

3. Analiza termiczno-derywacyjna stopów Mg-Al-Zn

3.1. Metodyka badań termiczno-derywacyjnych

Rozwijając technologie odlewania magnezu i jego stopów, obecni inżynierowie koncentrują się przede wszystkim na bezpieczeństwie procesu, obniżeniu kosztów, zapewnieniu powtarzalności produktu oraz uzyskaniu najwyższej możliwej szybkości wtryskiwanego metalu do formy. Stopy magnezu bardzo często są stosowane w postaci odlewów, wytwarzanych w wyniku krzepnięcia cieczy metalicznej w formach piaskowych lub metalowych, które z kolei stanowią półprodukt do wytwarzania produktów obrabionych plastycznie [17, 115-122]. Uzyskana struktura odlewu bezpośrednio wpływa na własności mechaniczne i technologiczne produktów końcowych, dlatego istotnym czynnikiem prowadzącym do poprawy jakości produktów odlewanych jest odpowiednie wykorzystanie wiedzy na temat krystalizacji i jej mechanizmów umożliwiającej na swobodne sterowanie kinetyką krystalizacji wytwarzanych odlewów w celu optymalizacji uzyskanej struktury i własności.

Kinetykę krystalizacji można scharakteryzować przy pomocy kilku wielkości, a mianowicie:

- temperatury metalu,
- szybkości stygnięcia,
- szybkości chłodzenia,
- szybkości generowania ukrytego ciepła krystalizacji,
- gęstości ziarn, która jest równoznaczna z gęstością powstających zarodków,
- udziału frakcji stałej wykryzalizowanego metalu,
- stężenia składników w pozostałej cieczy,
- charakterystycznych odległości oraz wielkości opisujących kształt i rozmiar składników strukturalnych.

Wszystkie te wielkości są zmiennymi czasu krystalizacji i współrzędnych geometrycznych odlewu. Pełną charakterystykę kinetyki krystalizacji można uzyskać po połączeniu równań krystalizacji z równaniami wymiany ciepła, a wydzielające się ciepło krystalizacji jest czynnikiem łączącym te równania i zależy od udziału wykryzalizowanych składników strukturalnych [123].

Zmiany temperatury, szybkości chłodzenia oraz udziału frakcji stałej wyznacza się doświadczalnie za pomocą analizy termicznej lub analizy termiczno-derywacyjnej. Analiza termiczna

jest możliwa do wykonania tuż przed zalewaniem stopu do formy w celu dokonania ewentualnych korekt jakości ciekłego metalu, np. dalszego jego podgrzewania lub ochładzania. Krzywa w układzie: temperatura–czas, rejestrowana w czasie krzepnięcia i stygnięcia, pozwala na ocenę jakości ciekłego metalu oraz skutków jego rafinacji lub modyfikacji. Przebieg tej krzywej ma charakterystyczny kształt, uwidacznia ona przystanki i punkty przegięcia pozwalające na odnotowanie zmiany stanu skupienia, przemian w stanie stałym i wnioskowanie o możliwości występowania wad. Wyróżnia się: krzywą chłodzenia temperatura–czas TA, krzywą różnicową DTA oraz różniczkową krzywą chłodzenia dT/dt (zwaną inaczej analizą termiczno-derywacyjną). Metoda analizy termicznej zastosowana początkowo do oceny stopów żeliwa została wykorzystana również w odniesieniu do stopów Cu (Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Al), Al (Al-Si-Cu, Al-Si-Fe, Al-Si-Mg, Al-Si-Cu-Zn) oraz cynku i innych metali nieżelaznych [17, 123-160].

Obecnie w praktyce przemysłowej wykorzystywane są trzy rodzaje analizy termicznej:

- uproszczona analiza termiczna, która umożliwia wyznaczenie temperatury przemian fizycznych i chemicznych w procesie ciągłego podgrzewania lub chłodzenia na podstawie rejestrowanej krzywej zmiany temperatury w funkcji czasu,
- różnicowa analiza termiczna DTA (ang.: *Differential Thermal Analysis*), która polega na pomiarze różnicy temperatury pomiędzy próbką badaną a próbką wzorcową, w której nie zachodzą żadne przemiany cieplne podczas podgrzewania lub chłodzenia. próbki ogrzewa się lub chłodzi jednocześnie w jednakowych warunkach. Pomiar taki umożliwia wykrycie efektów cieplnych towarzyszących przemianom fizycznym lub chemicznym [140],
- analiza termiczno-derywacyjna ATD krzepnących metali i stopów od dawna stosowana do wyznaczania temperatury przemian fazowych w procesie ciągłego chłodzenia. Wyznacza funkcję zmiany temperatury podczas stygnięcia stopu.

Metoda analizy termiczno-derywacyjnej bardzo często stosowana jest zarówno w badaniach naukowych jak również w praktyce przemysłowej, tj. w zakresie zarządzania jakością produkcji, gdzie umożliwia szybką ocenę stężenia wybranych pierwiastków w stopach, ocenę niektórych własności mechanicznych i technologicznych, co z kolei decyduje o jakości stopów.

Szczególną zaletą metody ATD jest nie tylko możliwość oceny stopu pod względem składu chemicznego, ale również możliwość oceny w tym samym procesie pomiarowym wielu szczegółów kinetyki procesu krystalizacji pierwotnej lub wtórnej. Uzyskanie tak wielu informacji o materiale, jak np. stopień przechłodzenia cieczy, chwilowa szybkość chłodzenia,

temperatura zarodkowania, w krótkim czasie (2-5 minut) umożliwia podjęcie natychmiastowej decyzji o poprawie jakości procesu pozwalając tym samym na podniesienie jakości produkcji odlewniczej i metalurgicznej, decydującej o stopniu niezawodności maszyn i urządzeń [138, 156, 158, 160-162].

Określenie szczegółowych funkcji opisujących proces krystalizacji ma istotne znaczenie przemysłowe i naukowe zarówno ze względów technologicznych jak również rozwojowych dla samej metody analizy termiczno-derywacyjnej procesu krzepnięcia. Metoda ta znalazła uznanie na całym świecie i rozwijana jest w wielu ośrodkach badawczych. Jej rozwój dotyczy głównie [136-139, 141, 157, 163-167]:

- określenia kinetyki procesów krystalizacji i związanych z tymi procesami możliwości określenia stężenia niektórych pierwiastków, własności stopu i struktury,
- określenia procesów stygnięcia i wymiany ciepła z uwzględnieniem wewnętrznych źródeł.

Metoda analizy termicznej i derywacyjnej (ATD) polega na jednoczesnej rejestracji krzywej stygnięcia $T=f(t)$ oraz pierwszej pochodnej temperatury po czasie $T'=dT/dt$. Krzywą dT/dt wyznacza się w sposób matematyczny. Wszystkie operacje są dokonywane równocześnie z pomiarem temperatury [137, 140, 142, 168-171].

Wykres analizy termicznej i derywacyjnej (rys. 3.1.1) przedstawia trzy krzywe:

- krzywą stygnięcia:

$$T=f(t) \quad (3.1.1)$$

- krzywą krystalizacji:

$$T=\left(\frac{dT}{dt}\right)=f'(t) \quad (3.1.2)$$

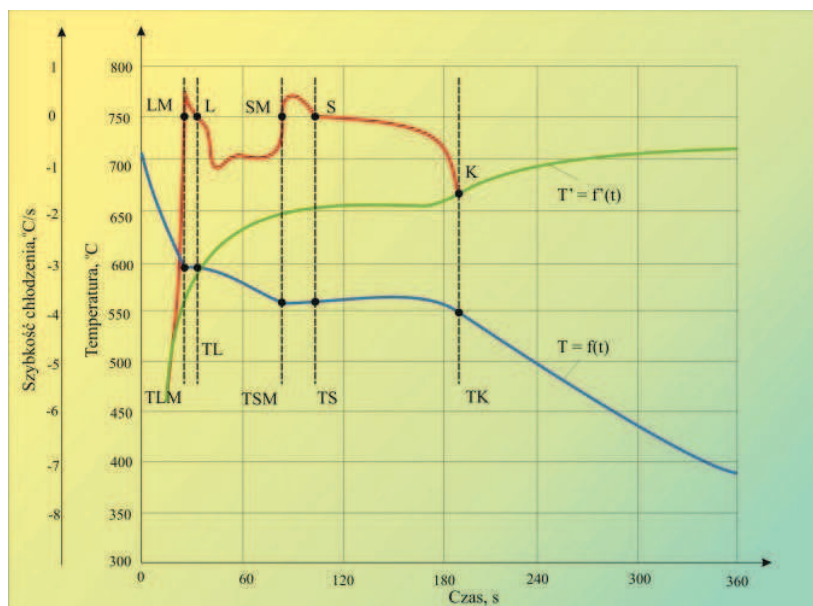
- krzywą bazową:

$$T=\left(\frac{dT}{dt}\right)_c=f''_c(t) \quad (3.1.3)$$

Krzywa stygnięcia stanowi odzwierciedlenie kinetyki krystalizacji stopu. Przy ciągłym chłodzeniu wszystkie przystanki lub załamania informują o wewnętrznych źródłach ciepła. Charakterystyczne miejsca na krzywej $T=f(t)$ informują o temperaturze przemian fazowych badanych stopów. Krzywa krystalizacji daje szczegółowy obraz zmian temperatury w czasie krzepnięcia stopów. Oczywiście zmiany te są wywołane wewnętrznymi źródłami ciepła,

a wielkość zmian jest proporcjonalna do efektów cieplnych. Istotny wpływ na przebieg tej krzywej ma również ciepło właściwe [146]. Na wykresie możliwe jest określenie charakterystycznych punktów: LM, L, SM, oraz S, które w powiązaniu z krzywą stygnięcia $T=f(t)$ wyznaczają w kolejności charakterystyczne temperatury etapów krystalizacji: T_{LM} , T_L , T_{SM} , T_S . Temperatury T_L i T_S oznaczają odpowiednio temperaturę likwidus i solidus podczas krzepnięcia w warunkach równowagi stabilnej, natomiast temperatury T_{LM} i T_{SM} są temperaturami tych samych przemian zachodzących przy przechłodzeniu (w warunkach równowagi niestabilnej) [146, 162, 172].

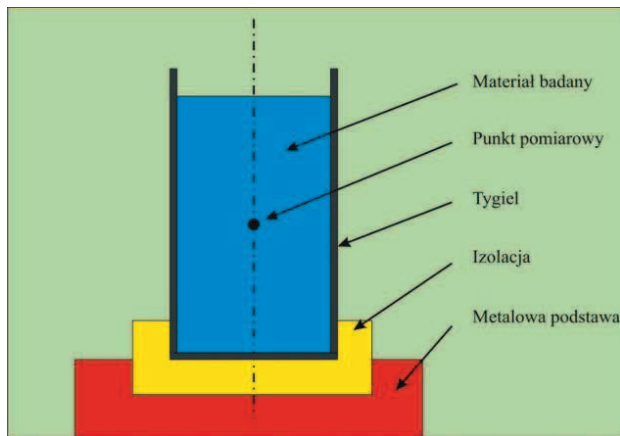
Oprócz wyżej opisanych charakterystycznych punktów na wykresie pochodnej stygnięcia znajdują się również maksima i minima. Wyróżnić należy punkt K, który wyznacza koniec krystalizacji metalu we wszystkich punktach próbника, punkt ten wyznacza również charakterystyczną temperaturę T_K – temperaturę końca krystalizacji eutektyki (rys. 3.1.1).



Rysunek 3.1.1. Analiza termiczna i derywacyjna podczas stygnięcia na przykładzie stopu AlSi7 [146]

Krzywe $T(t)$ oraz $T'(t)$ opisują dokładnie krystalizację metalu. Ogólnie można stwierdzić, że istniejące na krzywej stygnięcia „przystanki” temperaturowe są wynikiem działania źródeł

ciepła. Oczywiście wynika to z faktu, że badany próbnik (metal) (rys. 3.1.2) oddaje w sposób ciągły ciepło do otoczenia. Zatrzymanie temperatury na stałym poziomie świadczy o wydzieleniu się ciepła wewnątrz materiału. Obserwowany sporadycznie przyrost temperatury na „przystanku” temperaturowym świadczy o bardzo intensywnym wydzieleniu się ciepła. Za najniższą temperaturę uważa się temperaturę przechłodzenia cieczy. Tak więc wszystkie te zdarzenia świadczą o tym, że wydziela się ciepło krzepnięcia, a krzywa krystalizacji opisuje kinetykę tych procesów [146, 173, 174].



Rysunek 3.1.2. *Próbnik pomiarowy ATD dla przykładowego stopu Al [143]*

Analizę kalorymetryczną procesu krystalizacji przedstawiono na rysunku 3.1.3. Wykres ATD umożliwia wyznaczenie krzywej kalorymetrycznej na podstawie zależności [146, 175]:

$$T'_c = \left(\frac{dT}{dt} \right)_c = f'_c(t)_c \quad (3.1.4)$$

w taki sposób, że pole zawarte między krzywymi T' i T'_c (rys. 3.1.4) wyznacza sumaryczne ciepło krystalizacji, a na tej podstawie krzywa kalorymetryczna umożliwia obserwację kinetyki wydzielenia ciepła (krystalizacji stopu) [146, 175].

Natomiast w czasie, gdy nie następuje wydzielenie ciepła krystalizacji jest spełniony następujący warunek:

$$T'(t) - T'_c(t) = 0 \quad (3.1.5)$$

a gdy występuje krystalizacja stosuje się zależność:

$$A_k [T^*(t) - T_c(t)] = \frac{dQ_k}{dt} \quad (3.1.6)$$

gdzie:

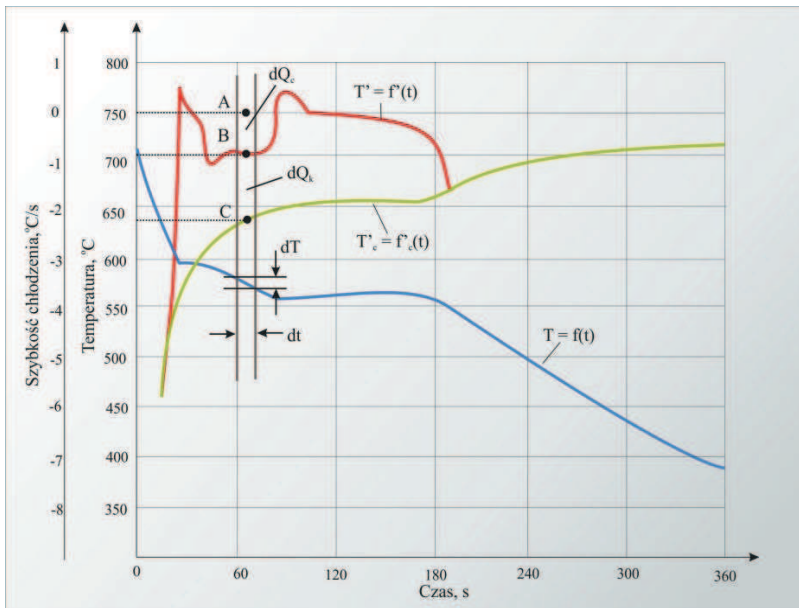
A_k – stała krystalizacji, J/(kg·K),

dQ_k – zmiana ciepła krystalizacji, J/kg,

kktóra opisuje chwilowy efekt cieplny analizowanego procesu krystalizacji. Całkowity efekt procesu krystalizacji opisuje wzór [146, 174]:

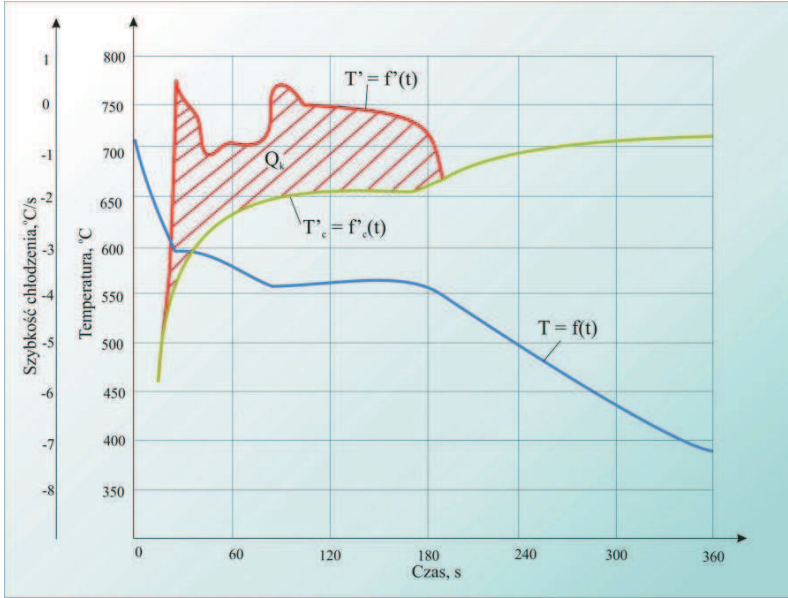
$$A_k \cdot \int_{t_1}^{t_2} [T^*(t) - T_c(t)] dt = Q_k \quad (3.1.7)$$

Graficzny obraz tej zależności przedstawiono na rysunku 3.1.4.



Rysunek 3.1.3. Analiza kalometryczna wykresu ATD na przykładzie stopu AlSi7 [146]

Korzystając z rysunku 3.1.3 można dla dowolnie wybranych parametrów w każdej chwili określić bilans cieplny, tj. w zadanym przedziale dt można wyznaczyć odcinki AB, BC i AC [120]. Odcinek AB jest proporcjonalny do ciepła oddawanego przez próbnik w wyniku zmian temperatury dT (stygnięcie). Zgodnie z założeniami odcinek BC jest proporcjonalny do ciepła krystalizacji oddawanego w czasie dt . Całkowity odcinek AC jest proporcjonalny do chwilowego ciepła oddawanego przez próbnik [146, 163].



Rysunek 3.1.4. Graficzny obraz całkowitego ciepła krystalizacji na przykładzie stopu AlSi7 [146]

W zapisie arytmetycznym zależności te przedstawiają się następująco:

$$K_c \cdot AB \cdot dt = dQ_c \quad (3.1.8)$$

$$K_k \cdot BC \cdot dt = dQ_k \quad (3.1.9)$$

$$K_p \cdot AC \cdot dt = dQ_p \quad (3.1.10)$$

gdzie:

- dQ_c – chwilowy efekt cieplny stygnięcia stopu AlSi7, J,
- dQ_k – chwilowy efekt cieplny krystalizującego stopu AlSi7, J,
- dQ_p – chwilowy efekt oddawania ciepła przez próbnik do otoczenia, J,
- K_c, K_k, K_p – współczynniki proporcjonalności.

Równanie chwilowego bilansu cieplnego przedstawia się następująco:

$$dQ_p - dQ_c - dQ_k = 0 \quad (3.1.11)$$

Przyjmując założenie, że temperatura na przekroju próbniaka jest stała i wynosi (T) możliwe jest określenie następujących zależności [146]:

- stygnięcia

$$dQ_c = -m \cdot c_p \cdot dt = -m \cdot c_p \cdot dT = -c_p \cdot \frac{dT}{dt} \cdot dt \quad (3.1.12)$$

- krystalizacji

$$dQ_k = A \cdot f_k(m, z) \cdot dt \quad (3.1.13)$$

- oddawania ciepła przez próbnik

$$dQ_p = F \cdot (a + bT + cT^4) \cdot (T - T_0) \cdot dt \quad (3.1.14)$$

gdzie:

F – powierzchnia próbника,

a, b, c – współczynniki oddawania ciepła,

T – temperatura próbника,

T_0 – temperatura otoczenia,

c_p – pojemność cieplna stopu AlSi7 (jednostkowa),

m – masa stopu AlSi7,

A – stała krystalizacji,

$f_k(m, z)$ – funkcja krystalizacji zależna od masy i liczby zarodków krystalizacji.

Wstawiając zależności (3.1.12), (3.1.13), (3.1.14) do równania (3.1.11) otrzymuje się następujące równanie:

$$F(a + bT + cT^4) \cdot (T - T_0) \cdot dt = -c_p \cdot \frac{dT}{dt} + A \cdot f_k(m, z) \cdot dt \quad (3.1.15)$$

a po przekształceniu powyższego wzoru można uzyskać ogólną zależność pochodnej krzywej stygnięcia:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right) = -\frac{F}{c_p} (a + bT + cT^4) \cdot (T - T_0) + \frac{A}{c_p} \cdot f_k(m, z) \quad (3.1.16)$$

Etap stygnięcia składa się z dwóch funkcji: kinetyki oddawania ciepła przez próbnik i kinetyki procesu krystalizacji [134, 146, 163, 173]. W przypadku, kiedy efekt krystalizacji nie występuje, tzn. dla warunku:

$$dQ_k = 0 \quad (3.1.17)$$

wyrażenie przyjmie postać:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c = -\frac{F}{c_p(a+bT+cT^4)} \cdot (T-T_c) \quad (3.1.18)$$

które opisuje krzywą kalorymetryczną [139]:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c = T'_c(t) \quad (3.1.19)$$

Znając trzy wartości $(dT/dt)_c$ wyznacza się krzywą $T'_c(t)$, według której można obliczyć chwilowy efekt cieplny krystalizującego stopu, a po scałkowaniu w całym przedziale czasowym – całkowity efekt cieplny etapu krystalizacji [141, 146].

W praktyce odlewniczej bywa tak, że występuje stała temperatura topnienia dla czystych metali i znaczny zakres temperatury topnienia stopów (nawet kilkadziesiąt stopni). Temperatura topnienia zależy od rodzaju wiązania międzycząsteczkowego, liczby koordynacyjnej i parametrów sieci krystalicznej. Wśród metali najniższą temperaturę topnienia mają jednowartościowe metale alkaiczne (Ga, Hg, In). Temperatura topnienia kryształów kowalencyjnych jest wyższa dla pierwiastków o największej kowalencyjności, takich jak: C, Si, Ge ($K_o=4$) i B ($K_o=3$). Stopy nie mają określonej temperatury topnienia, lecz ulegają topnieniu w przedziale temperatury pomiędzy solidus i likwidus.

Ciepło przemiany, czyli ciepło przepływające pomiędzy układem a otoczeniem podczas przemian fazowych, którym towarzyszy zmiana entropii molowej, oblicza się przez całkowanie wyrażenia [81, 134, 135]:

$$T\partial S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) \cdot T\partial V \quad (3.1.20)$$

Ze zmianą entropii jest związane ciepło przemiany fazowej: $T\Delta S = T(S_E - S_A)$. Jest to tzw. ciepło utajone, które w przypadku przemiany zachodzącej między stanem stałym i gazowym nazywa się ciepłem sublimacji, a między stanem ciekłym i gazowym – ciepłem parowania.

Ciepło topnienia Q_t określa wielkość ciepła potrzebnego do topnienia jednostki masy w temperaturze topnienia. Dla stopów krystalizujących w zakresie temperatury likwidus i solidus jest to suma ciepła topnienia oraz pojemności cieplnej mieszaniny fazy ciekłej oraz kryształów w zakresie temperatury solidus–likwidus [146, 174]:

$$Q_t = m \left[c_s \cdot (T_l - T_0) + C_t + c_c (T_{pr} - T_l) \right] \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right], \quad (3.1.21)$$

gdzie:

m – masa, kg,

c_s – średnia pojemność cieplna w stanie stałym, kJ/(kg·K),

c_c – średnia pojemność cieplna w stanie ciekłym, kJ/(kg·K),

C_l – ciepło topnienia, kJ/kg,

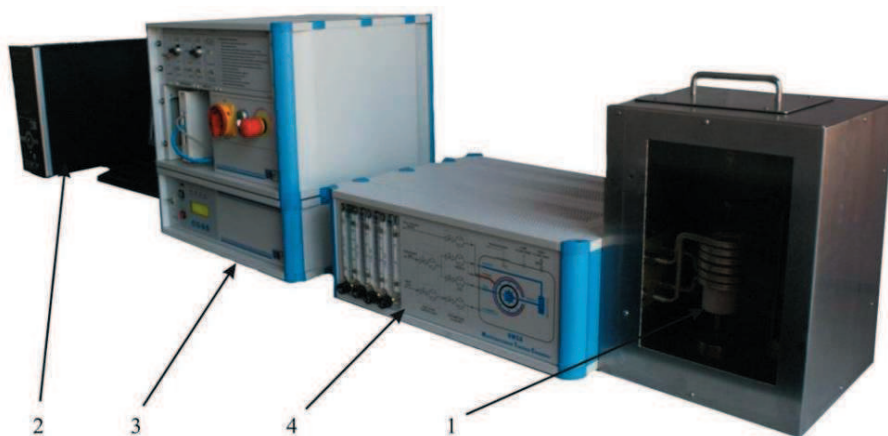
T_l – temperatura likwidus, °C,

T_o – temperatura otoczenia, °C,

T_{pr} – temperatura przegrzania (ponad T_l), °C.

3.2. Wyniki badań termiczno-derywacyjnych i strukturalnych stopów Mg-Al-Zn

Analizę termiczno-derywacyjną wykonano na przykładzie stopów Mg-Al-Zn (tab. 4.2.1) z wykorzystaniem urządzenia UMSA (ang.: *Universal Metallurgical Simulator and Analyzer*) przedstawionego na rysunku 3.2.1 [17, 176, 177]. Wykonanie analizy termicznej z wykorzystaniem urządzenia UMSA polegało na roztopieniu, wygrzaniu i chłodzeniu próbki z odpowiednią założoną szybkością chłodzenia. Próbki o kształcie i wymiarach przedstawionych na rysunku 3.2.2 nagrzano indukcyjnie do temperatury $700 \pm 1^\circ\text{C}$ przy użyciu cewki indukcyjnej



Rysunek 3.2.1. Urządzenie UMSA, 1 – zespół cewka-dysze chłodzące, 2 – komputer sterujący, 3 – układ sterujący mocą grzania, 4 – układ sterujący szybkością chłodzenia

(rys. 3.2.2, pkt 2) zasilanej z generatora indukcyjnego urządzenia (rys. 3.2.1, pkt 3) o maksymalnej mocy 5 kW. Przetapianie wykonano w szczelnie zamkniętej komorze, do której podano gaz ochronny w postaci argonu o natężeniu przepływu 2,4 l/min, w celu uniknięcia samozapłonu stopu magnezu. Aby osiągnąć odpowiednie szybkości chłodzenia materiału badanego, próbki chłodzono wykorzystując argon podawany przez dysze umieszczone w cewce (rys. 3.2.1, pkt 2). Natężenie przepływającego argonu chłodzącego próbkę regulowano z wykorzystaniem układu sterująco-pomiarowego, działającego na zasadzie pomiaru temperatury przepływającego gazu na wejściu i wyjściu zaworu. Przepływ gazu dobrano eksperymentalnie i zastosowano do całego eksperymentu.

Szybkość chłodzenia obliczono na podstawie zależności:

$$CR = \left(\frac{T_{Liq} - T_{Sol}}{t_{Sol} - t_{Liq}} \right) \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}} \right] \quad (3.2.1)$$

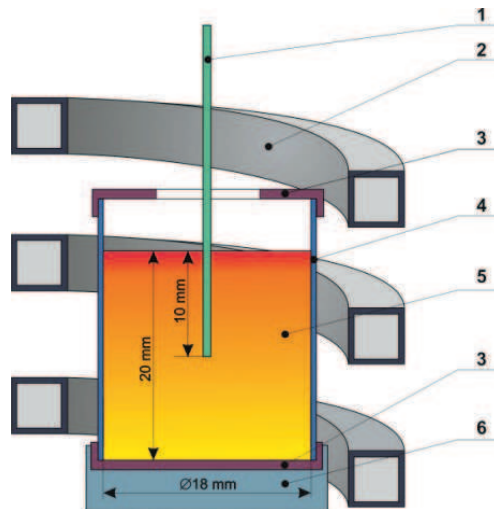
gdzie:

T_{Liq} – temperatura likwidus,

T_{Sol} – temperatura solidus,

t_{sol} – czas zarejestrowany w momencie osiągnięcia temperatury solidus,

t_{Liq} – czas zarejestrowany w momencie osiągnięcia temperatury likwidus.



Rysunek 3.2.2. Schemat układu grzewczego i chłodzącego urządzenia UMMA oraz sposób umiejscowienia termoelementu i wymiary próbek przeznaczonych do termooanalizy, 1 – termopara, 2 – cewka indukcyjna wraz z dyszami chłodzącymi, 3 – kapsle zabezpieczające, 4 – folia zabezpieczająca, 5 – próbka, 6 – izolacja próbnika

W celu uzyskania szybkości chłodzenia:

- $\approx 0,6$ °C/s – próbkę studzono bez wymuszonego chłodzenia,
- $\approx 1,2$ °C/s – przez układ chłodzący przepływał argon o natężeniu 30 l/min,
- $\approx 2,4$ °C/s – przez układ chłodzący przepływał argon o natężeniu 125 l/min.

Zależności między temperaturą i czasem przemian strukturalnych, temperaturą likwidus oraz solidus, temperaturą zarodkowania eutektyki oraz fazy zawierającej Mn i Al oraz fazy Mg₂Si dla danego stopu, ustalono wykonując trzy pełne pętle topnienia i krzepnięcia próbki. Pierwsze przetopienie zapewniało bardzo dobry kontakt termoelementu z metalem próbki, drugie i trzecie przetopienie to eksperyment właściwy gwarantujący powtarzalność wyników badań.

Na podstawie analizy ATD wyznaczono charakterystyczne punkty opisujące zjawiska cieplne zachodzące podczas krystalizacji stopu, definiujące wartości temperatury i czasu odczytane z krzywych analizy termiczno-derywacyjnej. Przykładową krzywą analizy termiczno-derywacyjnej wraz z zaznaczonymi punktami opisującymi zjawiska cieplne przedstawiono na rysunkach 3.2.3 i 3.2.4 oraz w tabelicy 3.2.1. Punkty charakterystyczne przemian zachodzących podczas krystalizacji określono, jako punkty stycznej w miejscu przecięcia krzywej z krzywą bazową. Oznaczenie przyjętych punktów przedstawiono w tabelicy 3.2.1 a skrócony sposób ich wyznaczania – w tabelicy 3.2.2 [17].

Rzutując wyznaczone punkty na krzywą stygnięcia, a następnie na oś rzędnych i odciętych wyznaczono odpowiednio temperaturę i czas tworzenia oraz wydzielania się poszczególnych faz podczas krystalizacji. Dodatkowo, na podstawie wybranych wartości charakteryzujących krzywą różniczkową, obliczono ukryte ciepło krystalizacji poszczególnych faz.

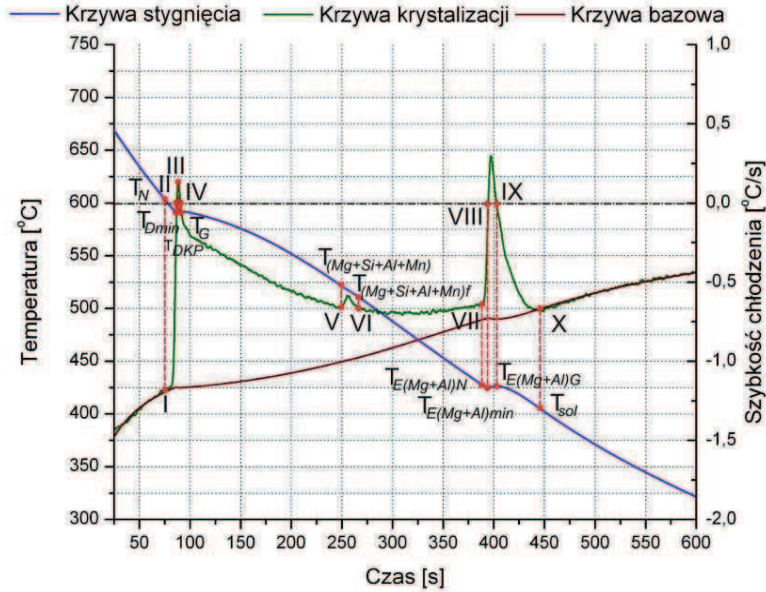
Założono, że pojemność cieplna – $c_p(t)$, krystalizacji stopu jest funkcją czasu, a więc zależna jest od udziału fazy stałej, pojemności cieplnej w stanie ciekłym c_{pLiq} oraz pojemności cieplnej w stanie stałym c_{pSol} . Pojemność cieplną stopu w czasie t obliczono na podstawie zależności:

$$c_p(t) = c_{pSol} \cdot \int_{t_N}^t f_s(t) dt + c_{pLiq} \cdot \left(1 - \int_{t_N}^t f_s(t) dt \right) \quad (3.2.2)$$

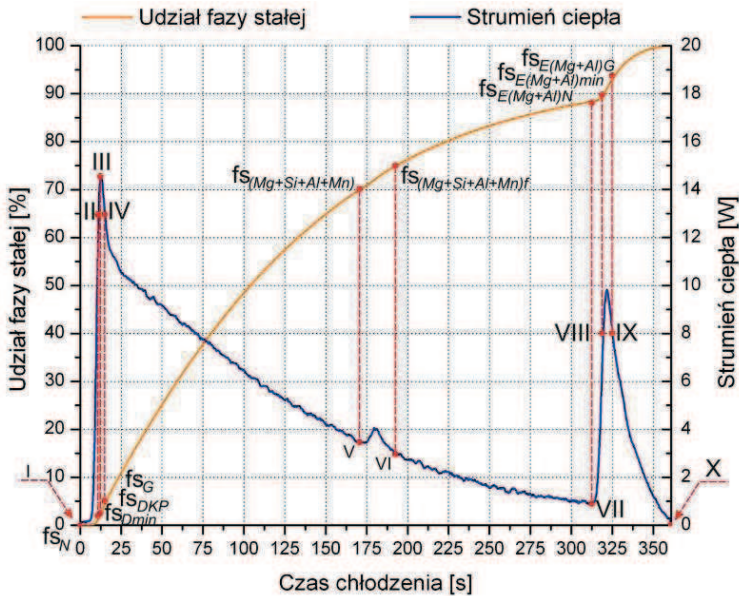
gdzie:

f_s – udział fazy stałej,

zakładając, że dla $f_s(t \leq t_N) = 0$ oraz $f_s(t \geq t_N) = 1$.



Rysunek 3.2.3. Reprezentatywna krzywa analizy termiczno-derywacyjnej z zaznaczonymi punktami charakteryzującymi krystalizację stopu MCMgAl9Zn1



Rysunek 3.2.4. Reprezentatywna krzywa przedstawiająca zmiany w czasie strumienia ciepła oraz udziału fazy stałej stopu MCMgAl9Zn1 w odniesieniu do temperatur z rysunku 3.2.3

Tablica 3.2.1. Oznaczenie temperatury i czasu wyznaczonego na podstawie wykresów analizy termiczno-derywacyjnej z rysunku 3.2.3

Oznaczenie punktu	Temperatura	Omówienie
I	T_N	zarodkowanie fazy α (temperatura likwidus)
II	T_{Dmin}	wzrost fazy α
III	T_{DKP}	koherencja fazy α
IV	T_G	ustalony wzrost fazy α
V	$T_{(Mg+Si+Al+Mn)}$	krystalizacja fazy α oraz fazy Mg_2Si oraz fazy zawierającej Al i Mn
VI	$T_{(Mg+Si+Al+Mn)f}$	koniec krystalizacji faz Mg_2Si oraz fazy zawierającej Al i Mn
VII	$T_{E(Mg+Al)N}$	zarodkowanie eutektyki $\alpha + \gamma$ (Mg+Mg ₁₇ Al ₁₂)
VIII	$T_{E(Mg+Al)min}$	wzrost eutektyki $\alpha + \gamma$ (Mg+Mg ₁₇ Al ₁₂)
IX	$T_{E(Mg+Al)G}$	ustalony wzrost eutektyki $\alpha + \gamma$ (Mg+Mg ₁₇ Al ₁₂)
X	T_{sol}	koniec krzepnięcia stopu (temperatura solidus)

Tablica 3.2.2. Skrócona metodyka wyznaczania charakterystycznych punktów z krzywej termiczno-derywacyjnej

Oznaczenie punktu	Opis	Sposób wyznaczenia na krzywej termiczno-derywacyjnej
I	początek zarodkowania fazy α	punkt przecięcia stycznej poprowadzonej do prostego odcinka krzywej krystalizacji z krzywą bazową
II	wzrost kryształów fazy α w momencie osiągnięcia wartości krytycznej	wartość pierwszej pochodnej równa zero
III	koherencja dendrytów fazy α	osiągnięcie wartości maksymalnej przez pierwszą pochodną
IV	ustalony wzrost fazy α	pierwsza pochodna ponownie osiąga wartość zero
VIII	rozrost zarodków fazy γ w momencie osiągnięcia wartości krytycznej	pierwsza pochodna osiąga wartość zero
IX	ustalony wzrost eutektyki $\alpha + \gamma$ (Mg+Mg ₁₇ Al ₁₂)	wartość pierwszej pochodnej krzywej stygnięcia osiąga po raz kolejny wartość zero
X	koniec krystalizacji stopu	krzywa krystalizacji pokrywa się z krzywą bazową

Pojemność cieplną w stanie ciekłym c_{pLiq} oraz pojemność cieplną w stanie stałym c_{pSol} obliczono na podstawie składów chemicznych przedstawionych w rozdziale 4.2 w tablicy 4.2.1 z wykorzystaniem programu Thermo-Calc Software [178].

Całkowite ciepło ukryte krystalizacji badanych stopów obliczono na podstawie zależności [135, 146, 163, 179]:

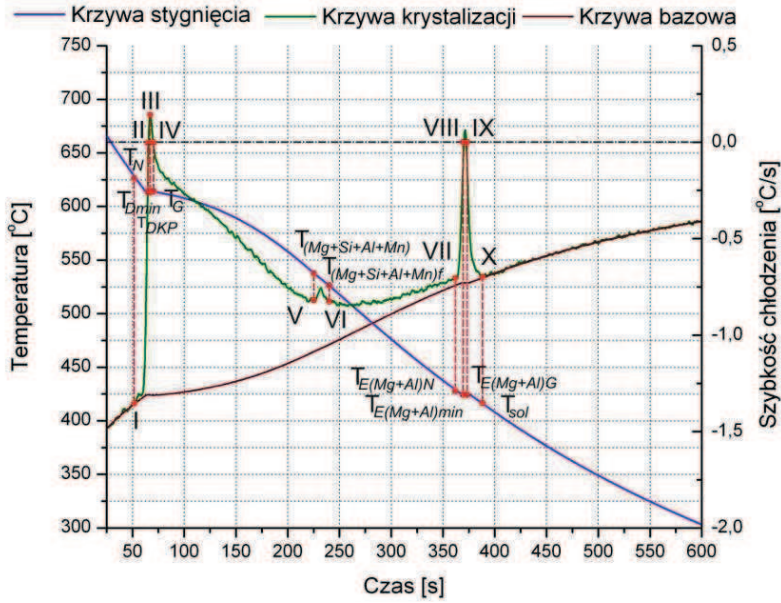
$$Q = c_p \cdot m \cdot \int_{t_N}^{t_{sol}} \left[\frac{dT}{dt} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_c \right] \quad (3.2.3)$$

gdzie:

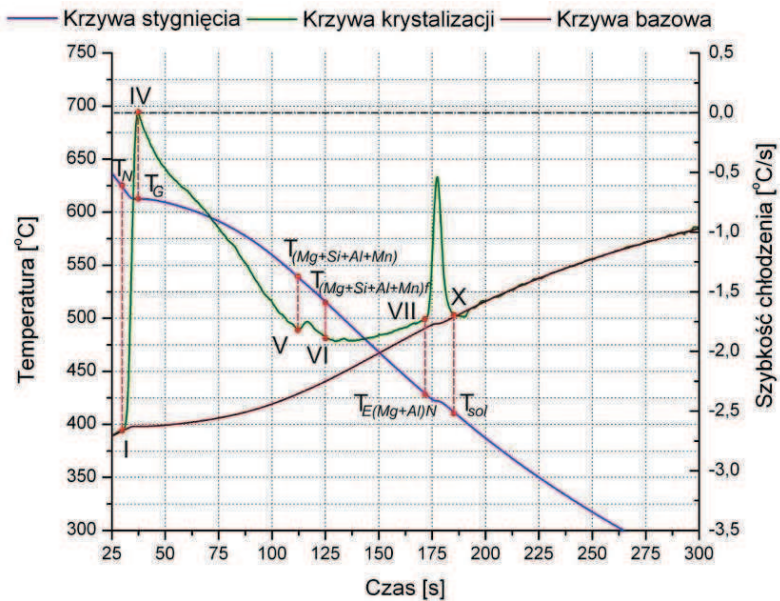
c_p – pojemność cieplna stopu,

m – masa próbki, kg.

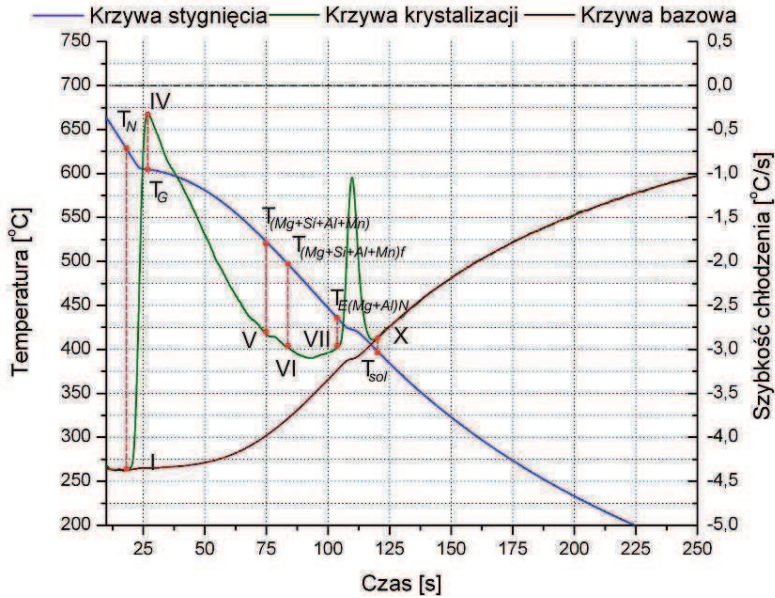
Przykładowe krzywe stygnięcia i krystalizacji stopów Mg-Al-Zn chłodzonych z różnymi szybkościami przedstawiono na rysunkach 3.2.5-3.2.7. Analizując przebieg krystalizacji stopów, w oparciu o uzyskane krzywe, stwierdzono że w temperaturze T_N rozpoczyna się proces zarodkowania fazy α . Efekt ten na krzywej krystalizacji objawia się przegięciem w punkcie I oraz chwilowym spadkiem szybkości chłodzenia. Hamowanie szybkości stygnięcia pozostałej cieczy spowodowane jest poprzez ciepło dostarczone przez zarodki fazy α , które jest mniejsze niż ciepło oddawane do otoczenia przez stygnący ciekły metal. Proces ten kończy się w punkcie II, gdzie temperatura krystalizacji osiąga wartość minimalną – T_{Dmin} , w której rozpoczyna się wzrost kryształów fazy α . W punkcie tym wartość pochodnej po raz pierwszy przyjmuje wartość zero. Chłodzony stop, w wyniku wydzielania się ciepła krystalizacji, podgrzewa pozostałą ciecz do temperatury T_{DKP} (punkt III). Dalszy wzrost kryształów powoduje podwyższenie temperatury pozostałej cieczy do maksymalnej temperatury krystalizacji fazy α – T_G (punkt IV). Dalsze ochładzanie stopu powoduje rozpoczęcie krystalizacji faz bogatych w krzem, aluminium i mangan, które wydzielają dodatkowe ciepło, co objawia się na krzywej krystalizacji wyraźnymi efektami cieplnymi określonymi jako $T_{(Mg+Si+Al+Mn)}$ i $T_{(Mg+Si+Al+Mn)f}$ (punkt V i VI). W wyniku dalszego ochładzania stopu po osiągnięciu temperatury $T_{E(Mg+Al)N}$ następuje zarodkowanie eutektyki $\alpha + \gamma$ (punkt VII). Chłodzony stop osiąga temperaturę $T_{E(Mg+Al)min}$ (punkt VIII), po czym temperatura ta podwyższa się do maksymalnej temperatury krystalizacji eutektyki $T_{E(Mg+Al)G}$ (punkt IX). Krystalizacja stopu kończy się w punkcie X, gdzie osiąga wartość T_{sol} . Z uwagi na specyfikę analizowanych wyników, tj. nieznaczne różnice w wartościach temperatury oraz w celu uchwycenia subtelnych różnic pomiarowych odczytywanych przy użyciu termopary typu K i systemu analizującego posłużono się zapisem wartości z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku.



Rysunek 3.2.5. Krzywa stygnięcia, krzywa krystalizacji oraz krzywa bazowa stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z szybkością 0,6 °C/s



Rysunek 3.2.6. Krzywa stygnięcia, krzywa krystalizacji oraz krzywa bazowa stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z szybkością 1,2 °C/s



Rysunek 3.2.7. Krzywa stygnięcia, krzywa krystalizacji oraz krzywa bazowa stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z szybkością 2,4 °C/s

Tablica 3.2.3. Charakterystyka termiczna stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z szybkością 0,6 °C/s

Temperatura, T ; udział frakcji stałej, f_s	Wartość średnia	Przedział ufności		Odchylenie standardowe	Błąd pomiarowy, %
		-95%	+95%		
$T_N, ^\circ\text{C}$	615,88	611,66	620,09	3,4	0,55
$T_{Dmin}, ^\circ\text{C}$	611,51	609,12	613,91	1,93	0,32
$f_{s2}, \%$	1,96	1,35	2,57	0,49	24,96
$T_{DKP}, ^\circ\text{C}$	611,75	609,34	614,16	1,94	0,32
$f_{s2}, \%$	3,16	2,42	3,9	0,6	18,86
$T_{G2}, ^\circ\text{C}$	611,92	609,45	614,39	1,99	0,33
$f_{s2}, \%$	5,44	4,35	6,52	0,87	16,07
$T_{(Mg+Si+Al+Mn)}, ^\circ\text{C}$	533,65	527,69	539,62	4,81	0,9
$f_{s2}, \%$	85,28	82,83	87,73	1,97	2,31
$T_{(Mg+Si+Al+Mn)I}, ^\circ\text{C}$	520,18	513,3	527,05	5,54	1,06
$f_{s2}, \%$	88,08	85,74	90,42	1,89	2,14
$T_{E(Mg+Al)N}, ^\circ\text{C}$	429,45	426,56	432,34	2,33	0,54
$f_{s2}, \%$	95,02	93,84	96,21	0,95	1
$T_{E(Mg+Al)min}, ^\circ\text{C}$	426,59	423,81	429,36	2,23	0,52
$f_{s2}, \%$	96,03	94,72	97,34	1,05	1,1
$T_{E(Mg+Al)G}, ^\circ\text{C}$	427,17	424,08	430,27	2,49	0,58
$f_{s2}, \%$	97,96	97,39	98,53	0,46	0,47
$T_{sol}, ^\circ\text{C}$	419,47	415,42	423,52	3,26	0,78

W tablicach 3.2.3-3.2.5 przedstawiono temperaturę krystalizacji poszczególnych faz oraz udział fazy stałej dla wybranych przykładów.

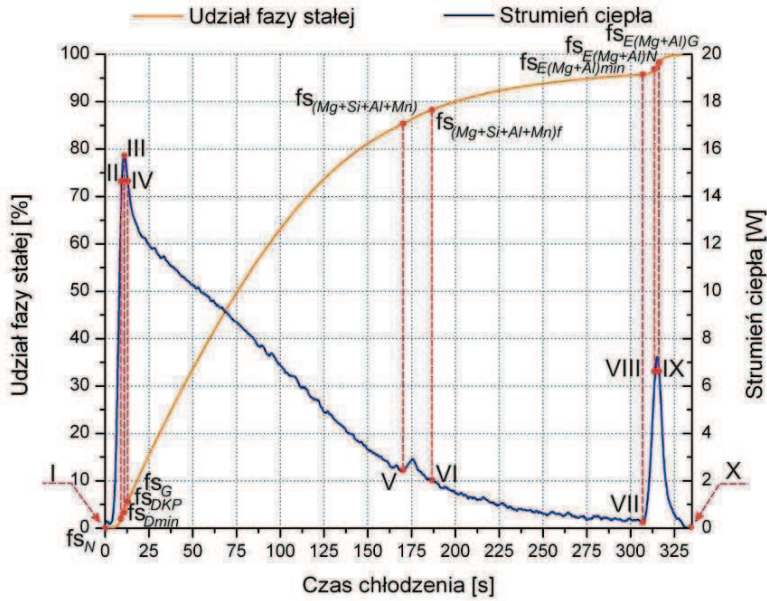
Tablica 3.2.4. Charakterystyka termiczna stopu $MCMgAl6Zn1$ chłodzonego z szybkością $1,2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$

Temperatura, T ; udział frakcji stałej, f_s	Wartość średnia	Przedział ufności		Odchylenie standardowe	Błąd pomiarowy, %
		-95%	+95%		
$T_N, ^{\circ}\text{C}$	615,74	612,07	619,4	2,95	0,48
$T_{Dmin}, ^{\circ}\text{C}$	<i>nie zarejestrowano</i>				
$f_s, \%$					
$T_{DKP}, ^{\circ}\text{C}$	<i>nie zarejestrowano</i>				
$f_s, \%$					
$T_G, ^{\circ}\text{C}$	610,33	607,28	613,38	2,46	0,4
$f_s, \%$	5,92	4,04	7,79	1,51	25,57
$T_{(Mg+Si+Al+Mn)}, ^{\circ}\text{C}$	532,77	526,21	539,32	5,28	0,99
$f_s, \%$	83,45	81,07	85,83	1,92	2,3
$T_{(Mg+Si+Al+Mn)5}, ^{\circ}\text{C}$	509,72	503,25	516,19	5,21	1,02
$f_s, \%$	88,13	85,62	90,65	2,03	2,3
$T_{E(Mg+Al)N}, ^{\circ}\text{C}$	431,69	427,91	435,46	3,04	0,7
$f_s, \%$	94,2	92,58	95,82	1,31	1,39
$T_{E(Mg+Al)min}, ^{\circ}\text{C}$	<i>nie zarejestrowano</i>				
$f_s, \%$					
$T_{E(Mg+Al)G}, ^{\circ}\text{C}$	<i>nie zarejestrowano</i>				
$f_s, \%$					
$T_{sol}, ^{\circ}\text{C}$	415,44	410,83	420,05	3,71	0,89

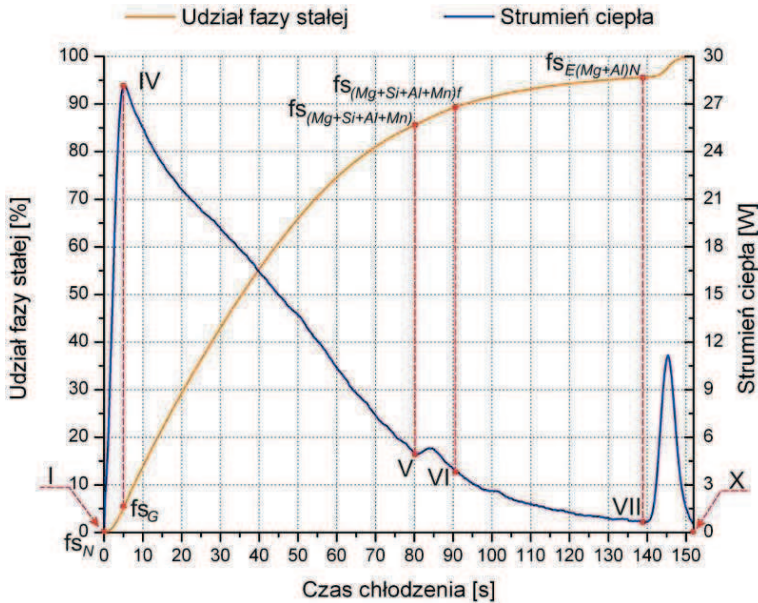
Tablica 3.2.5. Charakterystyka termiczna stopu $MCMgAl6Zn1$ chłodzonego z szybkością $2,4\text{ }^{\circ}\text{C/s}$

Temperatura, T ; udział frakcji stałej, f_s	Wartość średnia	Przedział ufności		Odchylenie standardowe	Błąd pomiarowy, %
		-95%	+95%		
$T_N, ^{\circ}\text{C}$	619,77	611,89	627,65	6,35	1,02
$T_{Dmin}, ^{\circ}\text{C}$	<i>nie zarejestrowano</i>				
$f_s, \%$					
$T_{DKP}, ^{\circ}\text{C}$	<i>nie zarejestrowano</i>				
$f_s, \%$					
$T_G, ^{\circ}\text{C}$	608,14	604,14	612,13	3,21	0,53
$f_s, \%$	8,9	8,29	9,51	0,49	5,49
$T_{(Mg+Si+Al+Mn)}, ^{\circ}\text{C}$	536,37	516,82	555,91	15,74	2,94
$f_s, \%$	81,03	72,94	89,13	6,52	8,05
$T_{(Mg+Si+Al+Mn)f_s}, ^{\circ}\text{C}$	511,99	485,48	538,5	21,35	4,17
$f_s, \%$	86,30	79,41	93,19	5,55	6,43
$T_{E(Mg+Al)N}, ^{\circ}\text{C}$	432,99	428,15	437,83	3,9	0,9
$f_s, \%$	93,85	92,83	94,87	0,82	0,87
$T_{E(Mg+Al)min}, ^{\circ}\text{C}$	<i>nie zarejestrowano</i>				
$f_s, \%$					
$T_{E(Mg+Al)G}, ^{\circ}\text{C}$	<i>nie zarejestrowano</i>				
$f_s, \%$					
$T_{sol}, ^{\circ}\text{C}$	401,66	391,02	412,29	8,57	2,13

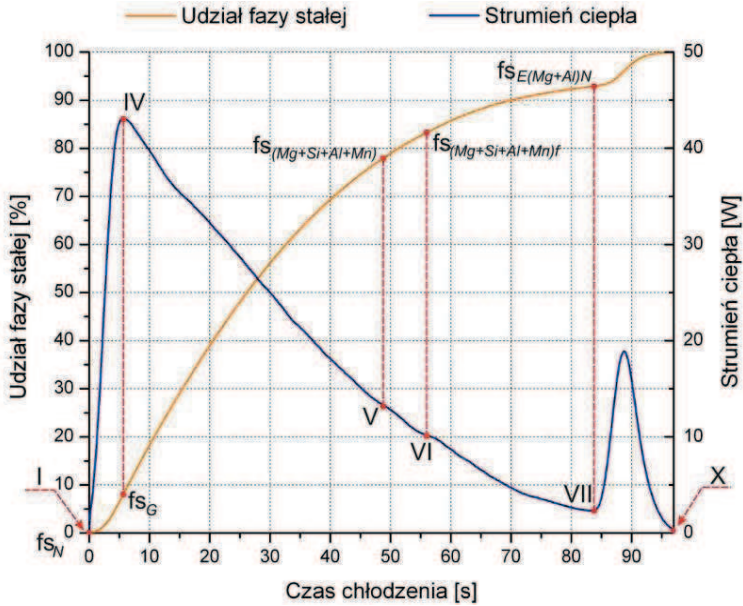
Na rysunkach 3.2.8-3.2.10 przedstawiono zmianę udziału fazy stałej oraz strumienia ciepła generowanego przez krystalizujące fazy. Informacje te wykorzystano do wyznaczenia ciepła krystalizacji wydzielanego przez poszczególne fazy (tab. 3.2.6-3.2.8).



Rysunek 3.2.8. Zmiany w czasie strumienia ciepła oraz udziale fazy stałej stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z szybkością 0,6 °C/s



Rysunek 3.2.9. Zmiany w czasie strumienia ciepła oraz udziale fazy stałej stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z szybkością 1,2 °C/s



Rysunek 3.2.10. Zmiany w czasie strumienia ciepła oraz udziale fazy stałej stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z szybkością 2,4 °C/s

Tablica 3.2.6. Ukryte ciepło krystalizacji wydzielane przez krystalizujące fazy i jego udział w ogólnym ciepłe krystalizacji stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z szybkością 0,6 °C/s

Pojemność cieplna cieczy c_{pl} J/(g·K)	Pojemność cieplna w stanie stałym c_{ps} , J/(g·K)		Masa próbki, g
1,21	1,01		8,99
Reakcja	Ukryte ciepło krystalizacji		Udział faz, %
	próbki, J	jednostkowej masy próbki, J/g	
L → α (Mg)	1258,22	139,96	86,31
L → α (Mg)+Mg ₂ Si+(Al+Mn)	143,63	15,98	9,85
L → α (Mg)+ γ (Mg + Mg ₁₇ Al ₁₂)	55,98	6,23	3,84
Suma	1457,84	162,16	100

Na rysunku 3.2.11 oraz w tablicy 3.2.9 przedstawiono wpływ szybkości chłodzenia oraz stężenia magnezu na temperaturę zarodkowania fazy $\alpha - T_N$ [17]. Jak wynika z przeprowadzonych badań, decydujące znaczenie na wielkość temperatury zarodkowania, można przypisać

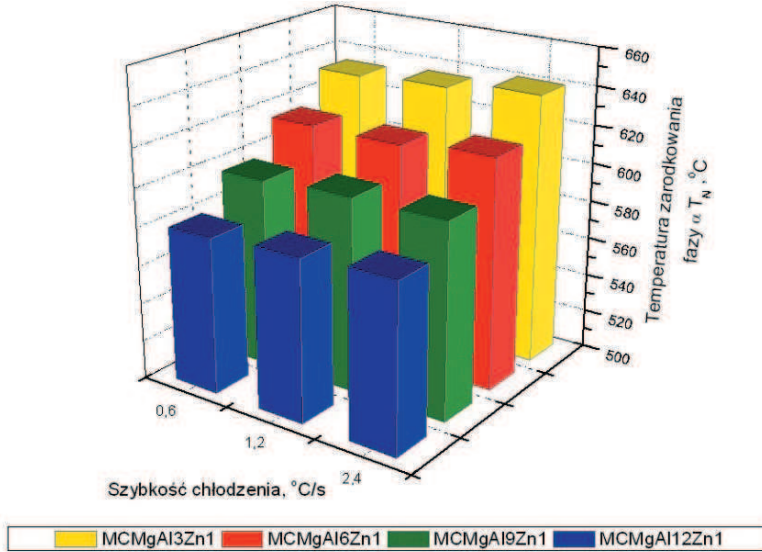
zarówno stężeniu aluminium (obniża temperaturę zarodkowania fazy α zgodnie z linią likwidus) jak i szybkości chłodzenia (powoduje wzrost temperatury zarodkowania fazy α). Przykładowo, dla stopu MCMgAl3Zn1 zwiększenie szybkości chłodzenia z 0,6 do 1,2 °C/s powoduje wzrost temperatury zarodkowania fazy α z 633,16 do 635,39°C, a dalsze zwiększenie szybkości chłodzenia do 2,4 °C/s powoduje wzrost temperatury do 640,32°C.

Tablica 3.2.7. Ukryte ciepło krystalizacji wydzielane przez krystalizujące fazy i jego udział w ogólnym cieple krystalizacji stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z szybkością 1,2 °C/s

Pojemność cieplna cieczy c_{pl} J/(g·K)	Pojemność cieplna w stanie stałym c_{ps} J/(g·K)		Masa próbki, g
1,21	1,01		8,95
Reakcja	Ukryte ciepło krystalizacji		Udział faz, %
	próbki, J	jednostkowej masy próbki, J/g	
L → α (Mg)	1255,55	140,28	86,96
L → α (Mg)+Mg ₂ Si+(Al+Mn)	131,32	14,67	9,09
L → α (Mg)+ γ (Mg + Mg ₁₇ Al ₁₂)	56,86	6,35	3,93
Suma	1443,74	161,31	100

Tablica 3.2.8. Ukryte ciepło krystalizacji wydzielane przez krystalizujące fazy i jego udział w ogólnym cieple krystalizacji stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z szybkością 2,4 °C/s

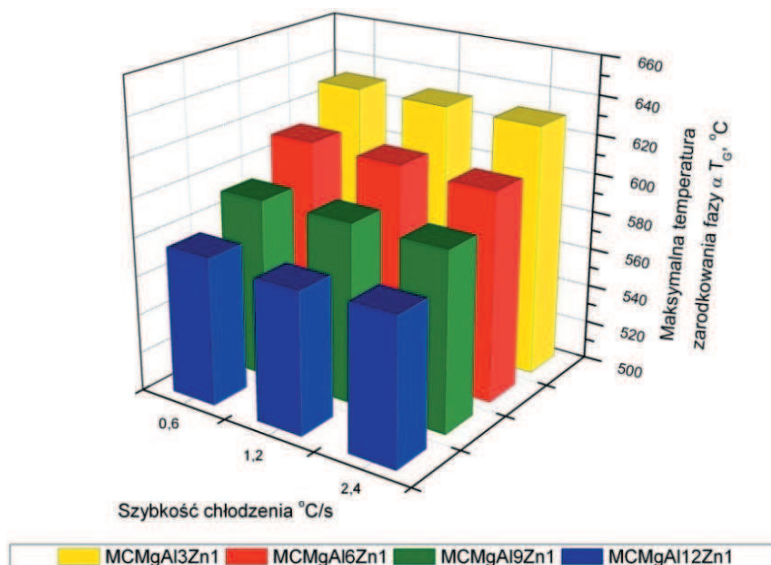
Pojemność cieplna cieczy c_{pl} J/(g·K)	Pojemność cieplna w stanie stałym c_{ps} J/(g·K)		Masa próbki, g
1,21	1,01		8,99
Reakcja	Ukryte ciepło krystalizacji		Udział faz, %
	próbki, J	jednostkowej masy próbki, J/g	
L → α (Mg)	1390	154,61	83,79
L → α (Mg)+Mg ₂ Si+(Al+Mn)	161,17	17,92	9,71
L → α (Mg)+ γ (Mg + Mg ₁₇ Al ₁₂)	107,71	11,98	6,49
Suma	1658,88	184,52	100



Rysunek 3.2.11. Wpływ szybkości chłodzenia na temperaturę zarodkowania (T_N) fazy α stopów magnezu

Tablica 3.2.9. Porównanie wartości temperatury charakteryzującej krystalizację stopów magnezu

Stop	Szybkość chłodzenia, °C/s	T_N , °C	T_G , °C	T_{sol} , °C	ΔT_N , °C
MCMgAl3Zn1	0,6	633,16	630,85	508,96	2,31
	1,2	635,39	630,42	502,03	4,97
	2,4	640,32	629,71	492,28	10,61
MCMgAl6Zn1	0,6	615,88	611,92	419,47	3,96
	1,2	615,74	610,33	415,44	5,4
	2,4	619,77	608,14	401,66	9,72
MCMgAl9Zn1	0,6	597,97	592,91	413,01	2,39
	1,2	600,74	592,79	412,19	4,81
	2,4	600,89	592,01	404,11	8,88
MCMgAl12Zn1	0,6	580,76	576,03	420,86	2,86
	1,2	583,51	572,87	416,11	9,37
	2,4	586,2	575,09	417,04	14,32



Rysunek 3.2.12. Wpływ szybkości chłodzenia na maksymalną temperaturę krystalizacji (T_G) fazy α stopów magnezu

Na podstawie obliczeń wartości uzyskanych w wyniku analizy termiczno-derywacyjnej wyznaczono stopień przechłodzenia cieczy podczas krystalizacji roztworu stałego α . Stwierdzono, że wartość przechłodzenia cieczy głównie jest uzależniona od zastosowanej w eksperymencie szybkości chłodzenia. Wartość przechłodzenia cieczy krystalizującej fazy α wyznaczono na podstawie równania:

$$\Delta T_{DN} = T_N - T_{Dmin} \quad (3.2.3)$$

gdzie:

T_N – temperatura zarodkowania,

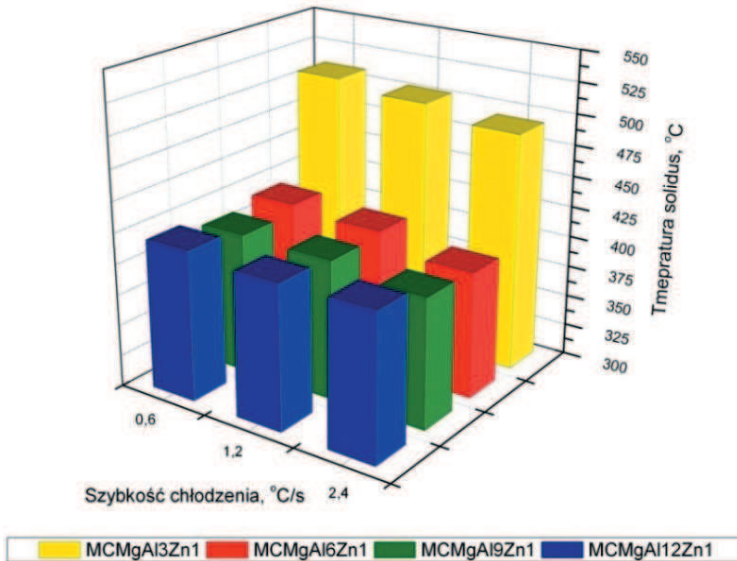
T_{Dmin} – temperatura wzrostu fazy α .

Na rysunku 3.2.12 oraz w tabelicy 3.2.9 przedstawiono wpływ stężenia masowego magnezu oraz szybkości chłodzenia na wartość maksymalnej temperatury T_G krystalizacji fazy α [17]. W wyniku wykonanych badań, stwierdzono iż zmiana szybkości chłodzenia nie wpływa na zmianę maksymalnej temperatury krystalizacji fazy α . Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że wartość temperatury T_G obniża się wraz ze zwiększeniem stężenia aluminium. Przykładowo dla stopów chłodzonych z szybkością 0,6 °C/s, wzrost stężenia aluminium z 3 do 6% powoduje obniżenie maksymalnej temperatury krystalizacji fazy α z 630,85 do 611,92°C,

a dalszy wzrost stężenia aluminium do 9% powoduje obniżenie wartości temperatury do 592,91°C. Najniższą wartość maksymalnej temperatury krystalizacji fazy α , wynoszącą 576,03°C, stwierdzono dla stopu zawierającego 12% aluminium.

Wpływ stężenia masowego aluminium oraz szybkości chłodzenia na wartość temperatury solidus T_{sol} przedstawiono na rysunku 3.2.13 oraz w tabelicy 3.2.9 [17]. Jak wynika z wykonanych analiz, zarówno wzrost stężenia masowego aluminium oraz szybkości chłodzenia powodują obniżenie wartości temperatury T_{sol} . Przykładowo dla stopu MCMgAl6Zn1 zwiększenie szybkości chłodzenia z 0,6 do 1,2°C/s powoduje obniżenie temperatury solidus z 419,47°C do 415,44°C, a dalsze zwiększenie szybkości chłodzenia do 2,4 °C/s powoduje obniżenie temperatury T_{sol} do 401,66°C.

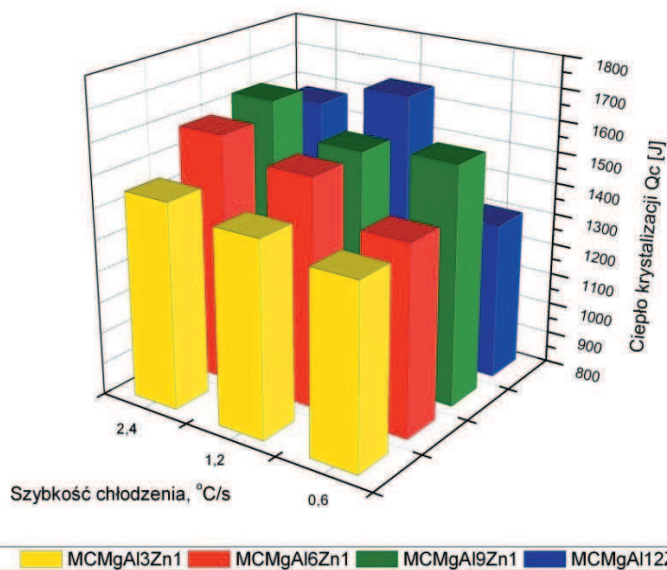
Na rysunku 3.2.14 oraz w tabelicy 3.2.10 przedstawiono wpływ szybkości chłodzenia oraz wpływ stężenia masowego aluminium na wartość ciepła wydzielanego podczas krystalizacji stopu [17]. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, iż największy wpływ na wzrost wartości ciepła (Q_c) generowanego podczas krystalizacji stopu, ma zmienne stężenie aluminium. Zwiększenie stężenia aluminium w badanych stopach powoduje wzrost wartości ciepła Q_c . W przypadku podwyższenia szybkości chłodzenia stwierdzono niewielki wzrost generowanego ciepła krystalizacji, za wyjątkiem stopu MCMgAl3Zn1.



Rysunek 3.2.13. Wpływ szybkości chłodzenia na temperaturę solidus (T_{sol}) stopów magnezu

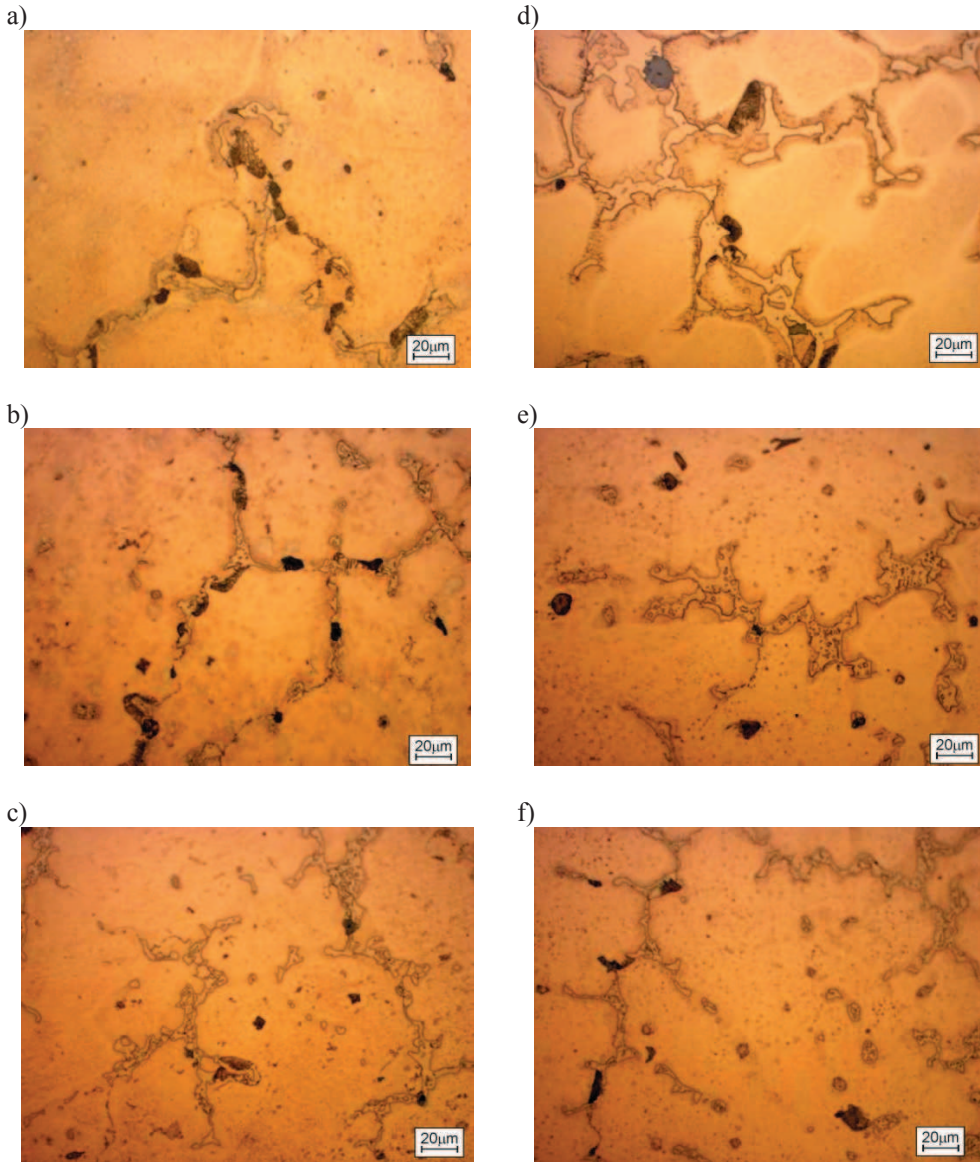
Tablica 3.2.10. Porównanie wartości ciepła generowanego podczas krystalizacji stopów magnezu

Stop	Szybkość chłodzenia, °C/s	Q_c J
MCMgAl3Zn1	0,6	1380,27
	1,2	1421,49
	2,4	1457,64
MCMgAl6Zn1	0,6	1404,53
	1,2	1529,03
	2,4	1592,57
MCMgAl9Zn1	0,6	1562,39
	1,2	1537,68
	2,4	1638,6
MCMgAl12Zn1	0,6	1300,27
	1,2	1650,67
	2,4	1573,44



Rysunek 3.2.14. Wpływ szybkości chłodzenia na wartość ciepła krystalizacji (Q_c) stopów magnezu

Wyniki badań metalograficznych wykonanych na mikroskopie świetlnym przedstawiono na rysunku 3.2.15.



Rysunek 3.2.15. Struktura stopów magnezu $MCMgAl_6Zn_1$ chłodzonych z szybkościami: a) 0,6; b) 1,2; c) $2,4\text{ }^\circ\text{C/s}$ oraz $MCMgAl_9Zn_1$ chłodzonych z szybkościami: d) 0,6; e) 1,2; f) $2,4\text{ }^\circ\text{C/s}$

Analizowane stopy MCMgAl3Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl12Zn1 charakteryzują się strukturą roztworu stałego α z wydzieleniami fazy γ -Mg₁₇Al₁₂ na granicach ziarn oraz obszarami mieszaniny płytkowej $\alpha+\gamma$. Obserwuje się ponadto strefy tzw. eutektyki anormalnej (pseudoeutektyki), wydzielenia faz zawierających Al i Mn oraz fazy Mg₂Si, których udział uzależniony jest od stężenia masowego Al i rośnie wraz z jego wzrostem. Kształt poszczególnych wydzieleni zmienia się wraz ze zmianą szybkości chłodzenia.

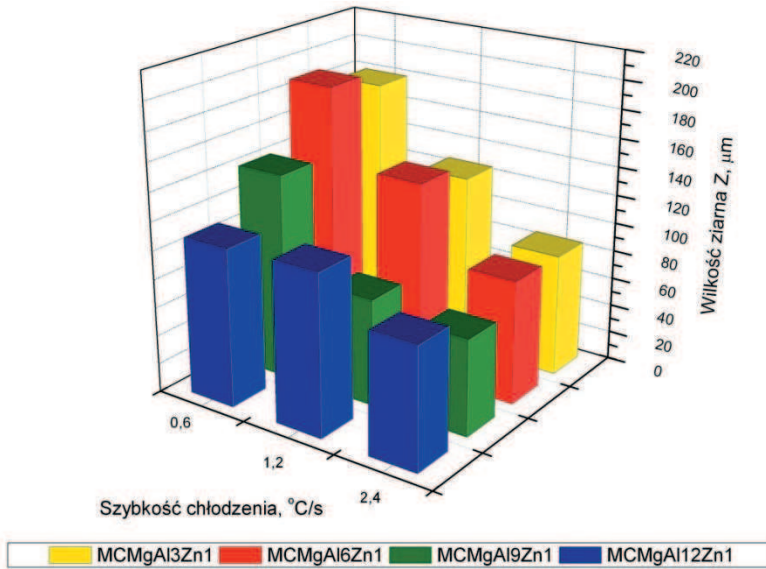
W tabelicy 3.2.11 oraz na rysunku 3.2.16 przedstawiono wpływ szybkości chłodzenia oraz stężenia masowego aluminium na wielkość ziarna.

Tablica 3.2.11. Wielkość ziarna badanych stopów MCMgAl3Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl12Zn1 chłodzonych z założonymi w eksperymencie szybkościami

Stop	Szybkość chłodzenia, °C/s	Wielkość ziarna Z, μm	Przedział ufności		Odchylenie standardowe	Błąd pomiarowy, %
			-95%	+95%		
MCMgAl3Zn1	0,6	179,26	154,38	204,14	20,04	11,18
	1,2	125,48	115,20	135,75	8,28	6,6
	2,4	85,4	77,11	93,68	6,67	7,82
MCMgAl6Zn1	0,6	190,3	177,87	202,74	10,01	5,26
	1,2	137,05	123,54	150,56	10,88	7,94
	2,4	86,28	80,27	92,29	4,84	5,61
MCMgAl9Zn1	0,6	143,53	114,83	172,24	23,12	16,11
	1,2	74,46	59,24	89,69	12,26	16,47
	2,4	66,73	52,8	80,66	11,22	16,82
MCMgAl12Zn1	0,6	110,39	83,01	137,76	22,05	19,97
	1,2	112,26	109,59	114,94	2,15	1,92
	2,4	84,58	74,73	94,44	7,94	9,39

Wykonane badania wykazały, iż wraz ze zwiększeniem szybkości chłodzenia maleje wielkość ziarna dla każdego z analizowanych stopów. W wyniku wykonanych badań stwierdzono, że największym ziarnem (190,3 μm) charakteryzuje się stop MCMgAl6Zn1 (tab. 3.2.11).

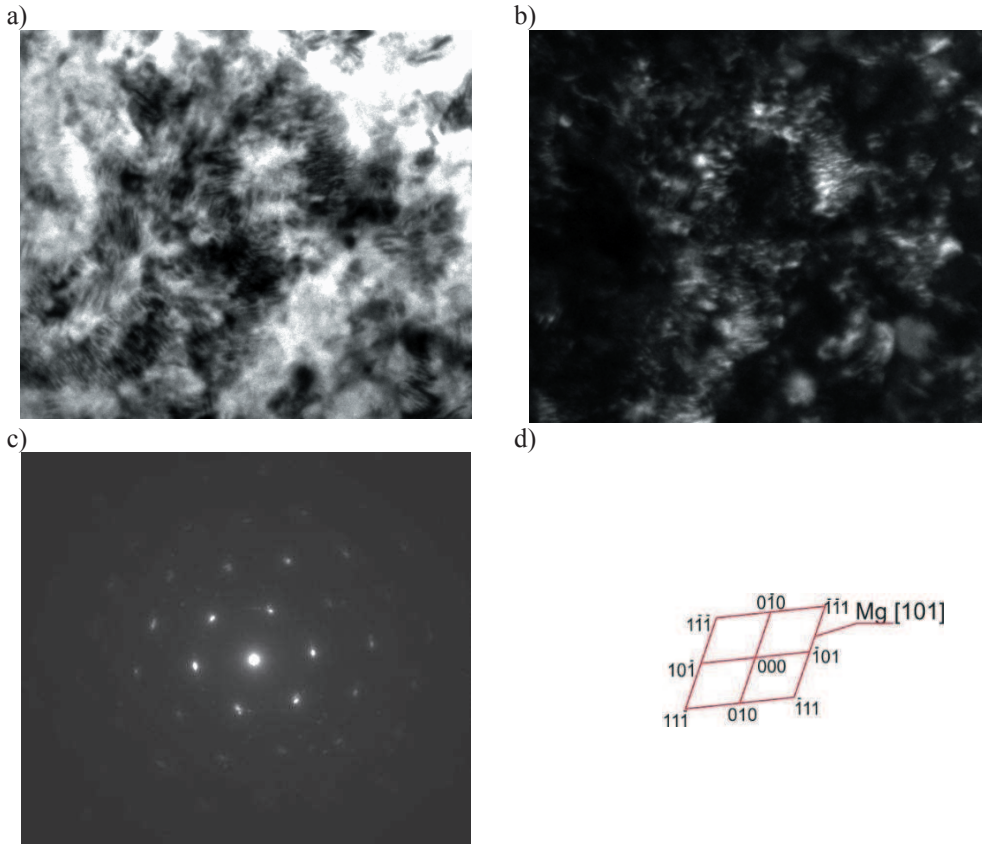
Zmiana szybkości chłodzenia z 0,6 do 2,4°C/s powoduje dwukrotne zmniejszenie wielkości ziarna. Podobną zależność stwierdzono dla pozostałych analizowanych stopów użytych w eksperymencie. Zwiększenie stężenia masowego aluminium powoduje nieznaczne zmniejszenie wielkości ziarna (rys. 3.2.16).



Rysunek 3.2.16. Wpływ szybkości chłodzenia na wielkość ziarna badanych stopów magnezu

W wyniku badań cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (rys. 3.2.17 i 3.2.18) stwierdzono, że strukturę odlewniczych stopów magnezu MCMgAl3Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl9Zn1 oraz MCMgAl12Zn1 chłodzonych z zastosowanymi w eksperymencie szybkościami chłodzenia, stanowi roztwór stały α -Mg z wydzieleniami fazy γ -Mg₁₇Al₁₂. Wydzielenia fazy γ wchodzą głównie w skład eutektyki oraz występują w postaci dużych cząstek umiejscowionych głównie na granicach ziarn.

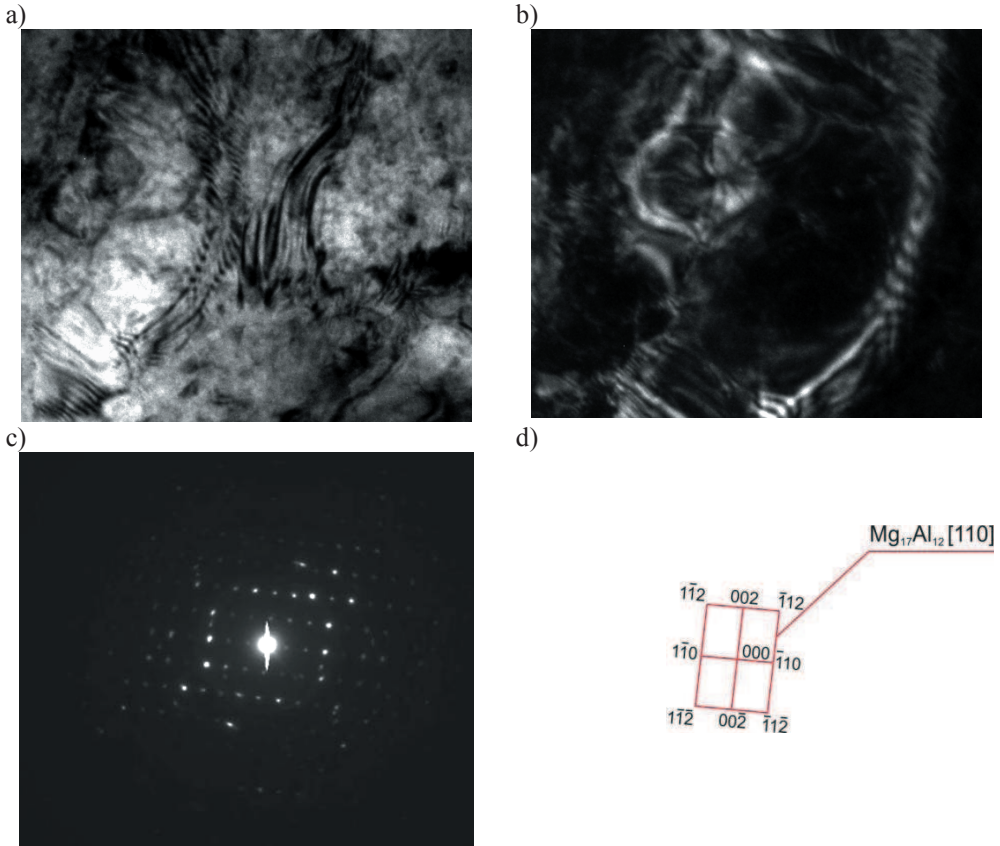
W wyniku wykonanych badań rozkładu powierzchniowego pierwiastków i rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej, wykonanych przy pomocy spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS, potwierdzono obecność głównych dodatków stopowych Al, Zn, Mn oraz Si wchodzących w skład odlewniczych stopów Mg-Al-Zn. Ponadto otrzymano informacje o masowym i atomowym stężeniu poszczególnych pierwiastków w badanych mikroobszarach.



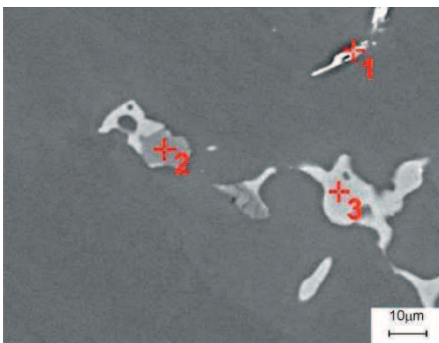
Rysunek 3.2.17. Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu magnezu $MCMgAl_6Zn_1$ chłodzonego z szybkością $0,6\text{ }^\circ\text{C/s}$: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym, c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)

Obserwacje struktury wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz badania rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej i jakościowej potwierdzają obecność w badanych stopach eutektyki $\alpha+\gamma$, wydzieleni fazy Mg_2Si o kanciastych kształtach jak również wydzieleni faz zawierających Al i Mn o nieregularnych kształtach, występujących w przeważającej mierze w postaci iglastej (rys. 3.2.19 i 3.2.20).

Analiza chemiczna rozkładu powierzchniowego pierwiastków (rys. 3.2.19) oraz mikroanaliza ilościowa wykonana na zglądach poprzecznych odlewniczych stopów magnezu za pomocą systemu EDS (tab. 3.2.12) potwierdza w badanych mikroobszarach zwiększone stężenie magnezu, krzemu, a także aluminium i manganu, co świadczy o występowaniu w strukturze stopów wydzieleni zawierających Mg i Si, a także faz o dużym stężeniu Al i Mn.



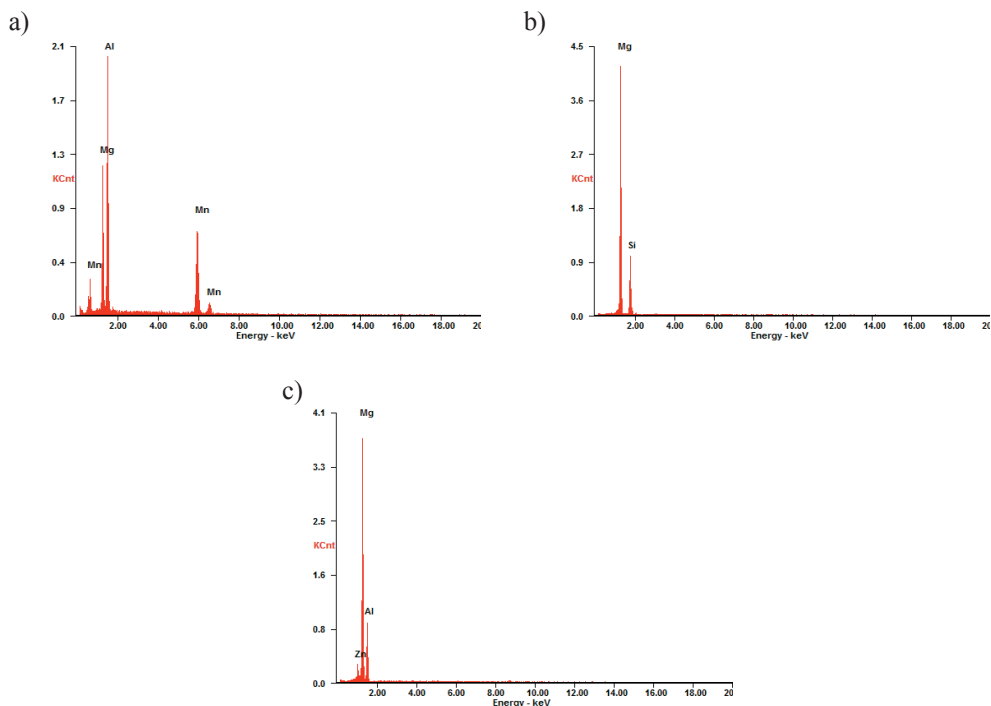
Rysunek 3.2.18. Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu magnezu $MCMgAl_6Zn_1$ chłodzonego z szybkością $0,6\text{ }^\circ\text{C/s}$: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym, c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)



Rysunek 3.2.19. Struktura odlewniczego stopu $MCMgAl_6Zn_1$ chłodzonego z szybkością $0,6\text{ }^\circ\text{C/s}$

Tablica 3.2.12. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego odlewniczego stopu $MCMgAl_6Zn_1$ chłodzonego z szybkością $0,6\text{ }^\circ\text{C/s}$

Analiza	Pierwiastek	Stężenie pierwiastków w stopie, %	
		masowe	atomowe
1	Mg	21,71	28,93
	Al	40,74	48,92
	Mn	37,55	22,15
2	Mg	65,18	68,38
	Si	34,82	31,62
3	Zn	6,50	2,61
	Mg	60,17	64,97
	Al	33,33	32,42



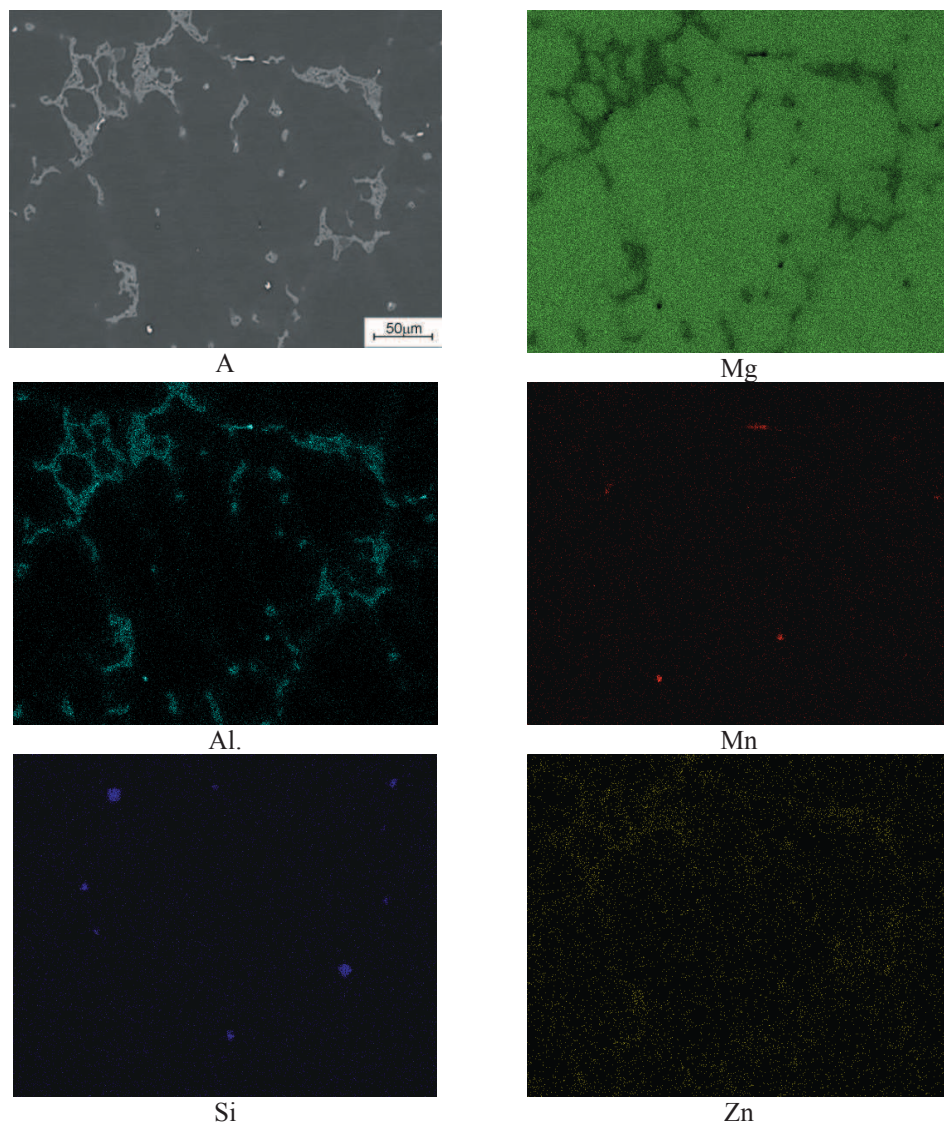
Rysunek 3.2.20. Wykresy natężenia w funkcji energii promieniowania rentgenowskiego stopu $MCMgAl6Zn1$ chłodzonego z szybkością $0,6\text{ }^{\circ}\text{C/s}$: a) analiza 1, b) analiza 2, c) analiza 3, z miejsc podanych na rysunku 3.2.19

Na rysunku 3.2.22 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie stopu $MCMgAl6Zn1$ stopów chłodzonego z założonymi w eksperymencie szybkościami chłodzenia. Przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej stwierdzono, że w badanych stopach występuje faza $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ oraz faza $\alpha\text{-Mg}$ stanowiąca osnowę stopów. Rentgenowska analiza fazowa jakościowa nie potwierdziła występowania faz typu Mg_2Si oraz faz zawierających Al i Mn, co może świadczyć, że udział tych wydzielań jest poniżej minimum wykrywalności właściwej dla metody rentgenowskiej.

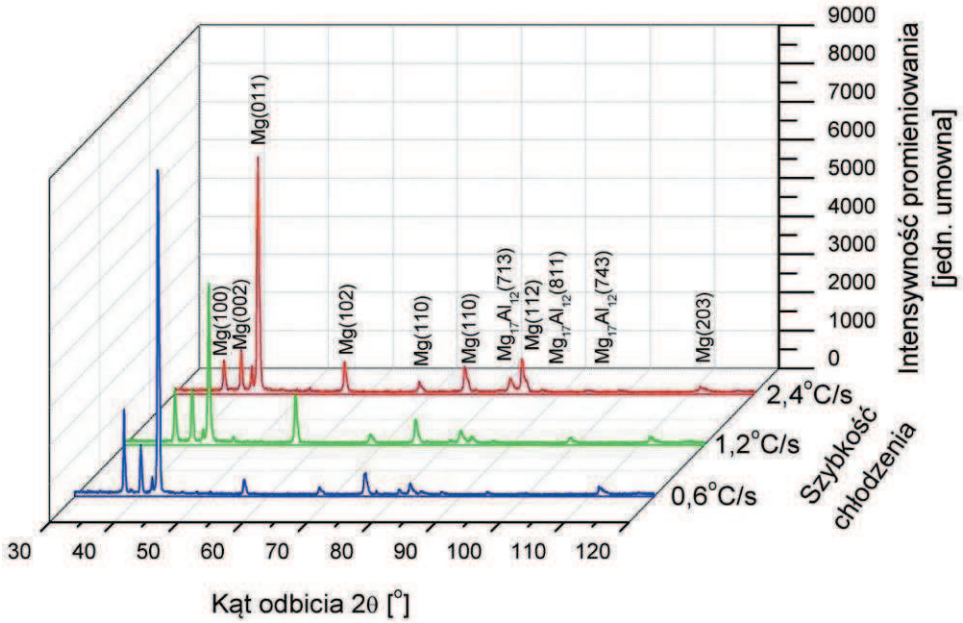
Zarówno wyniki badań składu fazowego jak i chemicznego odlewniczych stopów Mg-Al-Zn potwierdzają, że szybkości chłodzenia, nie wpływa na skład fazowy badanych stopów.

Rysunek 3.2.23 przedstawia wpływ stężenia masowego aluminium oraz szybkości chłodzenia na twardość badanych stopów. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono liniowy wzrost twardości wraz ze wzrostem stężenia aluminium, a także dla stopów $MCMgAl6Zn1$, $MCMgAl9Zn1$ oraz $MCMgAl12Zn1$ wraz ze zwiększeniem szybkości

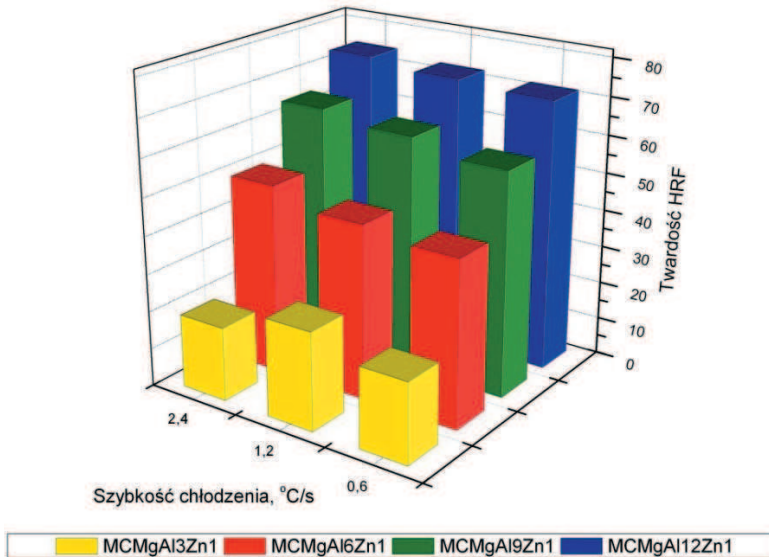
chłodzenia. Dla stopu MCMgAl₃Zn₁ stwierdzono wzrost twardości do 26 HRF przy szybkości chłodzenia 1,2 °C/s. Zwiększenie szybkości chłodzenia do 2,4 °C/s powoduje obniżenie twardości do 19,6 HRF. Największą twardość 74,2 HRF uzyskano dla stopu MCMgAl₁₂Zn₁ chłodzonego z szybkością 2,4 °C/s.



Rysunek 3.2.21. Struktura odlewniczego stopu MCMgAl₆Zn₁ chłodzonego z szybkością 1,2 °C/s, obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wstecznie rozproszonych (A) oraz mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków

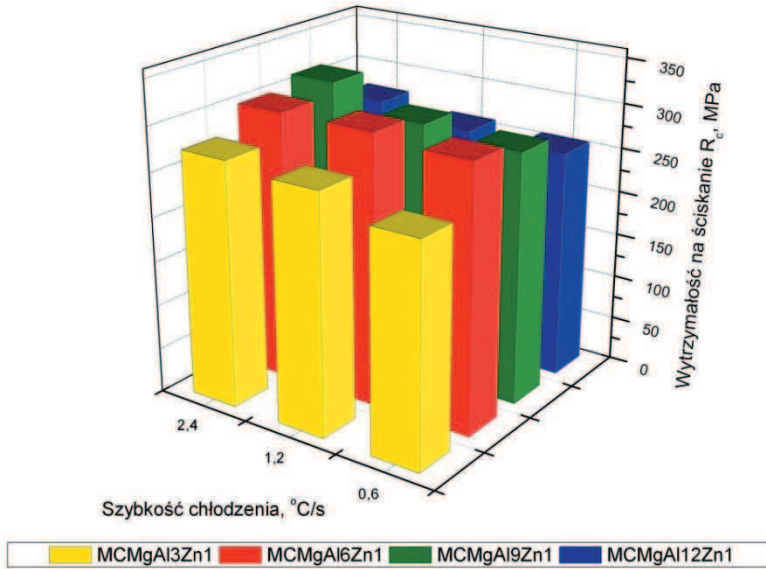


Rysunek 3.2.22. Dyfraktogram rentgenowski odlewniczego stopu MCMgAl6Zn1 chłodzonego z założonymi w eksperymencie szybkościami

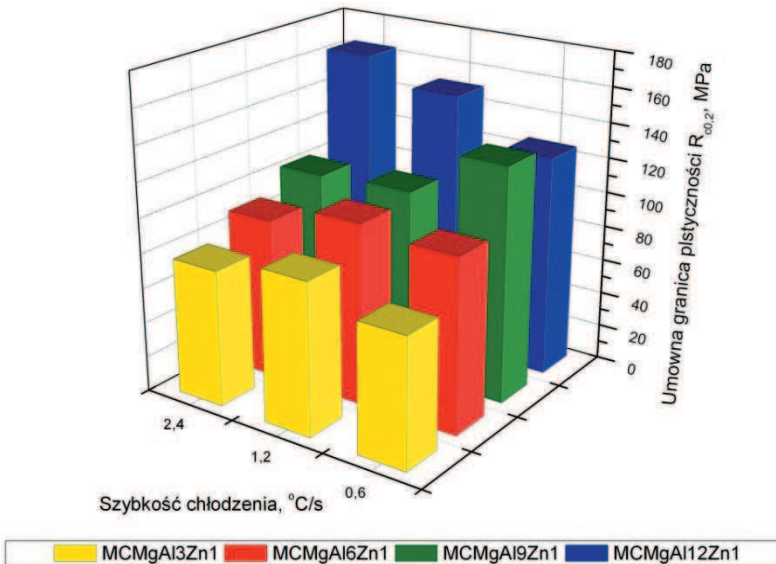


Rysunek 3.2.23. Wpływ szybkości chłodzenia na twardość odlewniczych stopów magnezu

Na rysunku 3.2.24 przedstawiono wpływ stężenia masowego aluminium oraz szybkości chłodzenia na wartość wytrzymałości na ściskanie.



Rysunek 3.2.24. Wpływ szybkości chłodzenia na wytrzymałość na ściskanie R_c stopów



Rysunek 3.2.25. Wpływ szybkości chłodzenia na umowną granicę plastyczności przy ściskaniu $R_{c0.2}$ stopów magnezu

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że największą wartością wytrzymałości na ściskanie 296,7 MPa charakteryzuje się stop MCMgAl6Zn1, a najmniejszą 245,9 MPa, stop MCMgAl3Zn1 (stopy chłodzone z szybkością 0,6 °C/s). Zmiana szybkości chłodzenia analizowanych stopów powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie. Największy przyrost wartości R_c wraz ze zwiększaniem szybkości chłodzenia stwierdzono dla stopów MCMgAl3Zn1 oraz MCMgAl9Zn1. Zwiększenie szybkości chłodzenia do maksymalnej powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie dla stopów MCMgAl3Zn1, MCMgAl9Zn1 do wartości odpowiednio 275,8 i 316 MPa oraz dla materiałów MCMgAl6Zn1, MCMgAl12Zn1 średnio o 10-15 MPa.

Wpływ stężenia aluminium oraz szybkości chłodzenia na umowną granicę plastyczności przy ścisaniu przedstawiono na rysunku 3.2.25. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że największy wpływ na umowną granicę plastyczności ma stężenie masowe aluminium. Wraz ze wzrostem stężenia aluminium w analizowanych stopach, wzrasta wartość umownej granicy plastyczności. Najmniejszą wartość granicy plastyczności wynoszącą 73,9 MPa charakteryzuje się stop MCMgAl3Zn1, a największą 133,8 MPa stop MCMgAl9Zn1. Dla stopu MCMgAl12Zn1 zmiana szybkości chłodzenia z 0,6 °C/s do 2,4 °C/s powoduje wzrost wartości umownej granicy plastyczności z 125,9 do 164 MPa. Odwrotna sytuacja jest w przypadku stopu MCMgAl9Zn1. Wraz ze zwiększeniem szybkości chłodzenia maleje wartość umownej granicy plastyczności z 133,8 do 104,9 MPa. Dla stopów MCMgAl3Zn1 oraz MCMgAl6Zn1 zmiana szybkości chłodzenia nie powoduje zmian umownej granicy plastyczności.