



Organizator:
Politechnika Warszawska
Instytut Techniki Wytwarzania

Przewodniczący:
Lucjan Dąbrowski
ld@meil.pw.edu.pl
http://snoe.meil.pw.edu.pl

Szkoła Naukowa Obróbek Erozyjnych

SNOE

Artykuły naukowe z 2015 r.

Patronat naukowy: SEKCJA PODSTAW TECHNOLOGII KOMITETU BUDOWY MASZYN POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Odlewanie tiksotropowe - nowoczesna technologia wytwarzania zaawansowanych materiałów konstrukcyjnych

Thixoforming – innovative technology production of advanced construction materials

ŁUKASZ ROGAL*

DOI:10.17814/mechanik.2015.12.531

W pracy omówiono technologię formowania stopów metali z zakresu stało-ciekłego. Przedstawiono kryteria termofizyczne jakimi powinien charakteryzować się stop przeznaczony do procesu oraz metody przygotowywania struktury globularnej w fazie ciekłej oraz stałej. Na przykładzie stopu aluminium z serii Al7075 oraz wysokowęglowej stali martenzytycznej określono wpływ zastosowania modyfikatorów na właściwości mechaniczne, mikrostrukturę oraz zakres temperatur pomiędzy solidusem a likwidusem.

SŁOWA KLUCZOWE: odlewanie tiksotropowe, stal, modyfikacja, bor

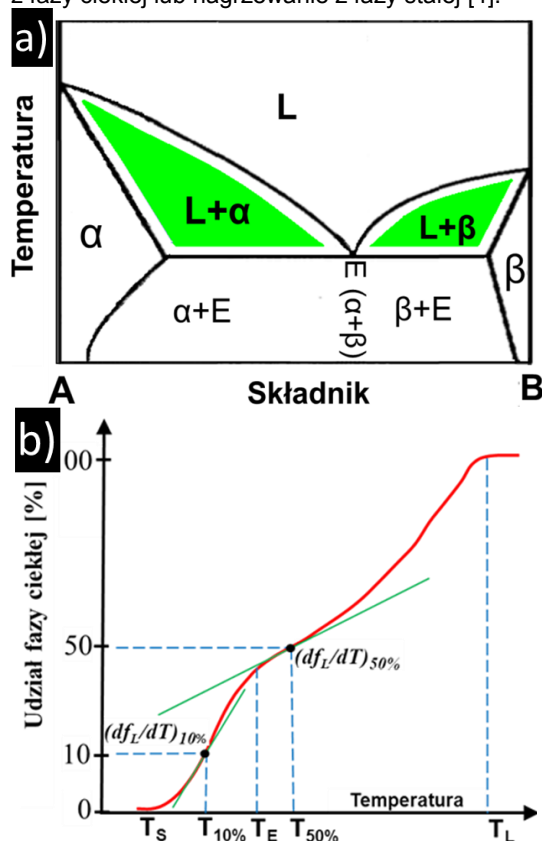
The paper describes Semi-Solid Metal Processing (SSM) of aluminum alloy and steel. The thermo-physical properties of alloys at semi-solid temperature range and methods globular microstructure preparation were discussed. Influence of modifier on mechanical properties, microstructure and solidus-liquidus range in Al7075 aluminum alloy and H18 martensitic steel was studied.

KEYWORDS: thixoforming, steel, modification, boron,

Zasady doboru stopów do procesu

W procesach kształtowania tiksotropowego stopów metali wykorzystuje się równoczesną obecność fazy ciekłej i stałej w odpowiedniej proporcji (od 20 do 80% fazy ciekłej) [1]. Obszar występowania tych dwóch faz w stopach dotyczy przedziału temperatur pomiędzy likwidusem a solidusem, zgodnie z dwuskładnikowym układem równowagi, który został przedstawiony na rysunku 1a [2, 3]. Odpowiedni zakres dwufazowy w stopach metali (obszar zaznaczony na

zielono na rys. 1a) można osiągnąć przez krystalizację z fazy ciekłej lub nagrzewanie z fazy stałej [4].



Rysunek 1. Charakterystyka zakresu stało-ciekłego przedstawiona za pomocą: **a)** układu równowagi fazowej z zaznaczonymi na zielono obszarami wykorzystywanymi w procesie kształtowania tiksotropowego [4], **b)** krzywej prezentującej udział fazy ciekłej w funkcji temperatury obliczony z pomiaru DSC podczas nagrzewania wg [5].

* dr inż. Łukasz Rogal (L.rogal@imim.pl) - Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Oprócz istotnej roli szerokiego zakresu temperatur solidus-likwidus ważny jest również skład chemiczny fazy ciekłej i stałej oraz termodynamiczne relacje pomiędzy nimi. A. Kazakov [5], opierając się na analizie cieplnej DSC (Differential Scanning Calorimetry – różnicowa kalorymetria skaningowa) wyznaczył zależność udziału fazy ciekłej w funkcji temperatury, zaznaczając punkty krytyczne (rys. 1b). Następnie zaproponował termofizyczne kryteria, jakimi powinny charakteryzować się stopy metali, przeznaczone do formowania tiksotropowego:

- niską wrażliwością na zmiany temperatury dla udziału frakcji ciekłej 50%, (wyznaczaną metodą DSC, $S = (dfL/dT)_{50\%}$);

- różnicą $T_{50\%} - T_E > 0$, która wpływa na kinetykę globularyzacji roztworu stałego, gdzie T_E jest temperaturą topienia eutektyki;

- możliwie niskim kątem nachylenia stycznej do krzywej udziału fazy ciekłej $(dfL/dT)_{10\%}$ w końcowym obszarze krystalizacji w celu uniknięcia naderwań, w elementach kształtowanych ze stanu stał-ciekłego.

Wymienione wyżej kryteria Kazakova [5] dotyczą ogólnej charakterystyki stopów w stanie stało-ciekłym, umożliwiając wstępną ocenę ich stosowalności. B. Hallstedt [6] zaproponował poszerzenie termofizycznych parametrów opisujących zakres stało-ciekły o dodatkowe informacje wykorzystywane bezpośrednio w procesach kształtowania tiksotropowego. Uwzględniały one między innymi: kąt nachylenia krzywej zmiany udziału fazy ciekłej – $(dfL/dT)_{30\%}$, T_E (temperaturę topienia/krystalizacji eutektyki), przedział temperaturowy między 20 a 40% fazy ciekłej – $\Delta T_{20-40\%}$, jak również między 40 a 60% – $\Delta T_{40-60\%}$.

Metody przygotowania struktury tiksotropowej

Do kształtowania tiksotropowego stopy metali (nisko- i wysokotopliwe) wymagają odpowiedniego przygotowania do procesu. Otrzymanie globalnej struktury roztworu stałego w zakresie solidus-likwidus jest podstawowym czynnikiem umożliwiającym tiksotropowe płynięcie. Oznacza to, iż stop metalu w wyniku działania naprężeń ścinających zmniejsza swoją lepkość. Zaletą takiego zachowania jest laminarne wypełnienie wnęki formy. Powyższa mikrostruktura może być wytworzona:

a) bezpośrednio z fazy ciekłej w wyniku zastosowania: modyfikacji, kontrolowanego chłodzenia oraz energii mechanicznej [3] tj.:

- modyfikacji stopów, przepływu stopu przez chłodzoną rynną (Cooling Slope System),
- szybkiego przechłodzenia do zakresu stało-ciekłego (NRC New Rheocasting),
- formowania natryskowego (spray forming),
- mieszania mechanicznego lub magneto hydrodynamicznego,
- obróbki energią fal ultradźwiękowych;

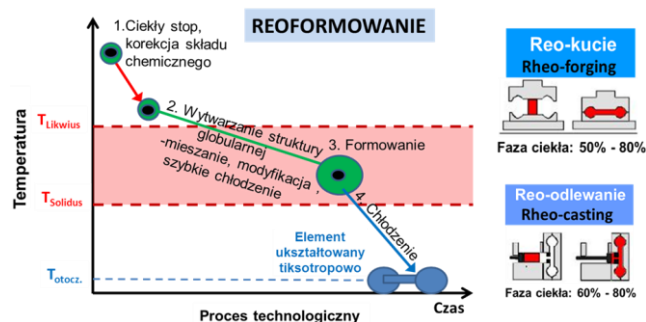
b) z fazy stałej w wyniku deformacji plastycznej stopów [3], metodami:

- rekrytalizacji statycznej i nadtopienia (RAP – Recrystallization and Partial Remelting),
- rekrytalizacji dynamicznej, statycznej i nadtopienia (SIMA – Strain Induced and Melting Activated).

Technologie formowania tiksotropowego

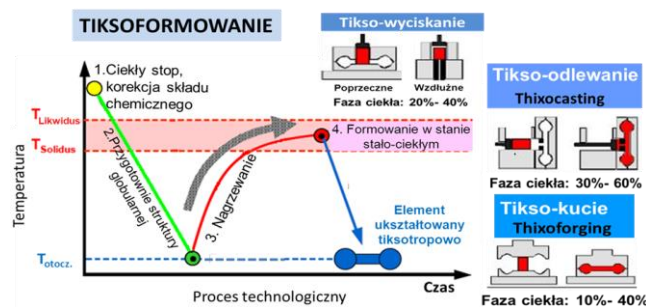
Przy kształtowaniu tiksotropowym stopów metali wyróżnia się dwie zasadnicze operacje: I – wytworzenie struktury tiksotropowej, II – formowanie stało-ciekłej zawiesiny o globalnym ziarnie i ściśle określonym udziale fazy ciekłej. Strukturę tiksotropową można otrzymać z fazy ciekłej podczas chłodzenia – wtedy mówimy o procesie reoformowania, lub z fazy stałej podczas nagrzewania – jest to

tiksoformowania. Dokładny opis procesów wraz ze schematem i podziałem na podtechnologie w zależności od udziału fazy ciekłej przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rysunek 2. Schemat procesu reoformowania [3].

Proces reoformowania (rys. 2) polega na chłodzeniu stopu z fazy ciekłej do zakresu stało-ciekłego dzięki odpowiednim zabiegom, których celem jest uzyskanie struktury bez udziału dendrytów (poprzez mechaniczne lub elektromagnetyczne mieszanie, przelewanie przez pochyloną rynną, modyfikację lub szybką krystalizację), a następnie ukształtowaniu w jednym cyklu temperaturowym. Proces ten prowadzi się zwykle w zakresie występowania fazy ciekłej od 50 do 80% z wykorzystaniem technik reokucia i reoodlewnia. Jest on w przeważającej mierze stosowany do stopów Al, rzadziej do Fe, Cu, Ti i odbywa się głównie na poziomych maszynach odlewniczych oraz prasach kuźniczych. Do tej kategorii kształtowania można zaliczyć opatentowaną w ostatnim czasie technologię rheomolding® dedykowaną przede wszystkim do stopów magnezu.



Rysunek 3. Schemat procesu tiksoformowania [3].

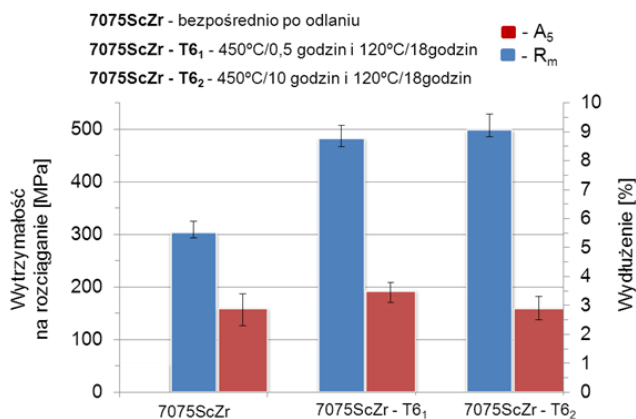
Proces tiksoformowania (rys. 3) polega na przygotowaniu materiału wyjściowego w oddzielnej operacji. Odbyna się to najczęściej poprzez odkształcanie plastyczne w fazie stałej lub zastosowanie jednej z metod wytwarzania struktury globularnej podczas chłodzenia z fazy ciekłej. Następnie przygotowany wcześniej wsad jest ponownie podgrzewany do stanu stało-ciekłego i kształtowany. W zależności od zastosowanej metody formowania i ilości fazy stałej proces dzieli się na: tiksokucie (10–30%), tiksowyciskanie poprzeczne i wzdłużne (20–40%) oraz tiksoodlewanie (30–60%) [1, 3]. Jest on częściej stosowany do stopów Cu, Fe, Ti ze względu na wysokie temperatury materiałów formowanych, rzadziej natomiast do stopów Al i Mg oraz Zn. Proces odbywa się głównie przy użyciu pras kuźniczych oraz maszyn odlewniczych [3]. Odmianą omawianego procesu jest thixomolding®, dedykowany do stopów magnezu [7] oraz thixojoining (tiksołączenie), wykorzystujący do łączenia kilku gatunków stopów [3]. Proces odlewania tiksotropowego gwarantuje laminarne wypełnienie wnęki formy, dzięki czemu uniknąć można porowatości gazowej. Tiksoformowanie wykonuje się w zakresie temperatur poniżej likwidus, co wpływa na zmniejszenie skurczu podczas kry-

stalizacji, a dodatkowe ciśnienie wywarte na stop metalu podczas krzepnięcia eliminuje porowatość do zakresu poniżej 0,1% [8].

Z przedstawionych danych wynika, że głównym parametrem technologicznym, który decyduje o możliwości otrzymania danego kształtu wyrobu oraz o jego właściwościach, jest udział fazy ciekłej. Tiksoodlewanie oraz reodlewanie wydają się być dwoma technologiami, które można stosować zamiennie i które gwarantują uzyskanie finalnego elementu o dobrych właściwościach.

Odewnicze stopy aluminium oraz do obróbki plastycznej kształtowane tiksootropowo

Najszerszej zbadane i stosowane są stopy aluminium z serii Al-Si-Mg [3, 9]. Są to stopy odewnicze podeutektyczne (A296, A356, A357, A520) i nadeutektyczne (A390), kształtowane głównie metodą reoformowania. Wymienione wyżej gatunki charakteryzują się dobrą lejnością w zakresie temperatur solidus-likwidus oraz spełniają założenia Kazakova. Właściwości wytrzymałościowe tiksoformowanych elementów są wyższe niż tych po tradycyjnym odlewaniu, głównie dzięki wyeliminowaniu porowatości do poziomu poniżej 0,1% i możliwości zastosowania obróbki cieplnej T5 i T6. W stopach aluminium A356 i A357 mikrostruktura globularna uzyskiwana jest najczęściej przez zastosowanie mechanicznego lub magnetodynamicznego mieszania z dodatkiem modyfikatorów (Al5Ti1B dla α (Al) i Na/Sr dla eutektyki). Proces formowania odbywa się przy udziale fazy stałej od 40 do 60%. Omawiana technologia umożliwia również formowanie stopów przeznaczonych do obróbki plastycznej m.in. A201 (Al-Mg-Cu-Ag), 2024 (Al-Cu-Si-Mn), 4032, 5056, 6061 (Al-Si-Mg-Mn), 7075 (Al-Zn-Mg-Cu) [3, 10]. Badania wpływu procesu tiksoformowania stopu aluminium z serii Al7075 z dodatkiem trwałych modyfikatorów Sc i Zr prowadzono w IMIM PAN w Krakowie. Wyniki ze statycznej próby rozciągania tiksoodlewów ze stopu Al7075ScZr z trzech stanów technologicznych: bezpośrednio po tiksoformowaniu i po dwóch rodzajach obróbki cieplnej T6₁ oraz T6₂ zestawiono na wykresie (rys. 4). Najniższymi właściwościami mechanicznymi charakteryzowały się próbki bezpośrednio po kształtowaniu tiksootropowym. Średnia wartość wytrzymałości na rozciąganie R_m wynosiła 300,3 MPa przy wydłużeniu A_5 ponad 2,9%. Tikso-odlewy po obróbce T6₁ posiadały znacząco wyższe właściwości wytrzymałościowe – 482 MPa przy wydłużeniu dochodzącym do 3,8%. Wynikało to z obecności w α (Al) faz η' i metastabilnych dyspersoidów $Al_3(Sc,Zr)$, które umocniły stop 7075ScZr, jak również drobnego ziarna. Obróbka cieplna T6₂ nieznacznie tylko podwyższyła właściwości mechaniczne, które wносиły R_m – 498 MPa przy A_5 – 4% [11].

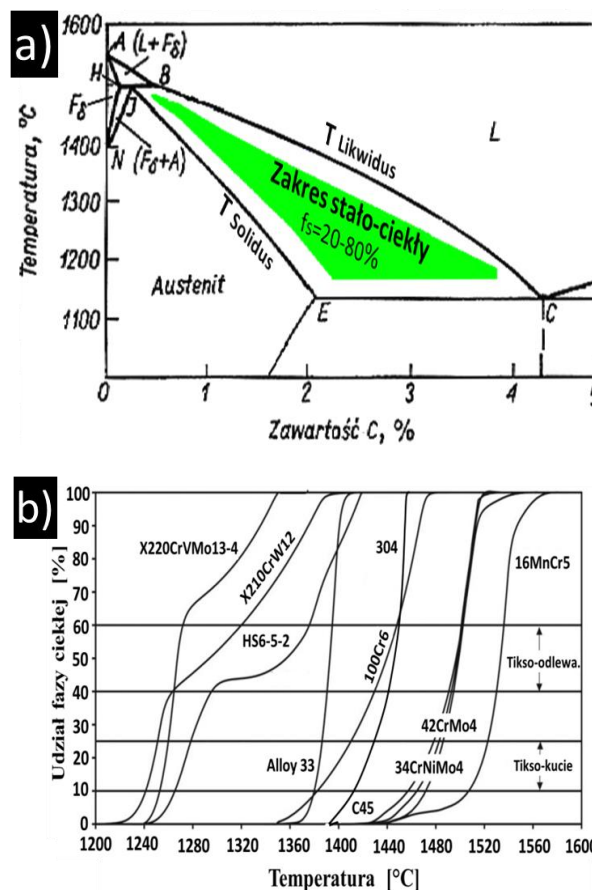


Rys.4 Wykres słupkowy przedstawiający właściwości wytrzymałościowe i plastyczne tikso-odlewów ze stopu 7075ScZr bezpośrednio po kształtowaniu tiksootropowym oraz obróbkach T6₁ i T6₂ [11].

Zakres stało-ciekły dla wybranych stopów żelaza

W stopach żelaza z węglem zakres solidus-likwidus w największym stopniu zależy od zawartości węgla. Rysunek 5a przedstawia fragment układu równowagi Fe-Fe₃C. Zakres tiksoformowalności rozpoczyna się od przemiany perytektycznej, a kończy przed reakcją eutektyczną. Najszerszy zakres temperatur pomiędzy solidusem a likwidusem dla układu Fe-Fe₃C występuje przy zawartości węgla 2,1 % wag. Techniczne stopy żelaza z węglem zawierają w swoim składzie chemicznym dodatki stopowe takie, jak: Mn, Si, Cr, Mo, W, V, Ti, Ni, B, N, które nadają stalom odpowiednie właściwości użytkowe. W zależności od udziału wagowego pierwiastków zmieniają się charakterystyczne temperatury przemian fazowych.

Do procesów formowania w stanie stało-ciekłym używa się głównie stopów o składzie chemicznym przewidzianym do obróbki plastycznej lub odlewania [8]. Rysunek 5b przedstawia zestawienie komercyjnie dostępnych stali, badanych w aspekcie formowania tiksootropowego. Stal o wysokiej zawartości węgla i pierwiastków stopowych (X210CrW12 i X220CrVMo13-4, HS 6-5-2) mają stosunkowo niskie temperatury topnienia i zmienny charakter krzywej udziału fazy ciekłej (spowodowany sekwencyjnym topieniem się węglików typu M₂₃C₆, M₇C₃, MC zawartych w eutektyce).

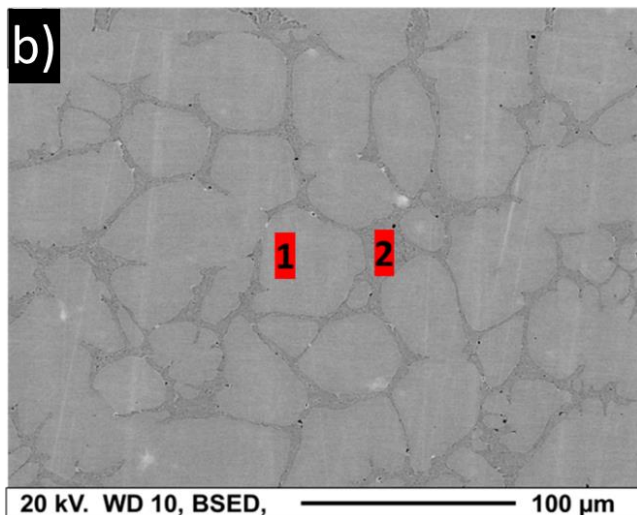
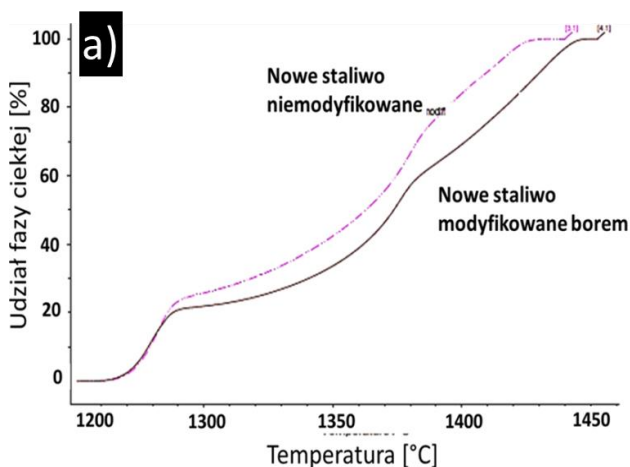


Rys. 5. Zakres stało-ciekły w stopach żelaza, a) fragment układu równowagi Fe-Fe₃C z zaznaczonym na zielono zakresie tiksoformowalności [12], b) zestawienie stali badanych w procesach formowania tiksootropowego [3].

Wpływ boru na mikrostrukturę i zakres stało-ciekły w stopach żelaza

Jedną z niedrogich metod otrzymywania struktury globularnej w zakresie stało-ciekłym jest proces modyfikacji stopów żelaza np. borem. Proces polega na wprowadzeniu do ką-

pieli substancji zwanych modyfikatorami, które nawet w znikomych ilościach zwiększają gęstość ziaren w metalu, czyli ich liczbę w jednostce objętości. Podstawą mechanizmu rozdrobnienia jest heterogeniczne zarodkowanie roztworu stałego na wydzieleniach [13]. W staliwie o składzie stali martenzytycznej zmodyfikowanej borem (1.1 % C, 18.9 % Cr, 0.1 % V, 0.7 % Mo, 0.9 % Si, 2.0 % Mn, reszta Fe, %wag.) po nagraniu do temperatury 1330°C, która odpowiadała udziałowi fazy ciekłej około 30% (wyznaczone w oparciu o analizę DSC rys 6a) i przeprowadzeniu procesu tiksoformingu obserwuje się mikrostrukturę globularną o średniej wielkości ziarna 42 μm otoczoną przez eutektykę w ilości 28% (rys. 6b). Analiza EDS z obszaru globularnego ziarna potwierdziła obecność: 2.0% C, 16.3 % - Cr, 1 % - Si, 1.7 % - Mn, 0.5 % - Mo, 78.5% - Fe, podczas gdy w eutektyce występowała zwiększona zawartość węgla oraz chromu: 4.8% C, 32.3 % - Cr, 1 % - Si, 1.9 % - Mn, 2.3 % - Mo, 57.7% - Fe) [11].



Rysunek 6, a) Zależność udziału fazy ciekłej w funkcji temperatury dla staliwa nie modyfikowanego oraz po modyfikacji, b) Mikrostruktura SEM-BSE staliwa o składzie stali martenzytycznej wraz z zaznaczonymi obszarami analizy EDS [14].

Tikso-odlewy ze stali martenzytycznej posiadają strukturę austenityczną (350 HV), która jest metastabilna. Przeprowadzenie procesu odpuszczania w zakresie temperatur 600-700°C prowadzi do rozpadu austenitu na martenzyt i drobny perlit w efekcie wzrostu twardości do 650 HV. Struktura globularna charakteryzująca się niską koncentracją naprężeń otoczona dodatkowo przez drobną węglkową eutektykę prowadzi do otrzymania optymalnych właściwości mechanicznych.

Podsumowanie

Technologie tikso-formowania lub reo-formowania stopów metali stanowią alternatywę dla procesów przeróbki plastycznej oraz odlewania. Dla metali lekkich takich jak stopy aluminium oraz magnezu znalazła zastosowanie w przemyśle. W przypadku stopów żelaza istnieje wiele ograniczeń wynikających głównie z wysokich temperatur procesu. W ramach badań prowadzonych w kraju ze środków z NCBiR trwają intensywne prace nad implementacją technologii do przemysłu.

LITERATURA

- [1] Spencer B., Mehrabian R., Flemings M.C., Rheological behavior of SN-15 pct Pb in the crystallization range, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 3, 1925-1932, 1972.
- [2] Barczyński J., Teoria procesów odlewniczych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1989.
- [3] Hirt G., Kopp R., Thixoforming: Semi-solid metal processing, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Aachen 2009.
- [4] Fraś E., Krystalizacja metali, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2003.
- [5] Kazakov A.A., Alloy compositions for semisolid forming, *Advanced Materials and Processes*, 31-34, 2000.
- [6] Hallstedt B., Balitchev E., Shimahara H., Neuschütz D., Semi-solid processing of alloys: principles, thermodynamic selection criteria, applicability, *ISIJ International*, 46/12, 1852-1857, 2006.
- [7] Czerwinski F., Magnesium Injection Molding, Springer, New York 2008.
- [8] Kirkwood D.H., Semisolid metal processing, *International Materials Reviews*, 39/5, 173-189, 1994.
- [9] Fan Z., Semisolid metal processing, *International Materials Reviews*, 47/2, 49-85, 2002.
- [10] Liu D., Atkinson H. V., Kapranos P., Microstructural evolution and tensile mechanical properties of thixoformed high performance aluminium alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 361/1-2, 213-224, 2003.
- [11] Rogal L., Dutkiewicz J., Atkinson H. V., Lityńska-Dobrzyńska L., Czeppe T., Modigell M., Characterization of semi-solid processing of aluminium alloy 7075 with Sc and Zr additions, *Materials Science and Engineering: A* 580, 362-373, 2013.
- [12] Atkinson H.V., Rassili A. Thixoforming steel, Shaker Verlag, Aachen 2010.
- [13] Ł. Rogal, J Dutkiewicz, Globular microstructure formation in X210CrW12 steel for semi solid processing using plastic deformation or boron modification, *Archives of Metallurgy and Materials* 58/3, 751-755, 2013
- [14] Dutkiewicz J, Głownia J, Rogal Ł, Preparation of Globular Microstructure in H18 Steel for Semi Solid Processing with the Use of Boron Addition, *Solid State Phenomena* 217, 8-14, 2015.