

MIKROSTRUKTURA ODLEWNICZYCH STOPÓW MAGNEZU WZMACNIANYCH CZĄSTKAMI Al_2O_3

MICROSTRUCTURE OF THE FOUNDRY MAGNESIUM ALLOYS REINFORCED Al_2O_3 PARTICLES

Paweł Piórkowski

Adam Kurzawa

Politechnika Wrocławska

Katedra Odlewnictwa, Tworzyw Sztucznych i Automatyki

ul. Smoluchowskiego 25

50-372 Wrocław

e-mail: pawel.piorkowski@pwr.edu.pl

e-mail: adam.kurzawa@pwr.edu.pl

Abstract: The article discusses problems of performing magnesium alloys composites, reinforced with Al_2O_3 particles. The chemical composition of casting magnesium alloys, most common alloy elements and their impact on alloy properties were described. The method of producing magnesium composites - „stir casting” and the impact of Al_2O_3 particles on properties of a composite were also described. Research were performed based on the AZ91D alloy for several different mixing times. The microstructure of an alloy and composite materials, including phases identification and quality of matrix-particle interphase were analysed. Based on the microstructure, the mixing efficiency was set. The percentage of Al_2O_3 particles in a composite was defined. The results of hardness and impact of mixing time on a microstructure and properties of a Mg- Al_2O_3 composite were shown.

Keywords: Stir Casting, casting magnesium alloys, Al_2O_3 particles, Mg- Al_2O_3 composite, hardness.

Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój nowoczesnych technologii sprawił, że wytwarzane materiały konstrukcyjne charakteryzują się coraz to lepszymi własnościami wytrzymałościowymi i eksploatacyjnymi. Jednak tak duży postęp technologiczny skutkuje również tym, że coraz trudniej jest wytworzyć materiały lepsze od już istniejących. Jednymi z głównych zasad projektowania nowoczesnych materiałów są oczywiście aspekty ekonomiczne, ale również ograniczenie masy elementów konstrukcji, co wiąże się bezpośrednio z ekologią oraz zwiększeniem wydajności pracy.

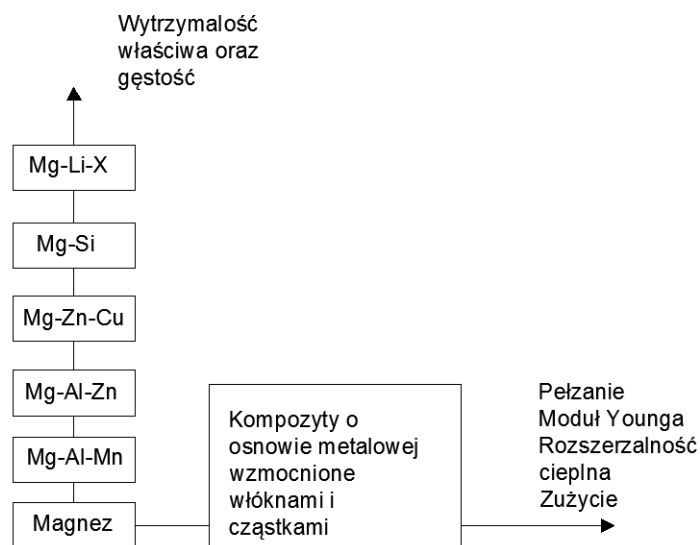
Jedną z grup materiałów o lepszych, często nieosiągalnych przez materiały konwencjonalne własnościach są materiały kompozytowe. To połączenie w jednym materiale dwóch, lub więcej różnych komponentów daje możliwość zintegrowania ich zalet oraz stwarza możliwość wytworzenia materiałów o lepszych, często unikalnych własnościach. Materiały te znane były już w starożytności, ale dopiero od kilkudziesięciu lat stosuje się je na szeroką skalę. Kompozyty można wykonać w technologii odlewniczej, przeróbki plastycznej czy też metalurgii proszków. Materiały wykonane metodami odlewniczymi składają się z osnowy w postaci jednego ze stopów odlewniczych oraz wzmocnienia w postaci twardych i kruchych materiałów ceramicznych.

Równoległe do rozwoju materiałów kompozytowych przebiegał rozwój odlewniczych stopów magnezu. Głównymi przyczynami tego stanu rzeczy była wymyślona w połowie lat 90-tych w Chinach metoda Pidgeon, która pozwoliła na pozyskiwanie magnezu w sposób tańszy i łatwiejszy. Dzięki temu znacznie zmniejszyła się różnica w cenie pomiędzy stopami aluminium oraz stopami magnezu, a korzystanie z tych drugich stało się ekonomicznie uzasadnione. Z drugiej strony, branża motoryzacyjna coraz bardziej zaczęła doceniać własności stopów magnezu. Szczególnie wysoka wytrzymałość właściwa magnezu zadecydowała o coraz szerszym zastosowaniu tego materiału w produkcji samochodów, zwłaszcza w postaci odlewów. 20 lat temu jedynie 13% wydobywanych stopów magnezu przeznaczano na odlewy [1]. Aktualnie wartość ta przekracza 50%. Uwzględniając fakt, że wydobywanie magnezu od czasu zastosowania metody Pidgeon wzrosło 3-krotnie, można zauważyć, że w krótkim czasie ilość odlewów magnezowych w przemyśle wzrosła około 10-krotnie [2].

Większe wykorzystanie stopów magnezu sprawiło, że coraz więcej uwagi zaczęto przykładac do rozwiązania problemów związanych z wytwarzaniem z tego materiału gotowych wyrobów. W kwestii wykonywania odlewów największe problemy sprawiają mikroporowatość, mała pojemność cieplna oraz uzyskanie jednorodnej struktury [3]. Aby polepszyć własności

odlewniczych stopów magnezu można stosować różne dodatki stopowe lub umacniać magnez twardymi cząstkami ceramicznymi, tworząc kompozyt. Istnieją różne metody wytwarzania kompozytów na osnowie magnezu [4, 5]. W artykule opisano jedną z nich – metodę Stir Casting. Przy użyciu tej metody wytworzono serię odlewów kompozytowych na osnowie magnezu wzmocnionych cząstkami Al_2O_3 . Odlewy wykonano przy różnych czasach mieszania. Przeanalizowano mikrostrukturę i własności wykonanych materiałów.

Magnez, jako materiał konstrukcyjny posiada kilka wad, do których zaliczają się przede wszystkim niska wytrzymałość na rozciąganie, niska wartość modułu Younga oraz słabe własności tribologiczne. Wady te sprawiły, że zasadne stały się próby umocnienia magnezu, tworząc kompozyty [6]. Poza tym, własności stopów magnezu kształtuje się poprzez udział w składzie chemicznym odpowiednich dodatków stopowych. Ich wybór oraz ich ilość skutkuje zmianą własności (rys. 1).



Rys. 1. Kierunki rozwoju stopów magnezu [7].

Głównym dodatkiem stopowym występującym w stopach magnezu jest aluminium. Zwykle jego zawartość w stopie przekracza 6-8%, co sprzyja tworzeniu się struktury drobnoziarnistej [8]. Dodatek aluminium w stopach magnezu powoduje, że mikrostruktura stopu odlewniczego charakteryzuje się budową dendrytyczną [9] z wydzieleniami fazy $Mg_{17}Al_{12}$. Ponadto, jako dodatki stopowe do stopów magnezu często używane są także: cynk, mangan, lit, beryl, cyna, cyrkon, krzem, nikiel, wapń oraz żelazo. W stosunku do zawartości aluminium, inne dodatki stopowe łącznie nie przekraczają zwykle 10% zawartości całego stopu magnezu.

Materiały kompozytowe oparte na odlewniczych stopach magnezu najczęściej umacnia się węglnikami lub tlenkami w postaci cząstek i włókien. W szczególności są to SiC oraz Al_2O_3 [10, 11, 12, 13]. Szczególnie dobre własności daje wprowadzenie cząstek Al_2O_3 , które oprócz poprawy własności wytrzymałościowych, wpływają pozytywnie na własności tribologiczne [14, 15]. Wytwarzanie materiałów kompozytowych na bazie magnezu stosunkowo często realizowane jest przy użyciu dwóch metod: Squeeze Casting i Stir Casting. Metody te pozwalają osiągnąć zadowalające rezultaty

pod kątem zwiększenia własności mechanicznych i eksploatacyjnych kompozytów, a także uzyskania pożądanej jednorodnej struktury [16].

Metoda Stir Casting polega na wprowadzeniu cząstek do ciekłego metalu z równoczesnym mieszaniem. Po zakończeniu mieszania zawieszoną kompozytową wlewa się do formy odlewniczej uzyskując odlewy. Metoda Stir Casting mimo tego, że jest technologią tanią i prostą ma też kilka podstawowych wad, do których zalicza się głównie problem nierównomiernego ułożenia wzmocnienia w osnowie oraz tworzenia ich aglomeratów.

Opis zagadnienia

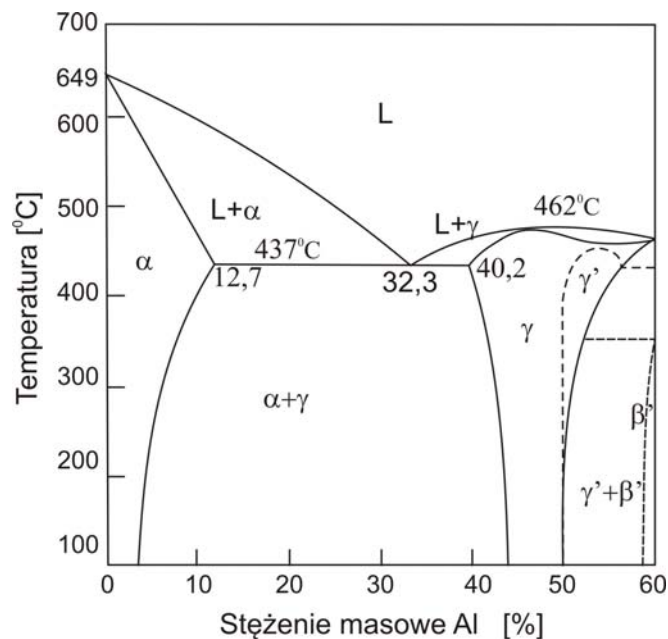
Do wytwarzania materiałów kompozytowych użyto osnowy w postaci odlewniczego stopu magnezu AZ91D. Głównym składnikiem stopowym w tym materiale jest aluminium. Ponadto w składzie chemicznym znajdują się dwa dodatki stopowe: cynk oraz mangan. Materiał ten charakteryzuje się niską gęstością: $1,82 \text{ g/cm}^3$, oraz temperaturą zalewania ok. 650°C . Skład chemiczny stopu przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Skład chemiczny stopu AZ91D. Atest dostawy [17].

Skład chemiczny [%]							
Zn	Mn	Fe	Be	Si	Cu	Ni	Al
0,64	0,22	0,0014	0,00094	0,018	0,0029	0,00044	9,09

W związku ze znacznym udziałem w stopie AZ91D dodatków stopowych analizę poszczególnych faz ułatwia wykres równowagi fazowej (rys. 2). Rozpuszczalność pierwiastków stopowych w roztworze stałym α decyduje w głównej mierze o ich własnościach. Zwiększenie w składzie chemicznym stopu zawartości aluminium

powoduje zmniejszenie ciągliwości stopu w wyniku zwiększenia udziału kruchych faz: γ - $Mg_{17}Al_{12}$ i Mn_5Al_8 [8]. Obecność w stopie krzemu (0,018%) powoduje powstanie strukturze wydzieleni fazy Mg_2Si znanej jako faza Laves'a.



Rys. 2. Wykres równowagi fazowej Mg-Al [7].

Jako umocnienie w procesie wytwarzania kompozytu wykorzystano cząstki Al_2O_3 o twardości 9 w skali Mohsa, Cząstki charakteryzowała gęstość ($3,95 \text{ g/cm}^3$) ponad dwukrotnie większa od materiału osnowy. Wielkość cząstek użytych do badań wynosiła od 3 do $6 \mu\text{m}$. Proces wprowadzania cząstek Al_2O_3 w metodzie Stir Casting niesie ze sobą wiele problemów. Wprowadzenie cząstek do stopu jest uwarunkowane między innymi pokonaniem sił napięcia powierzchniowego cieczy oraz odpowiednią zwilżalnością pomiędzy elementami umocnienia a stopem osnowy [18]. W szczególności aby zapewnić skuteczne wprowadzanie cząstek do osnowy należy zapewnić odpowiednią cyrkulację cieczy w procesie mieszania. Decydują o tym prawidłowo dobrane parametry wytwarzania, takie jak: temperatura stopu, kształt mieszadła, prędkość i czas mieszania. Wymienione parametry, jak również odpowiednio dobrany skład chemiczny osnowy warunkują dobre połączenie adhezyjne na granicy fazowej osnowa/cząstka.

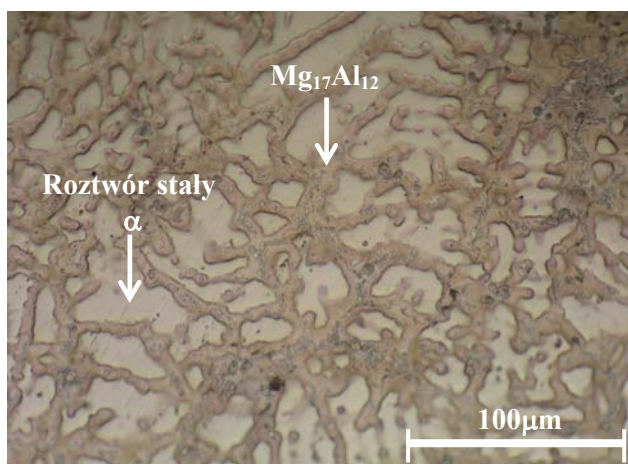
Proces wykonania kompozytu przeprowadzono w Pracowni Odlewnictwa Politechniki Wrocławskiej, na stanowisku przedstawionym na rys. 3.

W ramach badań wytworzono trzy serie odlewów kompozytowych wprowadzając do ciepłego stopu AZ91D wstępnie nagrzane do temperatury 300°C cząstki tlenku aluminium i mieszając przez odpowiednio 5, 10 oraz 15 minut. W celach odniesienia wykonano również serie odlewów niemocnionych. Materiały odlewane były w sposób grawitacyjny do kokili nagrzanej do temperatury 250°C . Na rys. 4 przedstawiono mikrostrukturę otrzymanego niemocnionego odlewu. Otrzymano odlew o typowej dendrytycznej strukturze z wyraźnie widoczną fazą α oraz wydzieleniami γ .

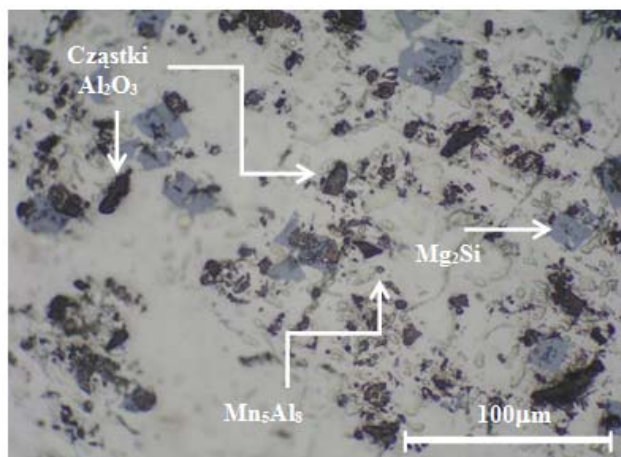
Przykładową mikrostrukturę otrzymanych materiałów kompozytowych przedstawiono na rys. 5. Wprowadzone cząstki Al_2O_3 najczęściej są rozłożone na granicach fazy α . Niekiedy, szczególnie w kompozytach otrzymanych przy 5 minutach mieszania obserwuje się nieliczne ich aglomeraty ze śladami mikroporowatości.



Rys. 3. Urządzenie do wytwarzania kompozytów metodą Stir Casting [17].



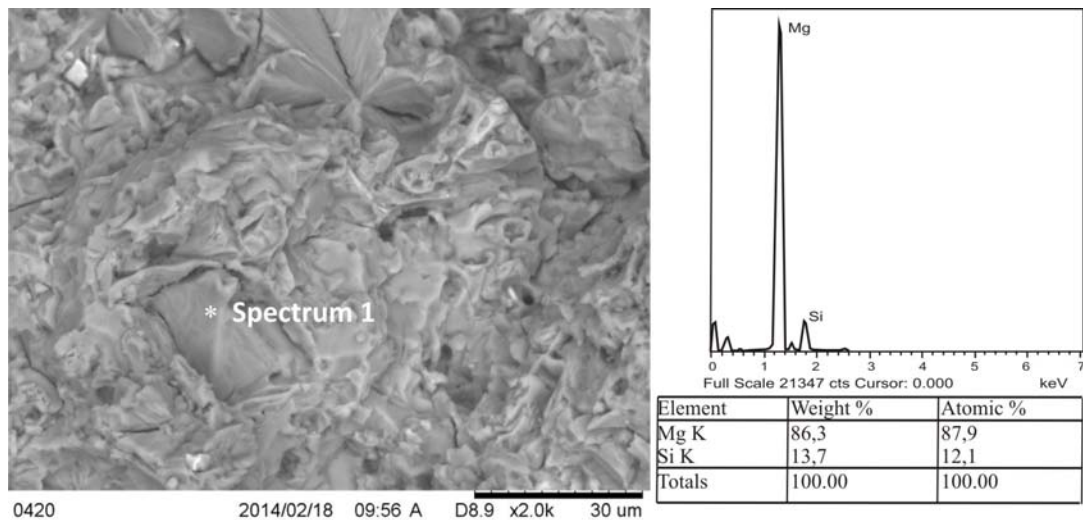
Rys. 4. Mikrostruktura stopu magnezu po odlewaniu [17].



Rys. 5. Mikrostruktura kompozytu Mg- Al_2O_3 [17].

Analiza mikrostruktury wykonana na mikroskopie skaningowym Hitachi TM-300 z przystawką EDS pozwoliła na analizę i identyfikację poszczególnych, występujących w otrzymanych odlewach faz. Na rys. 6 przedstawio-

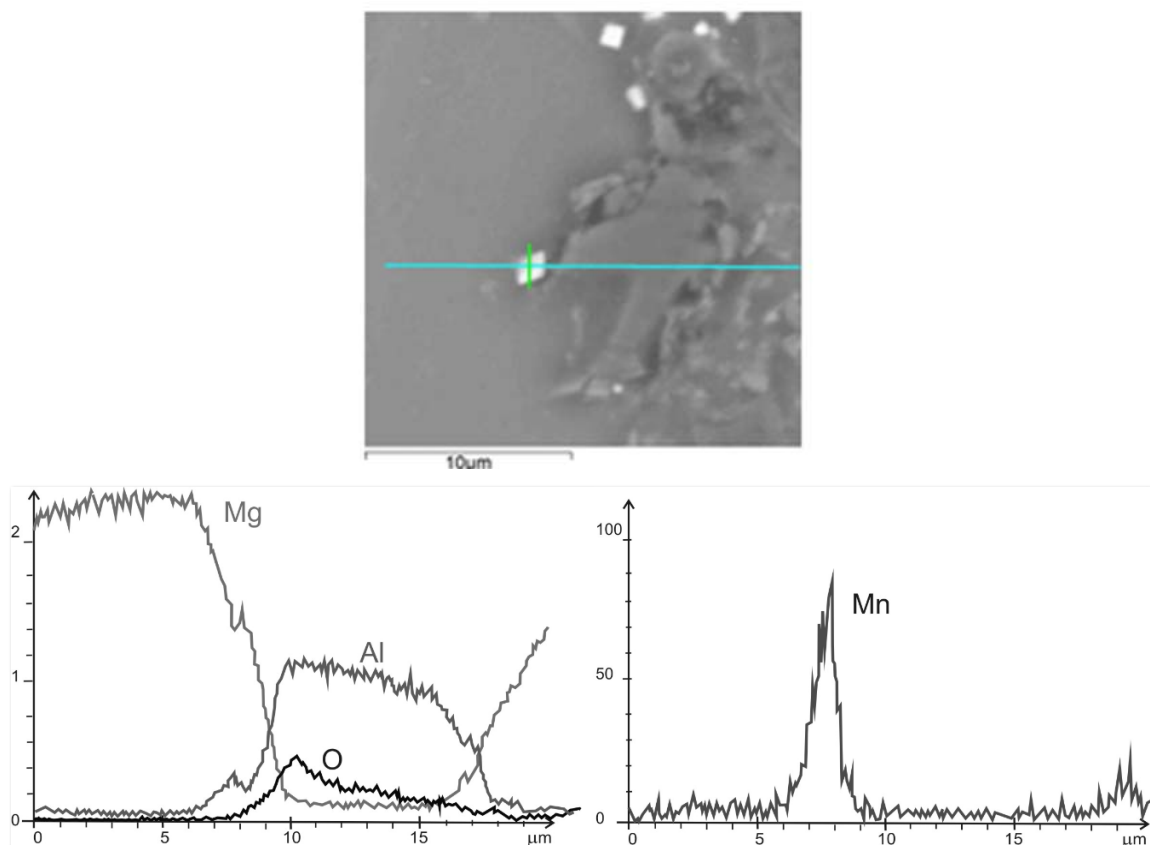
no powierzchnię przelomu próbki otrzymanej po 10 minutach mieszania. Powierzchnia uzyskana po złamaniu próbki wykazuje złom o charakterze mieszanym.



Rys.6. Analiza EDS materiału kompozytowego Mg-Al₂O₃ [17].

Wyniki analizy punktowej wydzielenia oznaczonego potwierdzają obecność fazy Mg₂Si. Należy zwrócić uwagę że osnowa – faza α odpaja się od powierzchni kruchego wydzielenia Mg₂Si.

Identyfikacji pozostałych obecnych w odlewach wydzieleni wykazano w analizie liniowej (rys. 7).

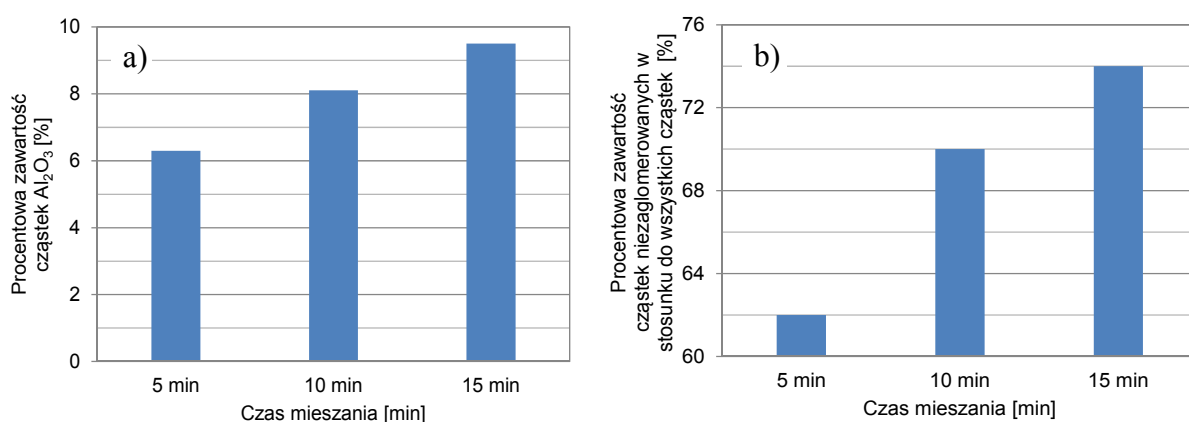


Rys. 7. Analiza liniowa składu chemicznego kompozytu Mg-Al₂O₃. [17].

Analiza wykazała obecność wydzielenia Mn_5Al_8 , obecnego na granicy z roztworem stałym α . Ponadto z wyników analizy potwierdzić można obecność wprowadzonych cząstek Al_2O_3 .

Skuteczność wprowadzania cząstek w zależności od czasu mieszania określono w oparciu o analizę statystyczną. Powierzchnię każdej próbki podzielono na 25 obszarów, na których określano liczbę cząstek oraz procentowy udział cząstek w całkowitej powierzchni próbki. Wyniki przedstawione na rys.8a wskazują, że zwiększenie czasu mieszania powoduje zwiększenie skuteczności wprowadzania cząstek Al_2O_3 do osnowy AZ91D. Największą ilość cząstek wynoszącą średnio 9,8% obj. uzyskano w kompozytach wytworzonych przy 15 minowym mieszaniu.

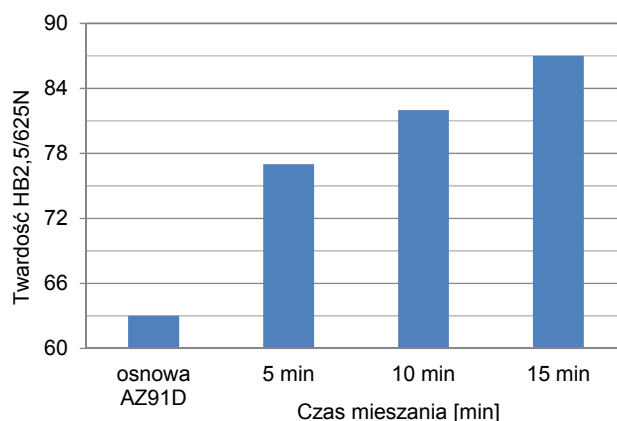
Przy pomocy analizy statystycznej określono również równomierność rozłożenia cząstek umacniających w osnowie. W analizie uwzględniono ilość skupisk cząstek oraz ilość cząstek zaglomerowanych odniesionych do ilości wszystkich zliczonych z danej powierzchni cząstek. Analiza ilości cząstek pozostających w aglomeratach w wykonanym kompozycie wskazuje, że proces mieszania pełni istotną rolę w rozbijaniu aglomeratów cząstek (rys. 8b). Zwiększenie czasu mieszania powoduje wzrost skuteczności rozbijania aglomeratów. Ilość cząstek niezaglomerowanych w stosunku do wszystkich cząstek wzrasta od 60% dla czasu mieszania wynoszącego 5 minut do 74% dla czasu mieszania wynoszącego 15 minut.



Rys. 8. Skuteczność wprowadzania cząstek (a) oraz statystyczna ocena równomierności rozłożenia cząstek w osnowie (b) w zależności od czasu mieszania.

Wytworzone materiały kompozytowe poddano badaniom twardości. Badania wykonano metodą Brinella pod obciążeniem 625N z użyciem kulki stalowej 2,5 mm.

Wyniki pomiarów twardości HB w zależności od czasu wprowadzania cząstek i w odniesieniu do nieumocnionego stopu AZ91D przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Twardość wytworzonych materiałów kompozytowych.

Umocnienie osnowy ponad 6%obj. cząstek umacniających, co osiągnięto po 5 minutach mieszania powoduje ok 20% zwiększenie twardości w stosunku do

nieumocnionej osnowy. Największą natomiast twardością charakteryzowały się materiały z blisko 10% obj. cząstek Al_2O_3 wytworzone po 15 minutach mieszania.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły zależność skuteczności wprowadzania cząstek w procesie Stir Casting od parametrów wytwarzania. W szczególności głównym czynnikiem kształtującym strukturę i własności metalowych materiałów kompozytowych jest zwilżalność składników kompozytu. Wraz ze zwiększeniem czasu kontaktu umocnienia z ciekłą osnową ulega zmianie kąt zwilżania, co skutkuje zwiększeniem skuteczności wytwarzania zawiesziny kompozytowej. Wydłużenie czasu mieszania sprzyja również w uzyskaniu jednorodnego rozmieszczenia fazy umacniającej poprzez rozbijanie aglomeratów cząstek. Biorąc jednak pod uwagę możliwość wystąpienia zjawisk dyfuzyjnych przy długotrwałym kontakcie

umocnienia z ciekłą osnową istnieje możliwość degradacji powierzchni umocnienia. Powstające na granicy osnowa/cząstka niepożądane produkty reakcji mogą negatywnie wpływać na własności wytrzymałościowe.

Wraz ze wzrostem ilości cząstek wzrasta twardość badanych materiałów kompozytowych. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano w materiałach z ok 10% obj. cząstek Al_2O_3 wytworzonych przy 15 minutowym mieszaniu. W materiałach tych twardość HB jest o blisko 30% większa od twardości nieumocnionej osnowy AZ91D.

W badanych materiałach stwierdzono obecność typowej dla wybranego stopu magnezu fazy $\gamma-Mg_{17}Al_{12}$ w osnowie roztworu stałego $\alpha-Mg$. Stwierdzono również obecność Mn_5Al_8 oraz fazy Laves'a Mg_2Si .

Literatura

1. Kainer, K.U., Magnesium Alloys and Their Applications, Wiley-WCH, 2003.
2. Dziadoń, A., Magnez i jego stopy, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2012.
3. Braszczyńska-Malik, N.K., Studium kształtowania mikrostruktury stopów magnez-aluminium, Wydawnictwo WIPMiFS, 2005.
4. Hu, H., 1998: Squeeze casting of magnesium alloys and their composites, *Journal of Materials Science*, 1998, 6, pp. 1579-1589.
5. Hashim, J., Looney, L., Metal matrix composites: production by the stir casting method, *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 8, pp. 1-7
6. Hassan, S.F., Gupta, M., Development of a novel magnesium/nickel composite with improved mechanical properties, *Journal of Alloys Compounds*, 2002, 03, L10-L15 (14).
7. Dobrzański, L.A., Tański, T., Dobrzańska-Danikiewicz, A.D., Król, M., Malara, S., Domagała-Dubiel, J., Struktura i własności stopów Mg-Al-Zn, *Open Acces Library*, 2012, Vol.5 (11), s. 5-10.
8. Kielbus, A., Adamiec, J., Hetmańczyk, M., Mikrostruktura odlewniczego stopu magnezu GA8, *Archiwum odlewnictwa*, 2006, R.6, nr 18(1/2), s. 203-208.
9. Braszczyńska-Malik, K.N., Structure of AZ91 magnesium matrix alloy composite reinforced with graphite particles, *Kompozyty*, 2008, R 8, nr 3, pp. 242-246.
10. Dobrzański, L.A., Piec M., Bilewicz, M., Materiały kompozytowe o osnowie stopu magnezu EN-MCMgAl9Zn1 wzmacniane cząstkami Al_2O_3 , *Inżynieria Materiałowa*, 2003, R.XXIV, nr 6, s. 605-608.
11. Braszczyńska-Malik, K.N., Bochenek, A., Problemy z korelacją pomiędzy strukturą, a własnościami odlewanych kompozytów metalowych umacnianych cząstkami ceramicznymi, *Kompozyty*, 2001, nr 1, s. 28-31.
12. Krishnadev, M.R., Angers, R., Krishnadas, N.C.G., The structure and properties of magnesium-matrix composites, *Journal of Materials*, 1993, 8, pp. 52-54.
13. Kurzawa, A., Kaczmar, J., Bending strength of composite materials with EN AC-44200 matrix reinforced with Al_2O_3 particles, *Archives of Foundry Engineering*, 2015, Vol. 15, iss. 1 spec. pp. 61-64.
14. Kaczmar, J., Granat, K., Grodzka, E., Kurzawa, A., Tribological properties of Cu based composite materials strengthened with Al_2O_3 particles, *Archives of Foundry Engineering*, 2012, Vol. 12, iss. 1 spec. pp. 33-36.
15. Kurzawa, A., Grodzka, E., Janus, A., Kaczmar, J., Tribological properties of AC44200 based composites strengthened with Al_2O_3 particles, *Archives of Foundry Engineering*, 2011, Vol. 11, 2, pp. 69-74.
16. Srivastava, V.C., Sahoo, K.L., 2007. Processing and mechanical properties of SiC reinforced cast magnesium matrix composites by stir casting process, *Materials Science and Engineering*, 2007, 7, pp. 357-364.
17. Piórkowski, P., Mikrostruktura i wybrane własności materiałów kompozytowych Mg- Al_2O_3 , praca magisterska, Politechnika Wrocławska, 2014.
18. Konopka, Z., Metalowe kompozyty odlewane, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2011.