

## EFEKT DODATKU Ca NA MIKROSTRUKTURĘ ORAZ WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE STOPU AZ91

*Tomasz Reguła, Piotr Dudek, Aleksander Fajkiel*

*Instytut Odlewnictwa, Zakład Stopów Metali Nieżelaznych,  
ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków*

### **Streszczenie**

*W niniejszym artykule przedstawiono wyniki prac związanych z badaniem wpływu wapnia na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne stopu AZ91. Próbki z odpowiednio przygotowanych wariantów stopu, zawierających zróżnicowane stężenie dodatku Ca (od 0,1 do 2,5% wag.) poddano statycznej próbie rozciągania w temperaturze otoczenia oraz podwyższonej (150°C). Przeprowadzono również badania mikrostruktury oraz analizę krzywych DSC. Ustalono, że w odniesieniu do bazowego stopu AZ91, wraz z rosnącym stężeniem wapnia, wzrasta wytrzymałość w temperaturze podwyższonej. Efekt ten jest spowodowany zastępowaniem niskotopliwej fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  przez fazy zawierające wapń –  $Al_2Ca$  i  $(Mg, Al)_2Ca$  oraz wzbogaceniem przestrzeni międzycząsteczkowych w Ca. Jednocześnie dodatek wapnia niekorzystnie wpływa na właściwości mechaniczne w temperaturze otoczenia, co tłumaczyć można kruchością faz Mg-Al-Ca.*

*Słowa kluczowe: stop magnezu, dodatek stopowy, wapń, właściwości mechaniczne, mikrostruktura*

### **Wstęp**

Ze względu na stopniowe zaostrzanie norm emisji (nowe regulacje w USA wymuszają ograniczenie średniego zużycia paliwa oferowanych modeli samochodów do poziomu 4,3 l/100 km przed rokiem 2025) oraz rosnące ceny paliw, koncerny motoryzacyjne dążą do obniżania masy pojazdów m.in. poprzez konwersje elementów wykonywanych ze stali na nowe konstrukcje wytwarzane ze stopów metali lekkich.

Stopy na bazie magnezu posiadają wiele korzystnych zalet, takich jak: wysoka wytrzymałość właściwa oraz duża zdolność do tłumienia drgań i promieniowania elektromagnetycznego [1]. Jednakże największą zaletą stopów Mg jest ich niska gęstość – odpowiednio około 2/3 aluminium oraz 1/4 stali, co czyni je najlżejszymi stopami konstrukcyjnymi. Niestety, ze względu na gwałtowny spadek właściwości mechanicznych w temperaturze podwyższonej oraz problemy technologiczne spowodowane dużym powinowactwem do tlenu (ulegają zapaleniu na wolnym powietrzu przy długotrwałym wytrzymaaniu już w temperaturze 430°C), dotychczas nie wykorzystano potencjału tego materiału.

W ostatnim dziesięcioleciu wprowadzono na rynek stopy magnezu z dodatkami metali ziem rzadkich, takimi jak: skand, cer, neodym. Stopy te są drogie [2], a ponieważ ich implementacja w warunkach przemysłu motoryzacyjnego jest uzależniona od korzystnego bilansu ekonomicznego, nie zyskały przychylności rynku.

W oparciu o dane pochodzące z literatury stwierdzono, że dodatek Ca poprawia zarówno wytrzymałość w podwyższonej temperaturze, jak i podwyższa temperaturę zapłonu stopów Mg [3–7] – przy jednoczesnym pogorszeniu właściwości technologicznych (lejności oraz odporności na pękanie na gorąco) [8]. Zaprawy zawierające Ca są znacząco tańsze od tych zawierających metale ziem rzadkich, co czyni dodatek stopowy wapnia racjonalnym ekonomicznie. Dodatek Ca do stopów na bazie magnezu wpływa również korzystnie na mikrostrukturę rozdrabniając ziarno [9].

W [10] podano, że mechanizm wpływu dodatku wapnia na zmianę właściwości stopów magnezu w podwyższonej temperaturze polega na stopniowym wypieraniu niskotopliwej eutektycznej fazy międzymetalicznej  $Mg_{17}Al_{12}$  przez wysokotopliwą fazę  $Al_2Ca$ .

Najpopularniejszym obecnie stopem na bazie magnezu wykorzystywanym w odlewnictwie jest stop AZ91 (MgAl9Zn1). Posiada on dobre właściwości mechaniczne w temperaturze otoczenia, dobrą lejność oraz niezłą odporność na korozję [11].

W niniejszej pracy postanowiono poprawić właściwości mechaniczne stopu AZ91 w podwyższonej temperaturze poprzez wprowadzenie dodatków stopowych Ca, w ilości od 0,1 do 2,5% wag. Przeprowadzono również analizę wpływu dodatku Ca na podstawowe właściwości mechaniczne oraz mikrostrukturę wytworzonych stopów.

## Metodyka badań

Gąski stopu AZ91 ładowano do pieca oporowego Czylok M20, z tygłem ze stali aluminiowej, po czym topiono pod atmosferą ochronną składającą się z mieszanki  $Ar + SF_6$ . W temperaturze  $700^{\circ}C$  dodawano zaprawę Ca-Al o zawartości wapnia równej 85% wag., tak aby osiągnąć zakładany poziom tego pierwiastka (0,1 do 2,5% wag.) w ciekłym metalu. Ze względu na efekt wypalania wapnia przy wprowadzaniu zaprawy do kąpielii metalowej kluczowym elementem był stosowny dobór ilościowy zaprawy. Piec oraz zapłon zaprawy wapniowej przy wprowadzaniu do ciekłego metalu pokazano na rysunku 1 a–b.

Uzyskano w ten sposób stopy o składzie chemicznym, który przedstawiono w tabeli 1.

Stopy odlano do formy metalowej służącej do odlewania próbek wytrzymałościowych, przy czym w celu zachowania jednolitej szybkości chłodzenia, powierzchnię kokili utrzymywano w temperaturze około  $150^{\circ}C$ .

Badania właściwości mechanicznych wykonano na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 8800M z prędkością posuwu trawersy 1 mm/min. Próbki okrągłe do statycznych prób zrywania w temperaturze normalnej ( $\varnothing$  10 mm) oraz podwyższonej ( $\varnothing$  5 mm) wykonano według norm PN-EN 10002-1 oraz PN-EN 10002-5.



a)



b)

Rys. 1. Stanowisko do przetopu stopów magnezu: a) topienie stopu bazowego, b) dodatek zaprawy Ca-Al

Tabela 1. Skład chemiczny wykonanych stopów

Stop	Skład chemiczny, % wag.				
	Ca	Al	Zn	Mn	Mg
AZ91	0,00	8,43	0,18	0,65	reszta
AZCa0,1	0,07	8,30	0,21	0,62	reszta
AZCa0,2	0,23	8,62	0,18	0,66	reszta
AZCa0,5	0,46	8,40	0,22	0,58	reszta
AZCa1	1,15	8,64	0,21	0,65	reszta
AZCa2,5	2,40	8,60	0,22	0,60	reszta

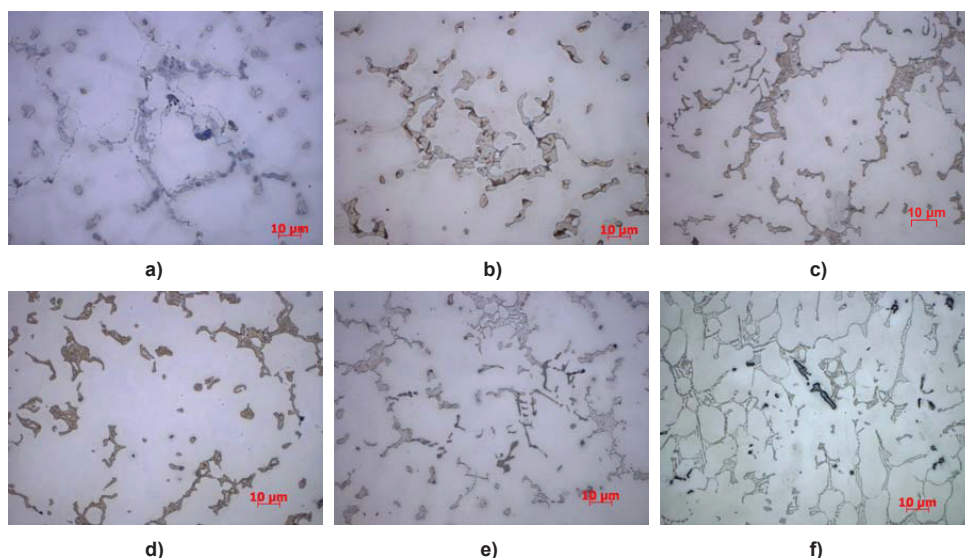
Analizy mikrostrukturalne przeprowadzono na odpowiednio przygotowanych próbkach, korzystając z optycznego mikroskopu metalograficznego Axio Observer Z1m oraz mikroskopu elektronowego STEREOSCAN 420 wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski EDS LINK ISIS 300.

Badania różnicowej kalorymetrii skaningowej wykonano w kalorymetrze Netzsch DSC 404 C. Dobór warunków pomiarowych miał na celu minimalizację procesów utleniania stopów.

Pomiary przeprowadzono w tyglach grafitowych, w atmosferze czystego argonu (70 ml/min) przy szybkości nagrzewania i studzenia – 10 K/min. Przed pomiarami wykonano kalibrację urządzenia DSC dla tych warunków pomiarowych. Przed każdym pomiarem wykonano 3-krotne odpompowanie i napełnienie czystym argonem obszaru pomiarowego.

## Analiza wyników badań

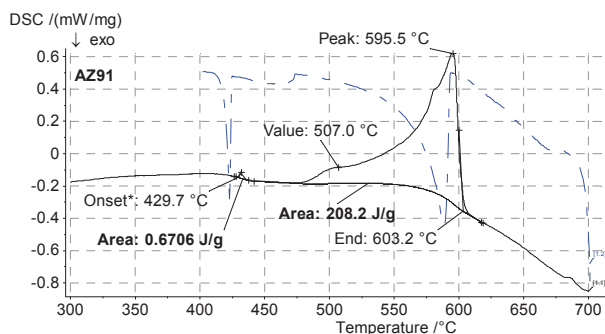
Mikrostruktury bazowego stopu AZ91 bez dodatku Ca oraz odpowiednio z 0,1; 0,2; 0,5; 1,15 i 2,5% wag. przedstawiono na rysunku 2. Struktura wyjściowego stopu AZ91 (rys. 2a) składa się z osnowy – roztworu stałego  $\alpha$  oraz eutektycznej fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  obecnej głównie na granicach ziaren. Obserwacje te potwierdzono, analizując krzywe skaningowej kalorymetrii różnicowej (*Differential Scanning Calorimetry*) badanych próbek. Na krzywej nagrzewania próbki stopu wyjściowego (rys. 3a) występują trzy piki – odpowiednio przy wartości temperatury 429, 507 i 595°C. Pierwszy z nich odpowiada temperaturze endotermicznego rozkładu fazy eutektycznej  $Mg_{17}Al_{12}$ , drugi linii solidus, natomiast trzeci linii likwidus badanego stopu.



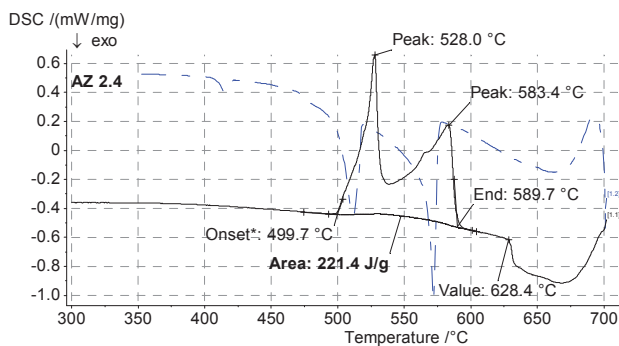
Rys. 2. Mikrostruktura stopu bazowego (a) oraz z dodatkiem Ca – odpowiednio około 0,1% (b), 0,2% (c), 0,5% (d), 1% (e) oraz 2,5% wag. (f)

Analizując zdjęcia mikrostrukturalne próbek, które zawierają dodatek Ca, można stwierdzić, że pierwiastek ten ogranicza występowanie fazy  $Mg_{17}Al_{12}$ . Na rysunkach 2 b–f zauważono stopniową zmianę morfologii faz eutektycznych będącą następstwem wypierania fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  przez fazy zawierające wapń. Obserwacje te potwierdzono wynikami DSC. Na krzywych kalorymetrii badanych stopów zaobserwowano stopniowe zanikanie piku pochodzącego od fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  występującego około temperatury 430°C. W stopach o zawartości wapnia powyżej 1%, faza  $Mg_{17}Al_{12}$  jest całkowicie zastąpiona przez fazy wapniowe –  $Al_2Ca$  i  $(Mg, Al)_2Ca$  (co wynika z trójskładnikowego układu równowagi fazowej w 25°C [12]), tworzące wraz z roztworem pierwotnym eutektyczną siatkę wydzielań na granicach ziaren.

Krzywe DSC stopu AZCa2,5 przedstawiono na rysunku 3b. Są one znacząco różne od krzywych stopów z mniejszą zawartością Ca, na których piki pochodzące od eutektyki zastąpione zostały reakcją energetyczną występującą w temperaturze 528°C. A. Suzuki [13] wraz ze współautorami podają, że dana temperatura odpowiada reakcji rozpadu fazy  $(Mg, Al)_2Ca$ . Potwierdzono ten fakt, przeprowadzając ilościową analizę badanej fazy – punkt nr 2 na rysunku 4, dzięki czemu ustalono, że stosunek atomowy Mg, Al i Ca to około 2 : 2 : 1.



a)

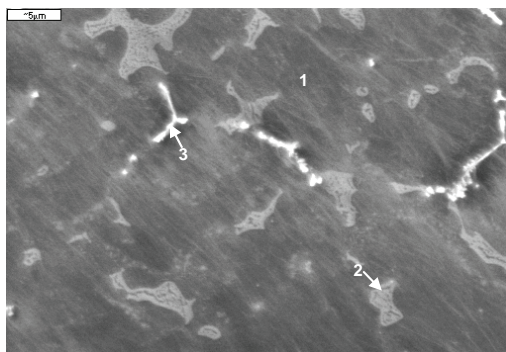


b)

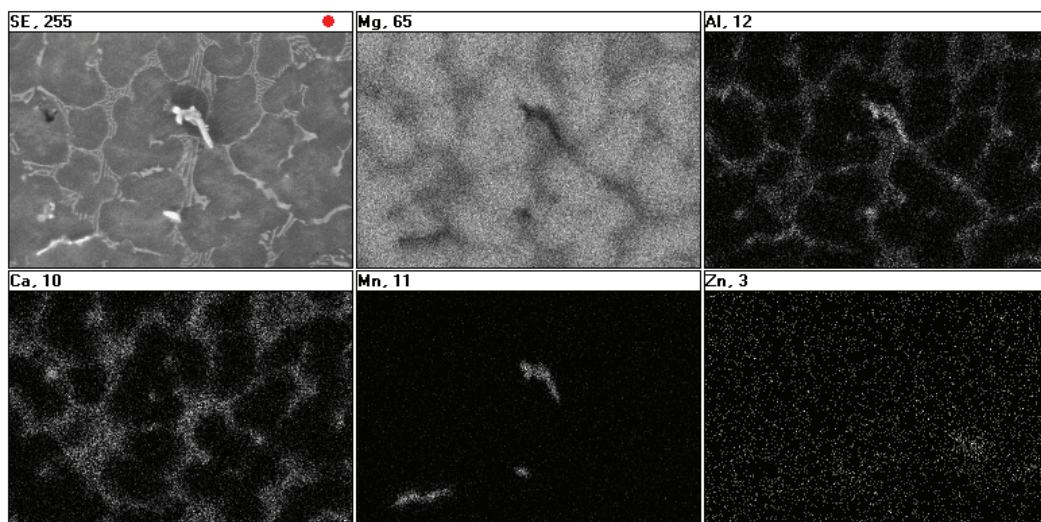
Rys. 3. Porównanie krzywych DSC badanych próbek: a) stop wyjściowy AZ91, b) stop z dodatkiem stopowym wapnia w ilości około 2,5% wag. – AZCa2,5

Dodatkowe informacje uzyskano, dokonując analizy mapy rozmieszczenia pierwiastków wykonanej dla próbki stopu AZCa2,5 (rys. 5). Ustalono, że wapń, który wprowadzono do badanego stopu nie jest rozpuszczany w osnowie. Pierwiastek ten znajduje się w wydzieleniach fazy międzymetalicznej oraz na granicach ziaren. Można założyć, że w trakcie krzepnięcia stopu z dodatkiem wapnia, Ca jest wypychany przez czoło frontu krystalizacji do przestrzeni międzydendrytycznych.



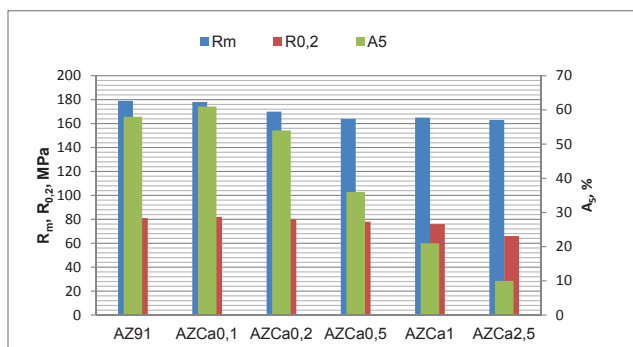


Rys. 4. Obraz SEM stopu AZCa2,5 z zaznaczonymi punktami analizy ilościowej



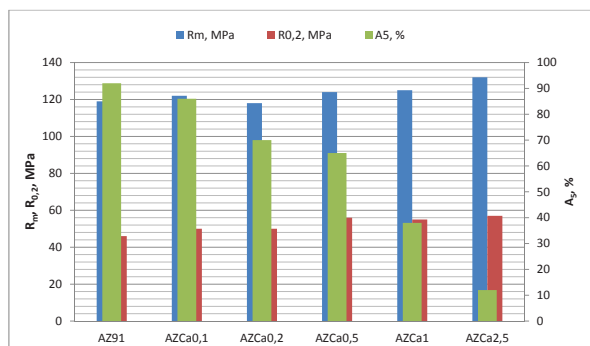
Rys. 5. Mapy rozmieszczenia pierwiastków stopu AZCa2,5

W oparciu o analizę wyników właściwości mechanicznych w temperaturze otoczenia, które przedstawiono na rysunku 6, stwierdzić można, że dodatek wapnia w badanych stopach powoduje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie oraz granicy plastyczności – w odniesieniu do stopu bazowego. Zaobserwowano wzrost wydłużenia w przypadku stopu z dodatkiem 0,1% wag. Ca; generalnie jednak plastyczność spada wraz ze wzrostem zawartości wapnia. Źródła literaturowe podają, że wapń w niewielkich ilościach działa jako modyfikator ziarna [14, 15], czym można tłumaczyć wzrost plastyczności stopu o zawartości 0,1% wag. Ca. Jednakże jednoczesny spadek wytrzymałości – szczególnie granicy plastyczności można tłumaczyć wzrostem podatności stopów z dodatkiem Ca na kruche pękanie oraz kruchością fazy  $(Mg, Al)_2Ca$  [10] – co w szczególności zaobserwować można w przypadku stopów o zawartości Ca powyżej 1% wag. W badanych stopach AZCa1 oraz AZCa2,5 obserwowano drastyczny spadek plastyczności – w odniesieniu do stopu wyjściowego (AZ91).



Rys. 6. Właściwości mechaniczne badanych stopów w temperaturze otoczenia

Wyniki statycznych prób rozciągania badanych stopów przeprowadzanych w podwyższonej temperaturze (150°C) przedstawiono na rysunku 7. Zaobserwowano wzrost wytrzymałości stopów, wraz ze zwiększeniem dodatku wapnia, przy jednoczesnym spadku plastyczności. Prawdopodobnie za wzrost wytrzymałości w podwyższonej temperaturze w odniesieniu do stopu bazowego odpowiada dystrybucja wapnia w przestrzeniach międzycytrycznych (co może utrudniać odkształcenie plastyczne materiału) oraz większa stabilność termiczna fazy  $(Mg, Al)_2Ca$  w odniesieniu do  $Mg_{17}Al_{12}$ . Obniżenie plastyczności badanych wariantów stopu spowodowane jest kruchością faz zawierających wapń.



Rys. 7. Właściwości mechaniczne badanych stopów w temperaturze 150°C

## Podsumowanie

Wnioski płynące z analizy wyników badań wpływu dodatku wapnia do stopu AZ91 wskazują na korzystny efekt wywierany przez ten pierwiastek na wytrzymałość badanych stopów w podwyższonej temperaturze, co może torować drogę do potencjalnych zastosowań. Stwierdzono duży wpływ Ca na mikrostrukturę badanych stopów. Jednocześnie ustalono, że dodatek tego pierwiastka obniża właściwości mechaniczne w temperaturze otoczenia.

Stwierdzić można, że kierunek badań jest słuszny, jednakże należy kontynuować prace w tym temacie szczególnie w aspekcie wprowadzenia do stopów magnezu zarówno dodatków Ca, jak i Sr.

## Podziękowania

Prace wykonano w ramach realizacji projektu statutowego, pt.: „Badania wpływu dodatków wapnia i strontu w stopie AZ91 na mikrostrukturę i wybrane właściwości mechaniczne (użytkowe)” (zlec. 2016/00) finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

## Literatura

1. Kojima Y.: *Project of platform science and technology for advanced magnesium alloys*. Materials Transactions, 2001, Vol. 42, No. 7, pp. 1154–1159.
2. Pekguleryuz M.O., Baril E.: *Creep Resistant Magnesium Diecasting Alloys Based on Alkaline Earth Elements*. Materials Transactions, 2001, Vol. 42, No. 7, pp. 1258–1267.
3. Luo A., Pekguleryuz M.O.: *Cast Magnesium alloys for elevated temperature application*. Journal of Material Science, 1994, Vol. 29, No. 20, pp. 5259–5271.
4. Ninomiya R., Ojiro T., Kubota K.: *Improved heat resistance of Mg-Al alloys by the Ca addition*. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, Vol. 43, No. 2, pp. 669–674.
5. Kawamura Y., Hayashi K., Koike J., Kato A., Inoue A., Masumoto T.: *High strength nanocrystalline Mg-Al-Ca alloys produced by rapidly solidified powder metallurgy processing*. Materials Science Forum, 2000, Vols. 350–351, pp. 111–116.
6. Chino Y., Kobata M., Iwasaki H., Mabuchi M.: *An investigation of compressive deformation behaviour for AZ91 Mg alloy containing a small volume of liquid*. Acta Materialia, 2003, Vol. 51, No. 11, pp. 3309–3318.
7. Anyanwu A.I., Gokan Y., Nozawa S., Suzuki A., Kamado S., Kojima Y., Takeda S.: *Development of New Die-castable Mg-Zn-Al-Ca-RE Alloys for High Temperature Applications*. Materials Transactions, 2003, Vol. 44, No. 4, pp. 562–570.
8. Polmear I.J.: *Recent Developments in Light Alloys*. Materials Transactions, JIM, 1996, Vol. 37, No. 1, pp. 12–31.
9. Hirai K., Somekawa H., Takigawa Y., Higashi K.: *Effects of Ca and Sr addition on mechanical properties of a cast AZ91 magnesium alloy at room and elevated temperature*. Materials Science and Engineering A, 2005, Vol. 403, Nos. 1–2, pp. 276–280.
10. Li P., Tang B., Kandalova E.G.: *Microstructure and properties of AZ91D alloy with Ca additions*. Materials Letters, 2005, Vol. 59, No. 6, pp. 671–675.
11. Reguła T., Fajkiel A., Dudek P., Saja K.: *Ocena skuteczności specjalnej obróbki cieplnej stopu magnezu AZ91 zapobiegającej rozrostowi ziarna*. Prace Instytutu Odlewnictwa, 2008, Vol. 48, nr 4, s. 43–50.
12. Aljarrah M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Dénès G.: *Experimental investigation of the Mg-Al-Ca System*. Journal of Alloys and Compounds, 2007, Vol. 436, pp. 131–141.
13. Suzuki A., Saddock N.D., Jones J.W., Pollock T.M.: *Solidification paths and eutectic intermetallic phases in Mg-Al-Ca ternary alloys*. Acta Materialia, 2005, Vol. 53, No. 9, pp. 2823–2834.
14. Lee Y.C., Dahle A.K., StJohn D.H.: *The role of solute in grain refinement of magnesium*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, Vol. 31, No. 11, pp. 2895–2906.
15. Azad A.: *Grain refinement of magnesium alloy AZ91E*. Master of Applied Science. University of British Columbia, 2012.



## THE EFFECT OF Ca ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AZ91 ALLOY

*Tomasz Reguła, Piotr Dudek, Aleksander Fajkiel*

*Foundry Research Institute, Department of Non-Ferrous Metal Alloys,  
ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków*

### **Abstract**

*This paper presents the results of research work related with the effect of calcium on the microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy. Samples of appropriately prepared alloy grades containing the addition of calcium in different concentrations (from 0.1 to 2.5 wt%) were examined in a static tensile test at room temperature and at elevated temperatures (150°C). Examinations of the microstructure were also carried out and DSC curves were plotted. It was found that, compared to the base AZ91 alloy, with increasing calcium concentration, the tensile strength at elevated temperatures increases, too. This effect is due to replacement of the low-melting  $Mg_{17}Al_{12}$  phase with calcium-containing phases like  $Al_2Ca$  and  $(Mg, Al)_2Ca$  and to enrichment of the interdendritic spaces with Ca. At the same time, the addition of calcium adversely affects the mechanical properties at room temperature, which can be explained by brittleness of the Mg-Al-Ca phases.*

Keywords: *magnesium alloy, alloying addition, calcium, mechanical properties, microstructure*

### **Introduction**

Due to the gradual tightening of emission standards (the new regulations in the U.S. force reduction of average fuel consumption in the offered car models to 4.3 l/100 km before 2025) and rising fuel prices, car makers strive to reduce the weight of vehicles, among others, by conversion of elements made so far from steel to new constructions made from light metal alloys.

Magnesium-based alloys have many desirable advantages, such as high specific strength and high ability to dampen vibrations and electromagnetic radiation [1]. However, the biggest advantage of Mg alloys is their low density – approximately 2/3 of aluminium and 1/4 of steel, which makes them the lightest material among all the structural alloys. Unfortunately, due to the sharp decline in mechanical properties at elevated temperatures as well as technological problems resulting from high affinity to oxygen (self-ignition in the open air during prolonged holding even at 430°C), the valuable potential of this material has not been so far fully utilised.

In the last decade, magnesium alloys with additions of rare earth metals such as scandium, cerium and neodymium were introduced to the market. These alloys are

expensive [2], and since their implementation under the conditions of the automotive industry largely depends on favourable economic balance, they did not gain the favour of the market.

Based on data published in the technical literature it was found that calcium addition improves the strength at elevated temperatures and increases the flash point of Mg alloys [3–7], but all this at the expense of lower technological properties (castability and resistance to hot cracking) [8]. Master alloys containing Ca are much cheaper than those containing rare earth metals, which makes the alloying addition of calcium economically viable. Calcium added to magnesium-based alloys has also an advantageous effect on microstructure, mainly through the grain refinement [9].

In [10] it was stated that the mechanism by which the addition of calcium exerts an effect on changes in the magnesium alloy properties at elevated temperatures consists in progressive replacement of the low-melting eutectic intermetallic phase of  $Mg_{17}Al_{12}$  with the  $Al_2Ca$  phase of high melting point.

Currently, the most popular magnesium-based casting alloy is AZ91 ( $MgAl9Zn1$ ). It has good mechanical properties at ambient temperature, good castability and satisfactory corrosion resistance [11].

In this study it was decided to improve the mechanical properties of AZ91 alloy at elevated temperatures through the introduction of calcium-based alloying additions in an amount from 0.1 to 2.5 wt%. The effect of calcium addition on the basic mechanical properties and microstructure of the alloys produced was also examined.

## Research methodology

Ingots of AZ91 alloy were loaded into a Czylok M20 resistance furnace with an aluminium steel crucible, and were melted under a protective atmosphere consisting of a mixture of Ar +  $SF_6$ . At a temperature of 700°C, a Ca-Al master alloy with the calcium content of 85 wt% was added, to achieve the preset target level of this element (0.1 to 2.5 wt%) in the melt. Due to the calcium “burning out” effect, proper choice of the master alloy quantity introduced into the metal bath was a key element in these studies. The furnace for the treatment and “burning out” of the calcium-based master alloy when introduced to the melt are shown in Figure 1 a–b.

In this way, alloys of the chemical composition shown in Table 1 were produced.

Alloys were poured into a metal mould used for casting of the tensile samples. To maintain a uniform cooling rate, the mould surface was kept at a temperature of about 150°C.

Mechanical properties were tested on an INSTRON 8800M machine at 1 mm/min traverse feed. Round cross-section samples for static tensile test at normal ( $\varnothing$  10 mm) and high ( $\varnothing$  5 mm) temperature were prepared according to PN-EN 10002-1 and PN-EN 10002-5 Standards.



a)



b)

Fig. 1. The work stand for magnesium alloy melting: a) melting of base alloy, b) introducing the addition of Ca-Al master alloy

Table 1. Chemical composition of alloys produced

Alloy	Chemical composition, wt%				
	Ca	Al	Zn	Mn	Mg
AZ91	0.00	8.43	0.18	0.65	balance
AZCa0.1	0.07	8.30	0.21	0.62	balance
AZCa0.2	0.23	8.62	0.18	0.66	balance
AZCa0.5	0.46	8.40	0.22	0.58	balance
AZCa1	1.15	8.64	0.21	0.65	balance
AZCa2.5	2.40	8.60	0.22	0.60	balance

Microstructural analysis was carried out on properly prepared samples using an Axio Observer Z1m optical metallographic microscope and a 420 STEREOSCAN electron microscope equipped with an EDS LINK ISIS 300 X-ray microanalyser.

Differential scanning calorimetry studies were performed in a Netzsch DSC 404 C calorimeter. The choice of the measurement conditions aimed at minimising the oxidation rate of alloys.

Measurements were carried out in graphite crucibles in an atmosphere of pure argon (70 ml/min) at a heating and cooling rate of 10 K/min. Before measurements, calibration of the DSC device was performed to adapt it to the actual measurement conditions. Before each measurement, pumping off and feeding of pure argon to the measurement area was repeated 3 times.

## Discussion of results

Microstructures of the base AZ91 alloy without the addition of Ca and with the addition of 0.1, 0.2, 0.5, 1.15 and 2.5 wt% Ca, respectively, are shown in Figure 2. The structure of the base AZ91 alloy (Fig. 2a) is composed of a matrix, which is an alpha solid solution, and a eutectic  $Mg_{17}Al_{12}$  phase, present mainly at grain boundaries. These observations were confirmed by analysis of the differential scanning calorimetry (DSC) curves plotted for the examined samples. On the curve obtained after heating the base alloy samples (Fig. 3a), there are three peaks that appear at temperatures of 429, 507 and 595°C, respectively. The first peak corresponds to the temperature of the endothermic decomposition of a eutectic  $Mg_{17}Al_{12}$  phase, the second peak corresponds to the solidus line and the third one to the liquidus line of the tested alloy.

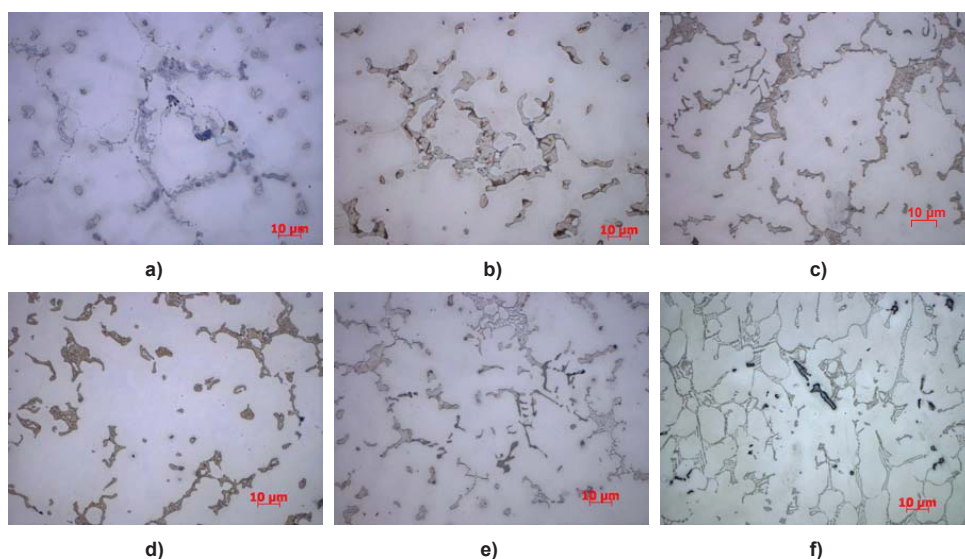
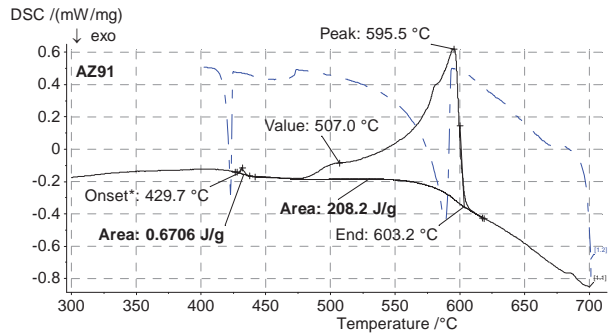


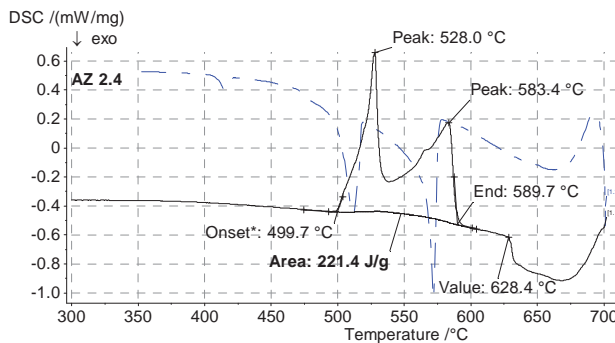
Fig. 2. Microstructure of base alloy (a) and with Ca additions amounting to 0.1 wt% (b), 0.2 wt% (c), 0.5 wt% (d), 1 wt% (e) and 2.5 wt% (f)

Analysing the microstructural images of samples that contain the addition of calcium it can be concluded that the presence of this element restricts the occurrence of the  $Mg_{17}Al_{12}$  phase. Figures 2b–f show gradual change in the morphology of eutectic phases, resulting from the  $Mg_{17}Al_{12}$  phase being “pushed out” by the calcium-containing phases. These observations were confirmed by the results of differential scanning calorimetry. On the DSC curves of alloys studied, a gradual disappearance of the peak occurring at a temperature of about 430°C in relation with the presence of the  $Mg_{17}Al_{12}$  phase was observed. In alloys with the calcium content above 1%, the  $Mg_{17}Al_{12}$  phase has been completely replaced by the calcium-bearing phases of  $Al_2Ca$  and  $(Mg, Al)_2Ca$  (as is apparent from the ternary phase equilibrium diagram at 25°C [12]), forming together with the primary solution, a network of eutectic precipitates at the grain boundaries.

The DSC curves of AZCa2.5 alloy are shown in Figure 3b. They obviously differ from the curves plotted for alloys with a lower content of Ca, where peaks originating from the eutectic were replaced by energy reaction occurring at 528°C. A. Suzuki and co-authors [13] have indicated that this temperature corresponds to the reaction of decomposition of the  $(\text{Mg, Al})_2\text{Ca}$  phase. This fact was further confirmed by a quantitative analysis performed on the examined phase (see point 2 in Figure 4), and due to this it was found that the atomic ratio of Mg, Al and Ca is roughly 2 : 2 : 1.



a)



b)

Fig. 3. Comparison of DSC curves of the examined samples: a) base AZ91 alloy, b) AZCa2.5 alloy with about 2.5 wt% of the calcium alloying addition

Additional information was obtained from the examination of the distribution maps of elements present in the AZCa2.5 alloy sample (Fig. 5). It was observed that calcium introduced to the examined alloy did not dissolve in the matrix. Its presence was traced in the precipitates of metallic phases and at the grain boundaries. It can be assumed that during solidification of the alloy with an addition of calcium, the progressing front of solidification has been “pushing” this calcium to the interdendritic spaces.



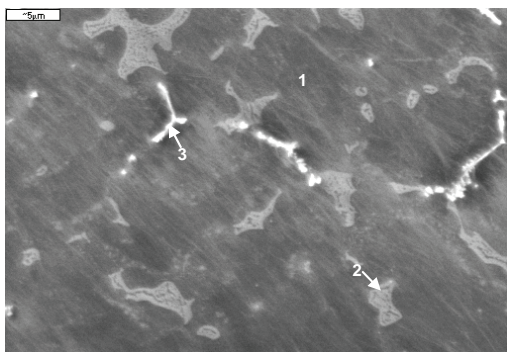


Fig. 4. SEM image of AZCa2.5 alloy with selected and marked points of the quantitative analysis

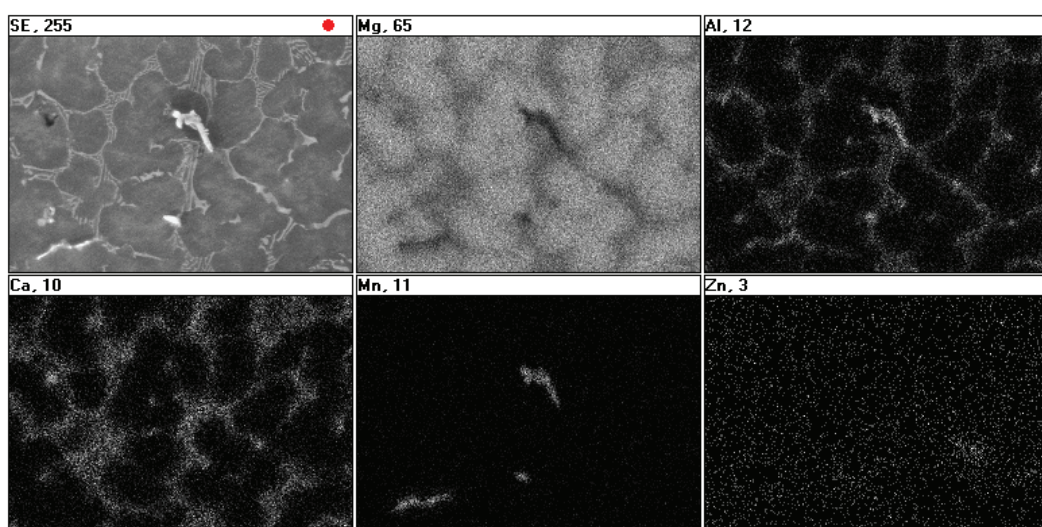


Fig. 5. Maps of the distribution of elements in AZCa2.5 alloy

Based on the results of the mechanical tests carried out at ambient temperature, as shown in Figure 6, it can be stated that, compared with base alloy, calcium addition to the examined alloys has reduced the tensile strength and yield point. On the other hand, elongation has increased in the alloy with 0.1 wt% Ca, although generally plastic properties suffered a deterioration with the increasing content of this element. Literature sources report that small amounts of calcium act as a grain modifier [14, 15], which can explain the increase of plastic properties in alloy containing 0.1 wt% Ca. Generally, however, the simultaneous loss of strength, yield strength in particular, can be attributed to the increased susceptibility of calcium-containing alloys to brittle fracture and to the presence of a brittle  $(\text{Mg, Al})_2\text{Ca}$  phase [10], easy to note particularly in the case of alloys containing calcium in an amount higher than 1 wt% Ca. Compared with base alloy (AZ91), in the examined alloys of AZCa1.0 and AZCa2.5, a dramatic decrease of the plastic properties was recorded.

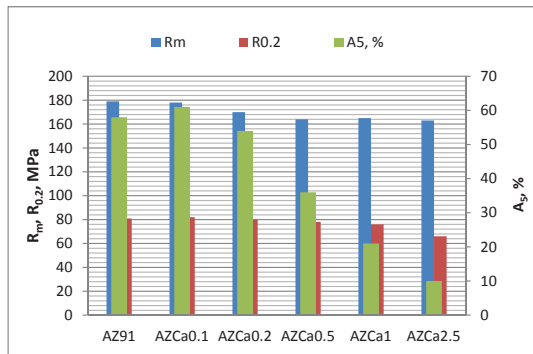


Fig. 6. Mechanical properties of alloys examined at ambient temperature

The results of static tensile test carried out on the examined alloys at elevated temperature (150°C) are shown in Figure 7. Alloys were reported to increase their strength with the increasing addition of calcium, combined with a drop in ductility. Probably for the strength increase at elevated temperatures in relation to the base alloy is responsible the distribution of calcium in interdendritic spaces (which can arrest the plastic deformation of the material) and higher thermal stability of the (Mg, Al)<sub>2</sub>Ca phase compared with the Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase. The inferior plastic properties of the examined alloy grades are due to brittleness of the alloying phases containing calcium.

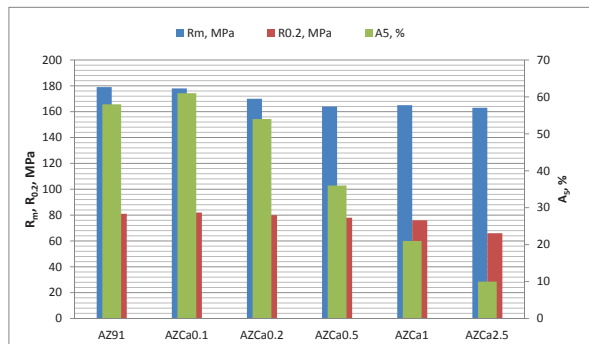


Fig. 7. Mechanical properties of the examined alloys at a temperature of 150°C

## Summary

The conclusions drawn from the analysis of the effect of calcium additions to AZ91 alloy showed beneficial influence of this element on the strength of the examined alloys at elevated temperatures, which could pave the way for potential applications. High impact of calcium on the microstructure of the examined alloys was reported. At the same time, it was established that an addition of this element is responsible for the deterioration of mechanical properties at ambient temperature.

It can be stated that the direction adopted in the conducted research is correct, and it is recommended to continue work on this subject, especially as regards the additions of both Ca and Sr introduced to magnesium alloys.

## Acknowledgements

Studies were carried out within the framework of a statutory project No. 2016/00, entitled „Investigating the effect of calcium and strontium additions to AZ91 alloy on the microstructure and selected mechanical and functional properties”, funded by the Ministry of Science and Higher Education.

## References

1. Kojima Y.: *Project of platform science and technology for advanced magnesium alloys*. Materials Transactions, 2001, Vol. 42, No. 7, pp. 1154–1159.
2. Pekguleryuz M.O., Baril E.: *Creep Resistant Magnesium Diecasting Alloys Based on Alkaline Earth Elements*. Materials Transactions, 2001, Vol. 42, No. 7, pp. 1258–1267.
3. Luo A., Pekguleryuz M.O.: *Cast Magnesium alloys for elevated temperature application*. Journal of Material Science, 1994, Vol. 29, No. 20, pp. 5259–5271.
4. Ninomiya R., Ojio T., Kubota K.: *Improved heat resistance of Mg-Al alloys by the Ca addition*. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, Vol. 43, No. 2, pp. 669–674.
5. Kawamura Y., Hayashi K., Koike J., Kato A., Inoue A., Masumoto T.: *High strength nanocrystalline Mg-Al-Ca alloys produced by rapidly solidified powder metallurgy processing*. Materials Science Forum, 2000, Vols. 350–351, pp. 111–116.
6. Chino Y., Kobata M., Iwasaki H., Mabuchi M.: *An investigation of compressive deformation behaviour for AZ91 Mg alloy containing a small volume of liquid*. Acta Materialia, 2003, Vol. 51, No. 11, pp. 3309–3318.
7. Anyanwu A.I., Gokan Y., Nozawa S., Suzuki A., Kamado S., Kojima Y., Takeda S.: *Development of New Die-castable Mg–Zn–Al–Ca–RE Alloys for High Temperature Applications*. Materials Transactions, 2003, Vol. 44, No. 4, pp. 562–570.
8. Polmear I.J.: *Recent Developments in Light Alloys*. Materials Transactions, JIM, 1996, Vol. 37, No. 1, pp. 12–31.
9. Hirai K., Somekawa H., Takigawa Y., Higashi K.: *Effects of Ca and Sr addition on mechanical properties of a cast AZ91 magnesium alloy at room and elevated temperature*. Materials Science and Engineering A, 2005, Vol. 403, Nos. 1–2, pp. 276–280.
10. Li P., Tang B., Kandalova E.G.: *Microstructure and properties of AZ91D alloy with Ca additions*. Materials Letters, 2005, Vol. 59, No. 6, pp. 671–675.
11. Reguła T., Fajkiel A., Dudek P., Saja K.: *Evaluating the effectiveness of special heat treatment carried out on AZ91 magnesium alloy to prevent the grain growth*. The Transactions of the Foundry Research Institute, 2008, Vol. 48, No. 4, pp. 43–50 (in Polish).
12. Aljarrah M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Dénès G.: *Experimental investigation of the Mg–Al–Ca System*. Journal of Alloys and Compounds, 2007, Vol. 436, pp. 131–141.
13. Suzuki A., Saddock N.D., Jones J.W., Pollock T.M.: *Solidification paths and eutectic intermetallic phases in Mg–Al–Ca ternary alloys*. Acta Materialia, 2005, Vol. 53, No. 9, pp. 2823–2834.
14. Lee Y.C., Dahle A.K., StJohn D.H.: *The role of solute in grain refinement of magnesium*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, Vol. 31, No. 11, pp. 2895–2906.
15. Azad A.: *Grain refinement of magnesium alloy AZ91E*. Master of Applied Science. University of British Columbia, 2012.