https://doi.org/10.62753/ctp.2003.08.8.8

Katarzyna N. Braszczyńska[1], Andrzej Zyska[2], Janusz Braszczyński[3]
Politechnika Częstochowska, Katedra Odlewnictwa, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

OCENA PRZYDATNOŚCI OSNOWY Z RÓŻNYCH STOPÓW MAGNEZU W KOMPOZYCIE UMACNIANYM CZĄSTKAMI SiC

Kompozyty na osnowie stopów magnezu są przedmiotem dużego zainteresowania z powodu głównie małej gęstości oraz podwyższonych modułów sztywności, wytrzymałości oraz odporności na zużycie cierne. Czynniki wpływające na strukturę i własności kompozytów magnezowych przedstawiono schematycznie na rysunku 1.

Dokonano analizy mikrostruktur kompozytów wytworzonych na osnowie różnych stopów magnezu umacnianych cząstkami węglika krzemu. Na osnowę kompozytów użyto czystego magnezu oraz stopów zawierających: (i) 9% Al (0,8% Mn), (ii) 6% Zn (1% Zr) i (iii) 3% pierwiastków ziem rzadkich (RE). Próbki kompozytowe zawierające około 20% wag. heksagonalnych cząstek SiC typu 6H i maksymalnych wymiarach 32 μm otrzymano metodą odlewania grawitacyjnego mechanicznie mieszanej suspensji. Wszystkie kompozyty charakteryzowały się dobrą zwilżalnością cząstek SiC przez ciekłą osnowę oraz równomiernym rozmieszczeniem fazy umacniającej w osnowie (rys. 2). Ujawniono obecność w osnowie kompozytów międzymetalicznej fazy Mg_2Si jako składnika eutektyki $Mg+Mg_2Si$ (rys. 3). Składnik ten powstaje jako produkt reakcji pomiędzy magnezem a filmem SiO_2 pokrywającym cząstki SiC z procesu ich naturalnego utleniania.

Badania przy zastosowaniu elektronowej mikroskopii transmisyjnej wykazały, że granice rozdziału SiCp/Mg były czyste, pozbawione wydzieleń (rys. 4). Kompozyty wytworzone na osnowie stopów Mg-9%Al (oraz około 0,8% Mn) i Mg-6%Zn (około 1% Zr) charakteryzowały się również takim samym typem powierzchni rozdziału między komponentami (rys. 5). Nie zostały również wykryte żadne reakcje pomiędzy komponentami w tych materiałach.

W przypadku kompozytów otrzymanych na osnowie stopu Mg-3%RE obserwowano natomiast utworzenie grubych warstw reakcyjnych na granicy pomiędzy cząstkami SiC a osnową (rys. 6). Analizy TEM pozwoliły określić obecność wydzieleń RE_3Si_2 na granicy rozdziału pomiędzy komponentami, jak również w osnowie o charakterystycznej iglastej morfologii (rys. 7). Całość pierwiastków ziem rzadkich uległa reakcji z cząstkami SiC, tworząc wydzielenia RE_3Si_2 i powodując destrukcję fazy umacniającej. Wpływ poszczególnych pierwiastków stopowych na rodzaj połączenia komponentów przedstawiono schematycznie na rysunku 8.

Słowa kluczowe: kompozyty magnezowe, cząstki SiC, pierwiastki stopowe, mikrostruktura

SELECTION OF THE MATRIX COMPOSITION IN DESIGNING COMPOSITES ON THE MAGNESIUM MATRIX ALLOYS REINFORCED WITH SiC PARTICLES

Magnesium matrix composites have attracted considerable interest mainly due to their low density and increased specific modulus, stiffness, strength and wear resistance. Factors affecting the structure and properties of magnesium matrix composites reinforced with ceramic particles are schematically presented in Figure 1.

In this work microstructural analyses of composites produced on the base of different magnesium alloys reinforced with silicon carbide particles are presented. Pure magnesium and magnesium alloys containing: (i) 9 wt.% Al (0.8 wt.% Mn), (ii) 6 wt.% Zn (and 1 wt.% Zr) and (iii) 3 wt.% rare earth elements (RE) were used as the matrix. Composite samples containing about 20 wt.% of hexagonal SiC particles of the 6H type and the maximum diameter 32 μm were obtained by gravity casting of the mechanically mixed suspension. All composites were characterised by a very good wetability of SiC particles by molten magnesium and a uniform distribution of the reinforcing phase within the matrix (Fig. 2). The presence of the Mg_2Si intermetallic phase as a component of the $Mg+Mg_2Si$ divorced eutectic was determined in the composite matrix (Fig. 2). This compound forms as a product of the reaction between the magnesium and the SiO_2 film covering the SiC particles from natural process of the oxidising them.

The transmission electron microscopy investigations showed that the SiCp/Mg interfaces had an adhesive character of the joint and were free of precipitates and strongly connected (Fig. 3). Composites prepared on the base of the Mg-9 wt.% Al (and also about 0.8 wt.% Mn) and Mg-6 wt.% Zn (about 1 wt.% Zr) were also characterised by the same type of the interfaces between components (Fig. 5). Any reactions between components in these materials were determined.

In the case of composites obtained on the base of Mg-3 wt.% RE the formation of wide reaction layers at the interfaces between the SiC particles and matrix alloy was observed (Fig. 6). TEM analyses allowed the determination of the presence of RE_3Si_2 precipitates at the interfaces between components and also in the matrix with characteristic needle-like morphology (Fig. 7). All the rare earth elements reacted with SiC particles to created the RE_3Si_2 precipitates and caused the destruction of the reinforcing phase. Influence of the particular alloying elements on the type of the component interfaces in magnesium matrix composites is presented schematically in Figure 8.

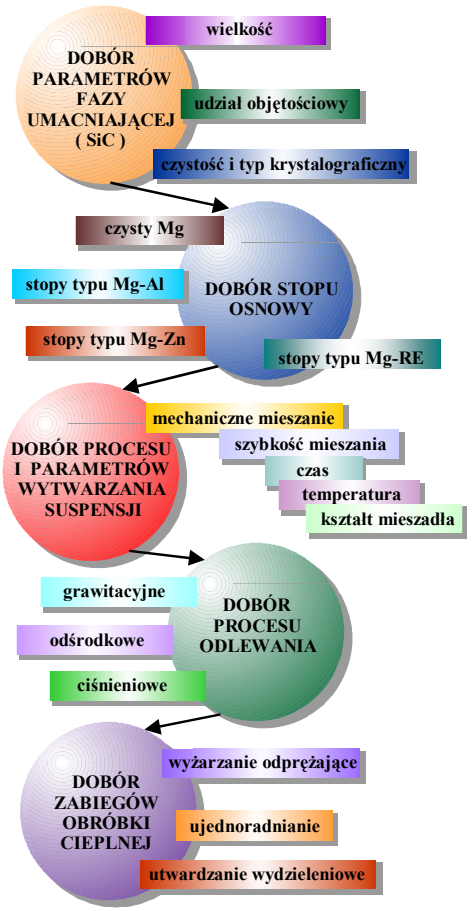
Key words: magnesium matrix composites, SiC particles, alloying elements, microstructure

[1,2] dr inż., [3] prof. dr hab. inż.

WPROWADZENIE

Odlewane kompozyty na osnowie stopów magnezu umacniane cząstkami węglika krzemu stanowią nową grupę materiałów charakteryzujących się pożądanym zespołem własności [1-9]. Zastosowanie magnezu na osnowę kompozytów pozwala na uzyskanie małego ciężaru elementu finalnego, a wprowadzenie cząstek SiC pozwala na podwyższenie własności trybologicznych, modułu Younga, wytrzymałości na rozciąganie i twardości kompozytu [2, 4]. W ostatnim okresie rosnące zainteresowanie osnową magnezową można tłumaczyć następującymi jej przewagami nad osnową aluminiową [1]:

- małą gęstością (około 2/3 gęstości aluminium),
- dobrą zwilżalnością cząstek SiC i ich dużą stabilnością termodynamiczną w ciekłym magnezie,
- korzystnym wpływem cząstek SiC na wzrost w kompozycie modułu Younga, umownej granicy plastyczności $R_{0,2}$, wytrzymałości na rozciąganie R_m, twardości *HB*, odporności na zmęczenie i zużycie ścierne.



Rys. 1. Czynniki wpływające na strukturę kompozytów Mg-SiCp [10]
Fig. 1. Factors affecting the structure of Mg-SiCp composites [10]

Jak wykazały przeprowadzone badania, ważnym działaniem warunkującym uzyskanie odpowiedniego kompozytu magnezowego jest dobór zarówno osnowy i fazy zbrojącej, jak i procesu wytworzenia. Schemat czynników, które należy uwzględnić podczas projektowania kompozytu na osnowie magnezowej z cząstkami SiC przedstawiono na rysunku 1 [10]. Mają one bezpośredni lub pośredni wpływ zarówno na strukturę uzyskanego materiału, jak i jego własności. W obszarze korzystnych warunków wytwarzania tych kompozytów należy wymienić:

- ✓ łatwość zwilżania niemetalowych cząstek stałych przez ciekłą osnowę,
- ✓ możliwość wprowadzania praktycznie dowolnej ilości cząstek węglika krzemu,
- ✓ wyeliminowanie złożonych i kosztownych zabiegów wstępnej preparacji powierzchni cząstek,
- ✓ niską temperaturę i stosunkowo krótki czas procesu.

Rozbieżności opinii dotyczą jednak wciąż wielu zagadnień, jak np. produktów reakcji cząstka/osnowa [1, 2, 6, 7], wzrostu lub obniżenia niektórych własności [1-5] czy też wpływu obróbki cieplnej na własności mechaniczne kompozytów [2, 8]. Istnieje więc konieczność kontynuowania badań nad tymi interesującymi odlewanymi kompozytami, zaliczanymi do *high technology*. Dlatego też w pracy podjęto próbę omówienia wpływu składu chemicznego osnowy na strukturę kompozytów Mg-SiCp.

MATERIAŁ BADAWCZY

Do badań użyto kompozytów na osnowie magnezu i stopów magnezu z podstawowymi pierwiastkami stopowymi: aluminium, cynkiem oraz pierwiastkami ziem rzadkich (RE). Zastosowano czysty magnez oraz stopy o następującym składzie chemicznym:

1. Mg
2. MgAl9Mn
3. MgZn6
4. MgZn6Zr
5. MgRE3 (mieszanka cerowa o składzie: 54,8% Ce, 23,8% La, 16% Nd, 5,4% Pr).

Fazę umacniającą stanowiły cząstki SiC typu 6H, o średniej wielkości 32 μm. Udział wagowy cząstek w kompozycie wynosił 20%. Kompozyty wytworzono odlewniczą metodą mechanicznego mieszania suspensji kompozytowej i odlewania grawitacyjnego.

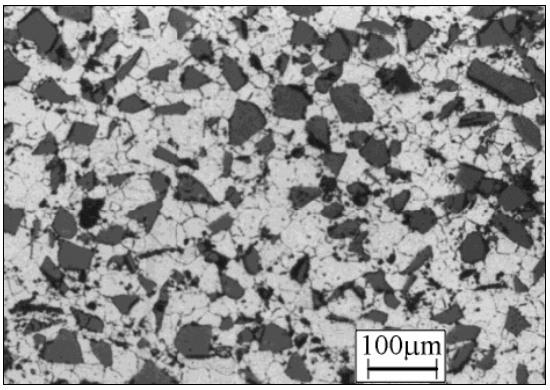
WYNIKI BADAŃ

Mikrostruktury wytworzonych materiałów kompozytowych charakteryzowały się równomiernym rozmieszczeniem cząstek węglika krzemu w objętości osnowy o budowie dendrytycznej. Mikrostruktury poszczególnych kompozytów przedstawiono na rysunku 2.

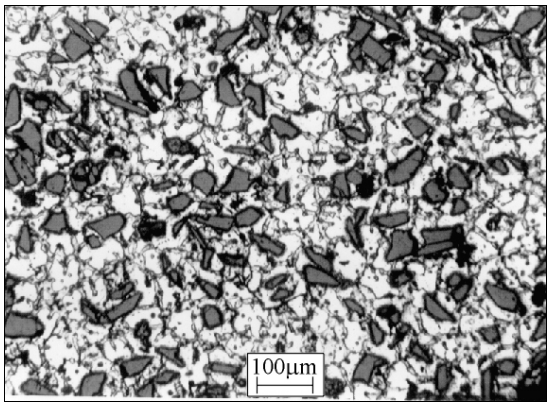
Analiza mikrostrukturalna kompozytów wytworzonych na osnowie czystego magnezu wykazała obecność w przestrzeniach międzydendrytycznych niewielkich

ilości zdegenerowanych eutektyk typu Mg+Mg_2Si, przedstawionych na rysunku 3.

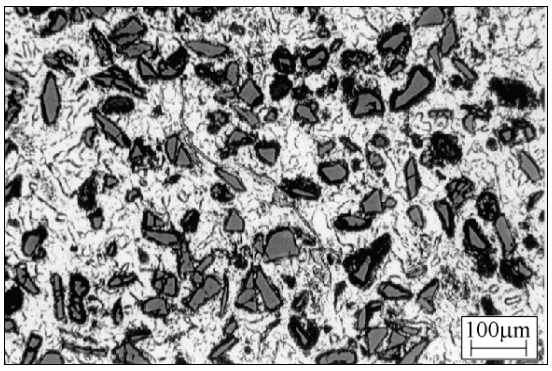
a)



c)

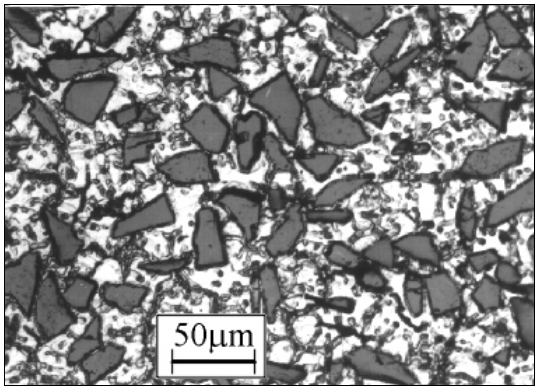


e)

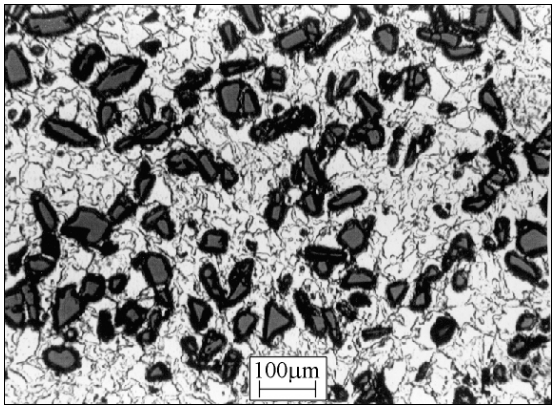


Jak wskazywała analiza termodynamiczna, faza Mg_2Si powstaje w kompozytach magnezowych w wyniku reakcji warstwy SiO_2, pokrywającej cząstki SiC, z ciekłym magnezem. Krzem praktycznie jest nierozpuszczalny w magnezie w stanie stałym. Dlatego też ilość fazy międzymetalicznej Mg_2Si uzależniona jest jedynie od grubości warstw SiO_2 na cząstkach SiC oraz od ilości wprowadzonych cząstek ceramicznych. Przeprowadzona analiza chemiczna wykazała, że ilość tego tlenku na cząstkach przechowywanych w warunkach otoczenia wynosi około 3,8% wag. cząstek SiC [11].

b)

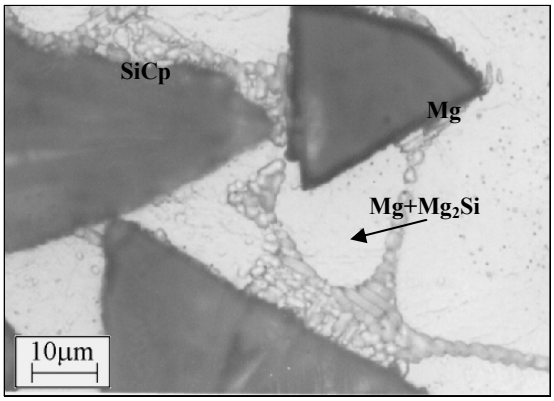


d)



Rys. 2. Mikrostruktury wytworzonych kompozytów: a) Mg-SiCp, b) MgAl9Mn-SiCp, c) MgZn6-SiCp, d) MgZn6Zr-SiCp, e) MgRE3-SiCp

Fig. 2. Microstructures of the composites: a) Mg-SiCp, b) MgAl9Mn--SiCp, c) MgZn6-SiCp, d) MgZn6Zr-SiCp, e) MgRE3-SiCp

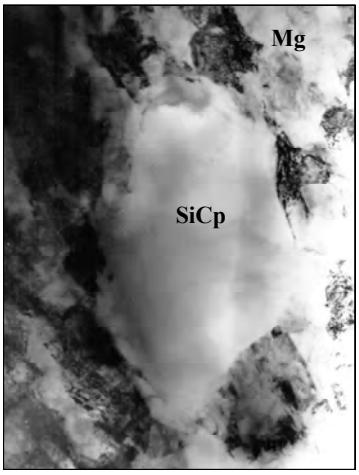


Rys. 3. Mikrostruktura kompozytu Mg-SiCp

Fig. 3. Microstructure of the Mg-SiCp composite

Brak reakcji pomiędzy węglikiem krzemu a ciekłym magnezem, przewidziany termodynamicznie, został potwierdzony analizą mikrostrukturalną oraz dodatkowym eksperymentem, polegającym na przegrzaniu suspensji do 823 K i przetrzymaniu w tej temperaturze przez 1 h. Nawet tak długi czas kontaktu cząstek węglika krzemu z ciekłym magnezem nie wywołał jakichkolwiek reakcji na granicach między komponentami. Nie zaobserwowano również wzrostu ilości fazy Mg_2Si, co pośrednio może również potwierdzać brak rozpuszczania SiC w magnezie.

Typową mikrostrukturę TEM, obrazującą czyste granice pomiędzy cząstką węglika krzemu a osnową magnezową, charakterystyczne dla tak dobranych komponentów, przedstawiono na rysunku 4.



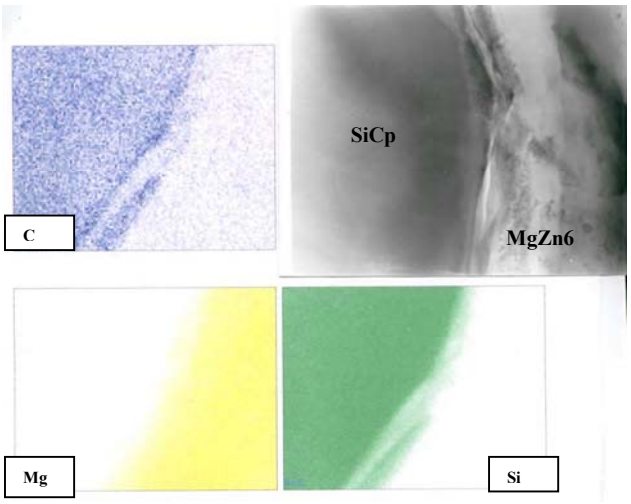
Rys. 4. Mikrostruktura kompozytu Mg-SiCp, TEM, pow. 8800x

Fig. 4. Microstructure of the Mg-SiCp composite, TEM, magn. 8800x

Kompozyty wytworzone na osnowie podwójnych stopów MgAl9 oraz MnZn6 charakteryzowały się również równomiernym rozmieszczeniem cząstek SiC na tle dendrytycznej osnowy (rys. 2b, c). W strukturze kom- -pozytów MgAl9-SiCp nie obserwowano obecności warstw reakcyjnych pomiędzy cząstkami SiC a osnową oraz niekorzystnego związku Al_4C_3. Nie zaobserwowano również negatywnego wpływu dodatku manganu stosowanego w standardowych stopach GA8 na strukturę połączenia komponentów [12].

Kompozyty wytworzone na osnowie stopu magnez--cynk modyfikowane cyrkonem posiadały mikrostrukturę bardzo zbliżoną do opisanej mikrostruktury materiałów kompozytowych uzyskanych bez dodatku cyrkonu. Przeprowadzone obliczenia termodynamiczne dla tego układu składników sugerowały możliwość zachodzenia reakcji pomiędzy cząstkami węglika krzemu i cyrkonem. Analiza mikrostrukturalna nie ujawniła jednak obecności warstw reakcyjnych między komponentami. Granice rozdziału w analizowanych kompozytach były również czyste i pozbawione wydzieleń (rys. 5).

Analiza mikrostrukturalna ujawniła ponadto dla badanych kompozytów (stopy MgAl9 i MgZn6) obecność w osnowie niewielkich ilości fazy Mg_2Si, pochodzącej z tej samej reakcji, jak w przypadku kompozytów Mg--SiCp.

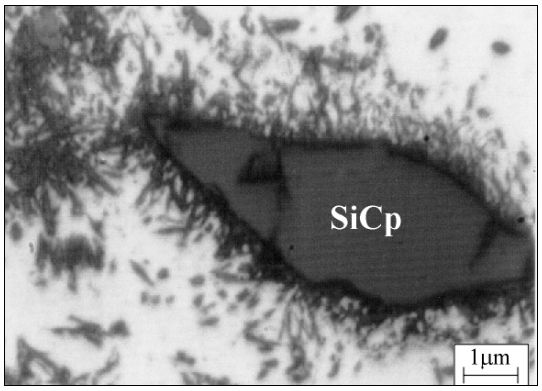


Rys. 5. Mikrostruktura granicy rozdziału SiCp/MgZn6, TEM, pow. 20 000x wraz z rozmieszczeniem powierzchniowym pierwiastków: węgla, magnezu i krzemu, EDX

Fig. 5. Microstructure of the SiCp/MgZn6 matrix interface, mag. 20 000x and surface distribution of elements: carbon, magnesium and silicon, EDX

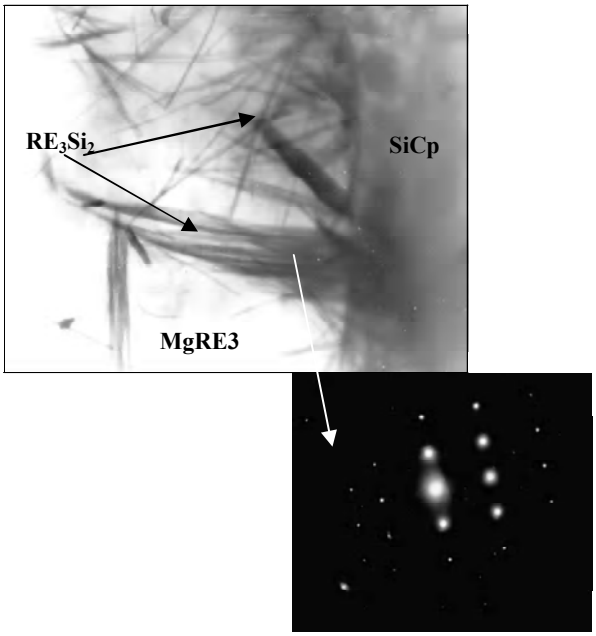
Ostatnie z badanych kompozytów wytworzono na osnowie stopu MgRE3 (z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich). Kompozyty MgRE3-SiCp charakteryzowały się również jednorodnym rozmieszczeniem cząstek węglika krzemu w objętości osnowy, jak i dendrytyczną budową stopu osnowy. Przeprowadzone obserwacje wykazały jednak znaczne zmiany mikrostruktury (w porównaniu do samego stopu osnowy), powstałe w tych kompozytach. Ujawniono obecność wyraźnych warstw reakcyjnych pomiędzy komponentami o charakterystycznej iglastej morfologii i dość znacznej grubości. Warstwy te, zobrazowane na rysunku 6, występowały wokół wszystkich wprowadzonych cząstek węglika krzemu. Możliwość zachodzenia reakcji pomiędzy węglikiem krzemu a pierwiastkami ziem rzadkich wykazała również przeprowadzona analiza termodynamiczna. W kompozytach tych uległa również zmianie mikrostruktura samego stopu osnowy. Nie obserwowano typowych dla czystego stopu Mg-3%wag.RE, rozmieszczonych w przestrzeniach międzydendrytycznych, wyraźnych eutektyk typu α+$Mg_{12}RE$. Wprowadzenie cząstek węglika krzemu i reakcje zachodzące podczas wytwarzania tych kompozytów przyczyniły się do powstania w obszarach międzydendrytycznych wydzieleń o iglastej morfologii.

Wyniki analizy przeprowadzonej przy zastosowaniu elektronowej mikroskopii transmisyjnej (przedstawione przykładowo na rys. 7) uwidoczniły dokładniej zarówno morfologię, jak i umiejscowienie wydzieleń oraz potwierdziły, że obserwowane elementy struktury są wynikiem bezpośrednich reakcji węglika krzemu z pierwiastkami stopu osnowy. Analiza dyfrakcji elektronowych wykonanych dla obserwowanych wydzieleń pozwoliła na określenie rodzaju produktu reakcji jako fazy RE_3Si_2. Należy zaznaczyć, że pierwiastki ziem rzadkich (Ce, La, Pr i Nd) posiadają bardzo zbliżone właściwości fizyczne oraz analogiczne układy równowagi fazowej z magnezem. Tworzą również bardzo zbliżone krystalograficznie fazy międzymetaliczne. Z tego powodu bardzo często nie jest możliwe, zwłaszcza w fazach międzymetalicznych, odróżnienie poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich.



Rys. 6. Mikrostruktura kompozytu MgRE3-SiCp

Fig. 6. Microstructure of the MgRE3-SiCp composite



Rys. 7. Mikrostruktura granicy rozdziału SiCp/MgRE3, TEM, pow. 38 000x oraz dyfrakcja wykonana z iglastych wydzieleń, oś pasa [010]

Fig. 7. Microstructure of the interface SiCp/MgRE3, TEM, magn. 38 000x; and diffraction pattern recorded from needle-like precipitates, axis zone [010]

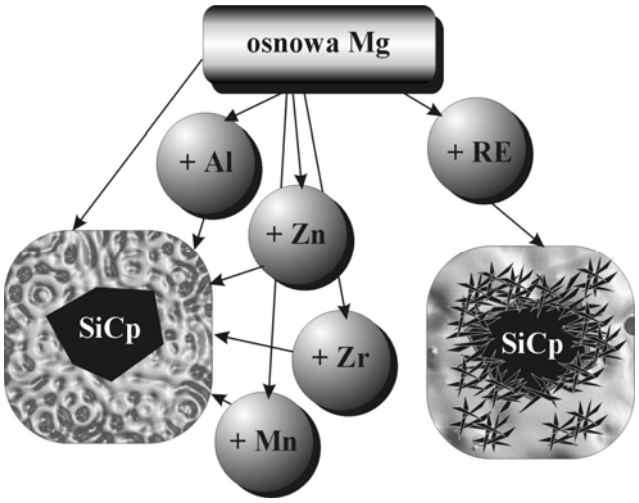
Należy także zaznaczyć, że, pomimo iż w niektórych publikacjach [13, 14] pojawiają się konkluzje dotyczące

heterogenicznego wpływu cząstek węglika krzemu na proces zarodkowania osnowy magnezowej, na podstawie przeprowadzonych badań nie znaleziono potwierdzenia tego zjawiska. Wręcz przeciwnie, obserwowane często rozmieszczenie pierwiastków stopowych sugeruje, że cząstki SiC nie stanowią miejsc uprzywilejowanego zarodkowania osnowy. Potwierdziły to również wyniki analiz ATD opisane w pracy [10].

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań kompozytów na osnowie magnezowej umacnianych cząstkami węglika krzemu sugerują, że większość standardowych stopów magnezu może być zastosowanych na osnowę kompozytów. Wyjątek stanowią stopy z pierwiastkami ziem rzadkich (Ce, La, Nd, Pr), które bardzo silnie reagują z węglikiem krzemu, powodując destrukcję cząstek SiC oraz powstawanie grubych warstw reakcyjnych na granicy rozdziału komponentów. Reakcje pomiędzy komponentami w materiale typu MgRE-SiC powodują również powstawanie w osnowie iglastych wydzieleń fazy międzymetalicznej RE_3Si_2. Pozostałe pierwiastki stopowe, najczęściej występujące w stopach magnezu, takie jak: aluminium, cynk, cyrkon, mangan, nie powodują reakcji na granicy rozdziału komponentów i mogą być z powodzeniem stosowane w projektowaniu osnowy kompozytów. Wpływ poszczególnych pierwiastków na rodzaj granicy rozdziału przedstawiono schematycznie na rysunku 8.

Należy jednak zaznaczyć, że wprowadzanie cząstek ceramicznych SiC przechowywanych w naturalnych warunkach otoczenia spowoduje zawsze powstanie w stopie osnowy niewielkich ilości związku Mg_2Si, w wyniku reakcji osnowy magnezowej z tlenkiem SiO_2, powstającym na cząstkach wskutek ich naturalnego utleniania.



Rys. 8. Schemat wpływu pierwiastków stopowych na granice rozdziału komponentów w kompozytach magnezowych umacnianych SiCp

Fig. 8. Schematic representation of the influence of alloying elements on the componets interfaces in magnesium matrix composites reinforced with SiCp

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych (grant Nr 7 T08B 005 17).

LITERATURA

[1] Luo A., Procesing, Microstructure nad Mechanical Behavior of Cast Magnesium Metal Matrix Composites, Metl. and Met. Trans. 1995, A, 26A, 2445.

[2] Yang W., Weatherly G.C., McComb D.W., Lloyd D.J., The structure of SiC - reinforced Mg casting alloys, Journ. of Microscopy 1997, 185, February, 292.

[3] Ebart T., Moll F., Kainer K.U., Spray Forming of Magnesium Alloys and Composites, Powder Metalurgy 1997, 40, 126-130.

[4] Kainer K.U., Aluminium and Magnesium Based Metal Matrix Composites, Metals Alloys Technologies 1997, 10, 509.

[5] Krishnader M.R., Angers R., Krishnadas Nair C.G., Huard G., The Structure and Properties of Magnesium - Matrix Composites, Journal of Metals 1993, August, 52-54.

[6] Schroder J., Kainer K.U., Processing, Properties and Application of P/M Magnesium-SiC-Composites, JCCM-9, Abington 1993, 340-346.

[7] Roos U., Kainer K.U., Mordike B.L., Influence of the geometrically particle shape on the mechanical properties of P/M produced QE22 - SiC_p - composites with various volume fraction of particles, Powder Metallurgy Wold Congerss, Les Ullis 1994, 2249-2252.

[8] Schroder J., Kainer K.U., Mordike B.L., Correlation Between Structure and Mechanical Properties of SiC Particle Reinforced Magnesium Alloys, 2nd European Conf on Advanced Materials and Process, London 1991, 2, 81-91.

[9] Kainer K.U., Schroder J., Mordike B.L., Influence of Various P/M Production Methodes on the Properties of Magnesium - SiC - Composites, Int. Conf. Advances Composites'93, Warrendale 1993, 1061-1065.

[10] Braszczyński J., Odlewnicze stopy Mg umacniane cząstkami SiC - czynniki fizykochemiczne i technologiczne kształtujące strukturę i własności, Projekt badawczy KBN, Nr 7 T08B 005 17.

[11] Braszczyńska K.N., Bochenek A., Contribution of the silicon carbide particles to the formation of the structure of magnesium cast composites, La Revue de Metallurgie - CIT/Science et Génie des Matériaux, 2000, 12, 1455-1462.

[12] Braszczyńska K.N., Lityńska L., Zyska A., Baliga W., TEM analysis of the interfaces between the components in magnesium matrix composites reinforced with SiC particles, Materials Chemistry and Physics 2002, 9773, 1-3.

[13] Cai Y., Tan M.J., Shen G.J., Su H.Q., Microstructure and heterogeneous nucleation phenomena in cast SiC particles reinforced magnesium composite, Materials Science and Engineering 2000, A282, 232-239.

[14] Luo A., Development of matrix grain structure during the solidification of a Mg(AZ91)/SiC_P composite, Scripta Metallurgica et Materiala 1994, 31, 9, 1253-1258.

Recenzent Stefan Wojciechowski