. 2). Wypolerowane i wytrawione zglądy poddano analizie ilościowej przy użyciu mikroskopu optycznego Carl Zeiss AXIO Imager.A1 z przystawką i filtrem  $\lambda$  umożliwiającą oglądanie zglądów w świetle z polaryzowanym. W celu uwidocznienia granic poszczególnych ziaren fazy pierwotnej, zglądy trawiono przez 80-95 s odczynnikiem o składzie: 1 ml kwasu octowego, 50 ml wody destylowanej i 150 ml alkoholu etylowego. 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.

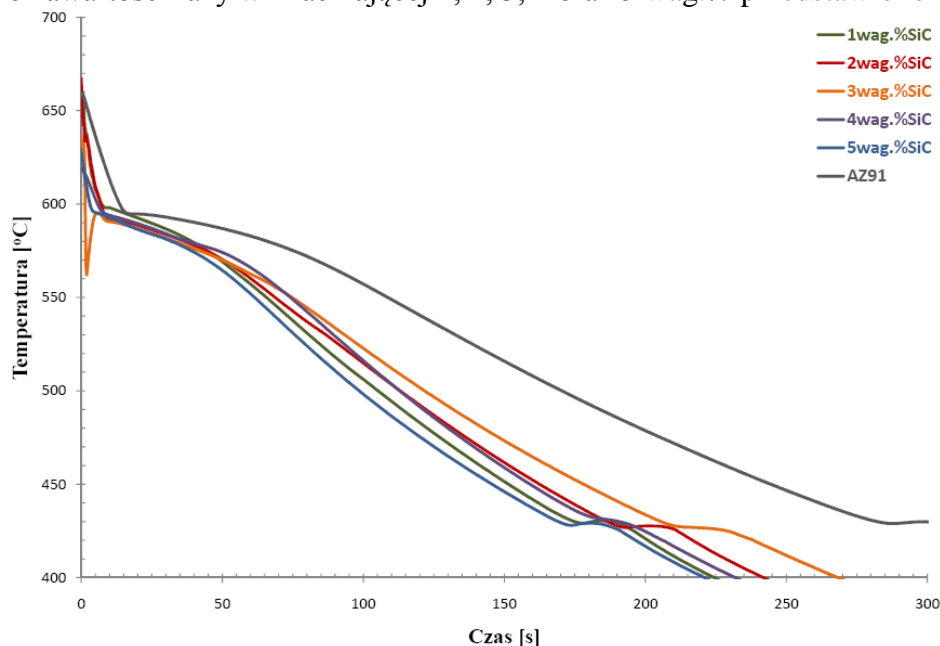
### 3.2. Wyniki badań doświadczalnych

Przeprowadzona analiza termiczna pozwoliła na określenie temperatury początku krystalizacji -  $T_N$  i końca zarodkowania fazy pierwotnej  $\alpha$ -Mg -  $T_{EN}$ . Temperaturę początku krystalizacji wyznacza minimum na wykresie pochodnej krzywej stygnięcia. Ze względu na brak wyraźnej rekalescencji na krzywej stygnięcia przyjęto, że koniec zarodkowania określa max. na wykresie pochodnej (rys.3).



Rys.3. Krzywa stygnięcia obrazująca początek krystalizacji ( $T_N$ ) i koniec zarodkowania fazy pierwotnej  $\alpha$ -Mg ( $T_{EN}$ )

Uzyskane, w wyniku analizy termicznej, krzywe stygnięcia stopu AZ91 oraz kompozytu AZ91/SiC o zawartości fazy wzmacniającej 1, 2, 3, 4 oraz 5 wag.% przedstawiono na rys.4.



Rys. 4. Porównanie krzywych stygnięcia niezbrojonego stopu AZ91 oraz kompozytów AZ91/SiC o zawartości fazy zbrojącej 1, 2, 3, 4, 5 wag.%

Powyższe krzywe wskazują wyraźnie na dwuetapowość przebiegającego procesu krystalizacji. W pierwszym etapie krystalizuje faza pierwotna  $\alpha$ -Mg, a koniec zarodkowania tej fazy odpowiada obszarowi pierwszego załamania na krzywej stygnięcia. Drugie załamanie na krzywej świadczy o pojawieniu się nierównowagowej eutektyki. Występujący na krzywej pomarańczowej (3 wag% SiC), ostry pik skierowany ku dołowi prawdopodobnie powstał w wyniku poruszenia się termoelementu w formie. Pik ten występuje jednak w zakresie pomiędzy punktami określającymi początek krystalizacji i koniec zarodkowania fazy pierwotnej, dlatego też nie ma on wpływu na poprawność określenia temperatur  $T_E$  i  $T_{EN}$ .

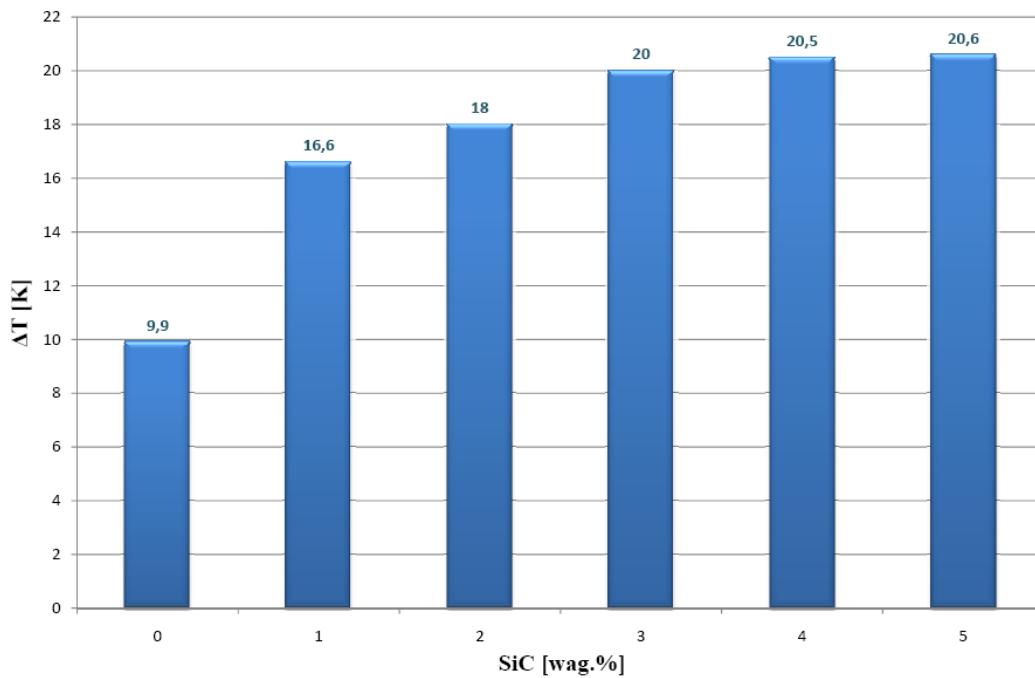
Temperatury początku ( $T_E$ ) i końca zarodkowania fazy pierwotnej  $\alpha$ -Mg ( $T_{EN}$ ), umożliwiły określenie wartości przechłodzenia (tab.2) obliczonej przy użyciu wzoru:

$$\Delta T = T_N - T_{EN} [K](1)$$

Tab.2. Wartość przechłodzenia  $\Delta T$  dla kompozytów o różnej zawartości fazy zbrojącej

	0wag.%SiC	1wag.%SiC	2wag.%SiC	3wag.%SiC	4wag.%SiC	5wag.%SiC
$\Delta T[K]$	9,9	16,6	18,0	20,0	20,5	20,6

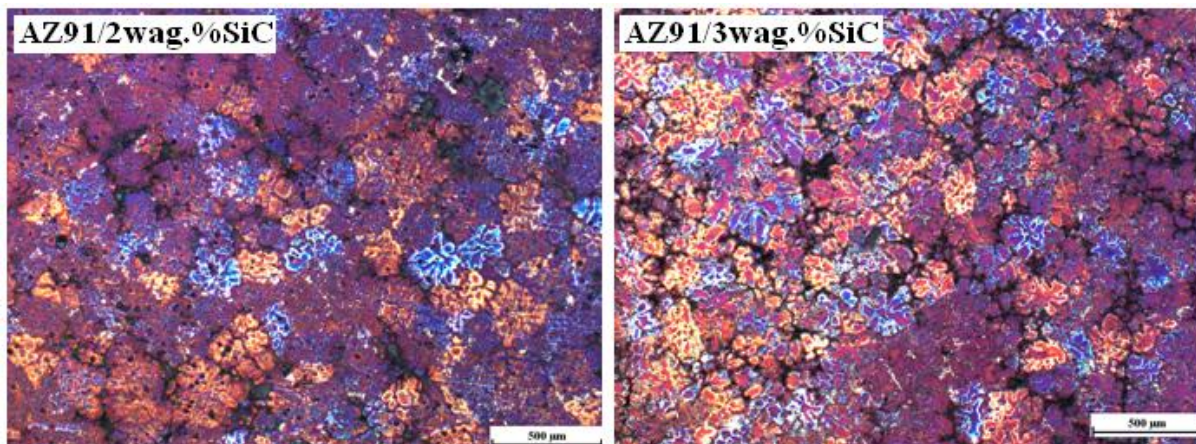
oraz jego zależności od zawartości węgla krzemu w kompozycie (rys.5).



Rys. 5. Zależność wielkości przechłodzenia  $\Delta T$  od zawartości fazy zbrojącej w kompozycie AZ91/SiC

Zamieszczony powyżej wykres pozwala stwierdzić, że węgiel krzemu wywołuje gwałtowny wzrost przechłodzenia w krzepnącym kompozycie, w porównaniu do niezbrojonego stopu AZ91. Dynamika tego wzrostu maleje jednak, wraz ze zwiększającym się udziałem SiC w kompozycie, tak że przy przejściu od 4 do 5 wag% SiC jest on praktycznie niezauważalny.

Za pomocą mikroskopu optycznego w świetle spolaryzowanym na próbkach trawionych, sporządzono zdjęcia mikrostruktury kompozytu AZ91/SiC o różnym udziale masowym fazy zbrojącej (rys.6).



Rys. 6. Przykładowe obrazy ziaren fazy pierwotnej  $\alpha$ -Mg

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. Wyniki pomiaru przedstawiono w tab.3.

Tab. 3. Geometryczne właściwości fazy pierwotnej  $\alpha$ -Mg

		Udział SiC w kompozycie [wag.%]					
		0	1	2	3	4	5
Właściwości geometryczne (wartość średnia)	średnica [ $\mu\text{m}$ ]	670,05	188,66	188,00	167,32	217,73	180,60
	obwód [ $\mu\text{m}$ ]	2677,68	952,09	1233,95	781,72	893,55	964,77
	powierzchnia [ $\mu\text{m}^2$ ]	358717,28	28944,39	28386,84	22826,99	38293,11	26249,05
	gęstość na pow. [ $\text{m}^{-2}$ ]	2787710,69	34549012,31	35227590,88	35297483,64	40288717,24	38096621,62

Posługując się równaniem Sałtykova [4]:

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

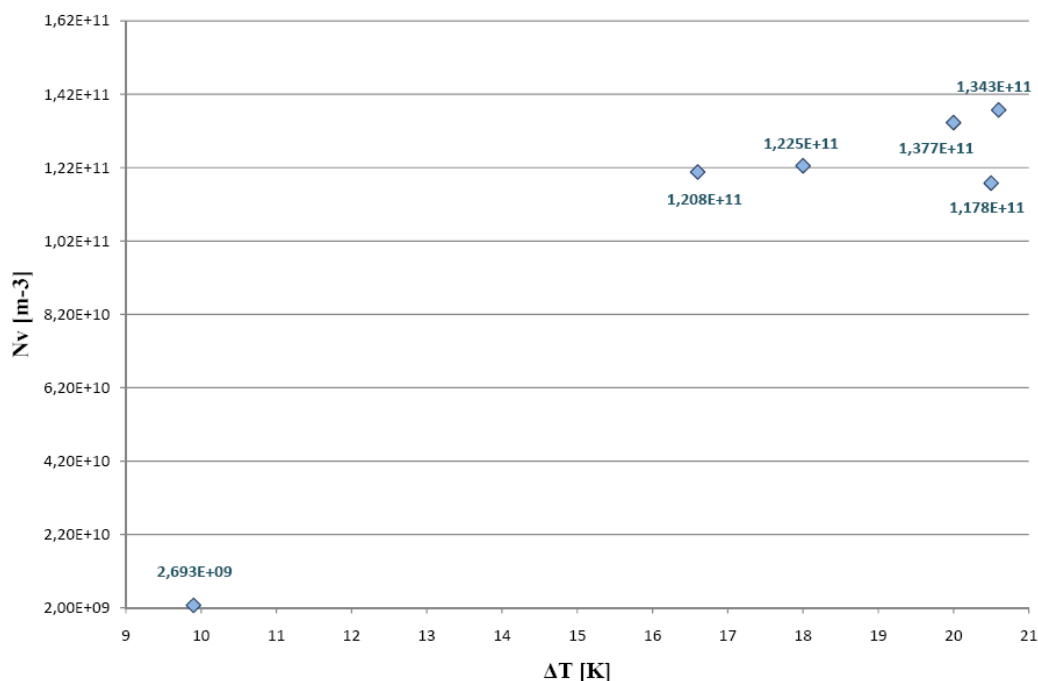
gdzie:  $N_v$  – gęstość objętościowa ziaren,  $\text{m}^{-3}$   
 $N_a$  – gęstość powierzchniowa ziaren,  $\text{m}^{-2}$   
 $d$  – średnica ziarna, m

wyznaczono objętościową gęstość ziaren fazy pierwotnej (tab.4.) wykorzystywaną w modelach Frasia i Oldfielda.

Tab.4. Objętościowa gęstość ziaren fazy  $\alpha$ -Mg w zależności od udziału fazy zbrojącej

	Udział SiC w kompozycie [wag.%]					
	0	1	2	3	4	5
gęstość objętościowa [ $\text{m}^{-3}$ ]	$2,692 \times 10^9$	$1,208 \times 10^{11}$	$1,225 \times 10^{11}$	$1,343 \times 10^{11}$	$1,178 \times 10^{11}$	$1,377 \times 10^{11}$

Na rys. 7 przedstawiono wpływ stopnia przechłodzenia na objętościową gęstość fazy pierwotnej kompozytu AZ91/SiC.



Rys. 7. Zależność objętościowej gęstości fazy  $\alpha$ -Mg od stopnia przechłodzenia

Powyższy rysunek wyraźnie pokazuje, że wraz ze wzrostem przechłodzenia stopu rośnie ilość ziaren fazy pierwotnej przypadających na jednostkę objętości metalu. Ponieważ wartość  $N_v$  uzależniona jest od ilości SiC w kompozycie, potwierdza on również silny wpływ udziału węgla na wielkość przechłodzenia.

Następnym etapem analizy gęstości ziarna fazy pierwotnej było wyznaczenie modeli zarodkowania, jako funkcji zależnych tylko od wartości przechłodzenia zaobserwowanego dla badanego metalu. Jako argumenty przyjęto wielkość przechłodzenia, jako wartości – gęstość ziaren danego kompozytu. Krzywe dopasowano przy pomocy programu Pro 8.0 SR0, OriginLab Corporation.

a) Model Oldfielda [3]:

$$N_v = \psi(\Delta T)^m, [m^{-3}](3)$$

gdzie:  $N_v$  – objętościowa gęstość ziaren, [ $m^{-3}$ ]

$\Delta T$  – przechłodzenie, [K]

$\psi$ ,  $m$  – parametry zarodkowania wyznaczane doświadczalnie

$$N_v(\Delta T) = 3,92 \cdot 10^8 (\Delta T)^{1,94}(4)$$

Dopasowanie funkcji z postaci:  $N_v(\Delta T) = \psi \exp(m \ln(\Delta T))$

Argumentami funkcji były wartości  $x = \ln(\Delta T)$ , a wartościami  $y = N_v$ . Podczas dopasowania wybrano model *Exp2PMod1* postaci:  $y = a \exp(b \cdot x)$ . Program dopasował parametry  $a$  i  $b$ , których wartości odpowiadają wartościom  $\psi$  i  $m$ .

b) Model Frasia [5]:

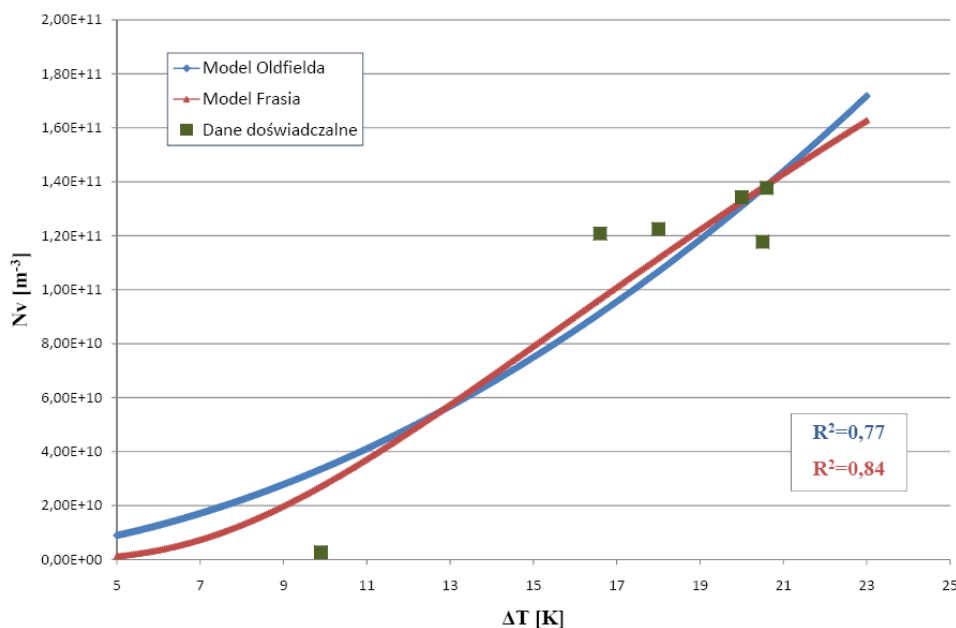
$$N_v = \lambda \exp\left(-\frac{b}{\Delta T}\right), [m^{-3}](5)$$

gdzie:  $\lambda$ ,  $b$  – parametry zarodkowania wyznaczane doświadczalnie

$$N_v(\Delta T) = 6,29 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{31,08}{\Delta T}\right)(6)$$

Podczas dopasowania użyto modelu *Exp2PMod1*. Funkcja nie wymagała zmian – postać jej odpowiada całkowicie wybranemu modelowi.

Uzyskane dane posłużyły porównaniu obu modeli z wynikami doświadczalnymi (rys.8).



Rys. 8. Wykres porównawczy, zależności gęstości objętościowej ziarna od przechłodzenia, dla modelu Oldfielda, modelu Frasia oraz danych doświadczalnych

Współczynniki korelacji przypisane równaniom (4) i (6), wynoszące odpowiednio 0,77 i 0,84, pozwalają wytypować model Frasia jako model znacznie lepiej odwzorowujący proces zarodkowania fazy pierwotnej  $\alpha$ -Mg. Krzywe z rys. 8 nasuwają oczywiste stwierdzenie, że w przypadku modelu Oldfielda przechłodzenie będzie rosnąć w nieskończoność wraz ze wzrostem objętościowej gęstości ziarna. Inne podejście prezentuje model Frasia, zakłada on bowiem, że przechłodzenie zmierza do pewnej granicznej wartości, której nigdy nie przekroczy.

### Wnioski:

1. Wysokie współczynniki korelacji pomiędzy modelami, Frasia oraz Oldfielda, i danymi doświadczalnymi potwierdzają przydatność obu funkcji do numerycznego modelowania zarodkowania fazy pierwotnej  $\alpha$ -Mg.
2. Funkcja eksponencjalna modelu Frasia lepiej odwzorowuje zjawisko wzrostu gęstości ziarna fazy pierwotnej, wraz ze wzrostem przechłodzenia, niż model Oldfielda.

Opracowano w ramach grantu badawczego nr: N 507 44 66 34 (AGH nr: 18.18.170.325) i europejskiego grantu Marie Curie Transfer of Knowledge nr: MTKD-CT-2006-042468 (AGH No. 27.27.170.304).

### Literatura

- [1] – Magnesium Elektron, Service & Innovation in Magnesium - [www.magnesium-elektron.com](http://www.magnesium-elektron.com), 2009
- [2] – J. Lelito, P. Żak, J.Sz. Suchy: Szybkość zarodkowania ziaren dla kompozytu AZ91/SiC w oparciu o model Maxwella-Hellawella. XXXII Konferencja Naukowa z okazji Ogólnopolskiego Dnia Odlewnika, Kraków 2008
- [3] – Górny M.: Badania Modelowe zarodkowania ziaren eutektycznych w żeliwie i ich weryfikacja doświadczalna. Rozprawa Doktorska, Kraków 2001
- [4] – Jerzy Cybo, Stanisław Jura: *Funkcyjny opis struktur izometrycznych w metalografii ilościowej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1995.
- [5] - Lelito J., Żak P., Suchy J. Sz.: Funkcja gęstości ziaren dla heterogenicznego zarodkowania kompozytu AZ91/SiC. XXXI Konferencja Naukowa z okazji Ogólnopolskiego Dnia Odlewnika, Kraków 2007