

# Wpływ zabiegu modyfikowania zaprawą ZnTi3,2 na mikrostrukturę stopu ZnAl10

G. Piwowarski<sup>a</sup>, J. Buraś<sup>b</sup>, W.K. Krajewski<sup>c</sup>

<sup>a, b, c</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie. Wydział Odlewnictwa  
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

\* e-mail: piwgrz@agh.edu.pl

Otrzymano 22.10.2013, zaakceptowano do druku 12.12.2013

## Streszczenie

Publikacja dotyczy zabiegu modyfikowania podwójnych stopów Zn o średniej zawartości aluminium dodatkiem zaprawy zawierającej tytan i obejmuje badania wpływu zabiegu modyfikowania na stopień rozdrobnienia mikrostruktury stopu Zn-10% mas. Al (ZnAl10) odlewane do formy piaskowej. Badany stop został rozdrabniany zaprawą modyfikującą Zn – 3,2% mas. Ti, wprowadzającą do metalu Ti. Na podstawie dokonanej oceny obrazów mikrostruktury stopu wyjściowego niemodyfikowanego i zmodyfikowanego zmiennym dodatkiem Ti zawartego w zaprawie modyfikującej stwierdzono, że zastosowana zaprawa modyfikująca powoduje określone, w zależności od ilości wprowadzonego do stopu Ti, rozdrobnienie ziarna stopu w stosunku do stopu wyjściowego niemodyfikowanego. Z kolei wyniki uzyskane w przeprowadzonej analizie termicznej potwierdzają zarodkotwórcze działanie użytej do badań zaprawy.

**Słowa kluczowe:** stopy cynku, rozdrabnianie ziarna, modyfikacja stopu, analiza termiczna, mikrostruktura stopu.

## 1. Wprowadzenie

Modyfikacja odlewniczych stopów na bazie metali nieżelaznych, głównie aluminium, jest powszechną praktyką, która pozwala otrzymać drobnoziarnistą strukturę, co pozytywnie wpływa na zmianę ich właściwości. Wysokoaluminowe stopy cynku charakteryzują się dobrymi właściwościami odlewniczymi oraz mechanicznymi, jednak po odlaniu wykazują gruboziarnistą strukturę, co przekłada się w sposób znaczący na pogorszenie ich właściwości wytrzymałościowych, a w szczególności wydłużenia. W związku z tym, w technologii tych stopów stosuje się szereg zabiegów mających na celu uzyskanie drobnoziarnistej struktury i polepszenie ich właściwości. Celem niniejszego opracowania jest zbadanie wpływu zabiegu modyfikowania na zmianę stopnia rozdrobnienia struktury stopów Zn o średniej zawartości aluminium. Badaniom poddano stop Zn – 10% mas. Al (ZnAl10), zmodyfikowany przed odlaniem do formy piaskowej dodatkiem zaprawy modyfikującej Zn – 3,2% mas. Ti (ZnTi3,2). W ramach

pracy przeprowadzono badania mikrostruktury stopu wyjściowego i stopu zmodyfikowanego zmiennym dodatkiem Ti oraz analizie termiczną dla ww. stopu wyjściowego i po modyfikacji [1, 2, 3].

## 2. Materiały i metodyka badań

Do badań wytopiono stop Zn – 10% mas. Al (ZnAl10), reprezentujący grupę stopów przemysłowych ZA-8 i ZA-12, który następnie poddano zabiegowi modyfikowania zaprawą ZnTi3,2. Stop wyjściowy ZnAl10 wytopiono z elektrolitycznego cynku Z1 (99.999%) i elektrolitycznego aluminium AR1 (min. 99.99%), w elektrycznym piecu oporowym, a następnie odlewano w postaci wałków o masie ok. 0,5 kg. Wałki stanowiły jednorodny wsad, który był następnie w trakcie badań przetapiany w elektrycznym piecu oporowym PT12, prod. Czyłok, Polska. Piec PT12 wyposażony jest standardowo w system automatycznej regulacji temperatur oraz w wersji wykonania specjalnego w system atmosfery ochronnej i umożliwia jednorazowe

przetopienie ok. 4 kg stopów Zn. Masa przetapianego wsadu wynosiła ok. 1 kg. Próbki do badań strukturalnych odlewano jako wałki o średnicy 32 mm i wysokości ok. 80 mm. Próbki odlewane były do form suszonych, wykonanych z klasycznej masy bentonitowej. Kąpiel metalową przegrzewano do temperatury ok. 500 °C. Następnie wprowadzano zaprawę modyfikującą i po jej rozpuszczeniu (przeciętnie ok. 2 min.), mieszano kąpiel przez ok. 2 min. prętem alundowym w celu ujednorodnienia składu i równomiernego rozprowadzenia zaprawy w kąpeli. Następnie, po usunięciu zgarów stop odlewano do wysuszonej formy piaskowej. Zastosowanie formy piaskowej umożliwiło w dużym stopniu wyeliminowanie wpływu szybkości stygnięcia na rozdrobnienie ziaren odlewów, co ma miejsce przy stygnięciu w formie metalowej i utrudnia ocenę skuteczności modyfikatora. Z odlanego w formie piaskowej wałka wycinano próbki o wysokości ok. 30 mm (rys. 1), przeznaczone do badań strukturalnych metodami mikroskopii optycznej (LM). Zgłady próbek, przeznaczonych do mikroskopowych badań optycznych LM (*light microscopy*) szlifowano, następnie polerowano.

Wypolerowane próbki trawiono Nitałem. Obserwacja mikrostruktury stopu ZnAl10 została wykonana za pomocą mikroskopu Zeiss Axio Imager M2m.



Rys. 1. Próbki po obróbce powierzchni czołowych

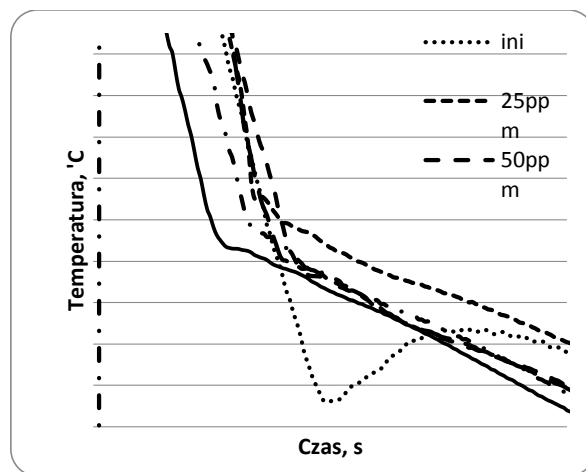
### 3. Wyniki badań

Stop wyjściowy ZnAl10 odlany do wysuszonej formy piaskowej posiada gruboziarnistą strukturę. W mikrostrukturze stopu ZnAl10 wyjściowego niemodyfikowanego występują, obok innych składników, duże rozgałęzione dendryty roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$  cynku w aluminium – Rys. 2 a). Taka postać struktury jest niekorzystna z punktu widzenia kształtowania plastycznych właściwości stopów Zn o średniej zawartości aluminium, odlanych do form piaskowych i wymaga ona rozdrobnienia poprzez zastosowanie zabiegu modyfikowania.

Po dodaniu tytanu w ilości. 25 ppm w stosunku do masy modyfikowanego stopu, wprowadzonego w zaprawie ZnTi3,2 obserwuje się istotne rozdrobnienie dendrytów mikrostruktury. Zastosowana zaprawa modyfikująca powoduje wraz z rozdrobnieniem struktury również zmianę morfologii mikrostruktury, a mianowicie kształt dendrytów roztworu stałego cynku w aluminium  $\alpha(\text{Al})$  ulega zmianie od rozgałęzionej postaci „liniowej” do postaci „zwartej” (rys. 3).

Na rysunkach od 4 do 7 przedstawiono mikrostruktury stopu ZnAl10 modyfikowanego dodatkiem tytanu w ilości kolejno 50, 100, 200 i 400 ppm w stosunku do masy wsadu. Wraz ze wzrostem ilości wprowadzanego tytanu obserwuje się znaczne ograniczenie rozrostu dendrytów aż do postaci bardzo zwartej. Efekt znacznego rozdrobnienia mikrostruktury widać przy dodatku tytanu w ilości 25, 50 i 100 ppm. Modyfikacja większym dodatkiem tytanu, tj. 200 i 400 ppm nie skutkuje dalszym rozdrobnieniem dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ ,

które po dodatku 50 -1 100 ppm Ti przybierają postać już dość zwartą, w niektórych przypadkach przypominającą zdeformowaną kulę. Przeprowadzona równolegle analiza termiczna wykazała, że w niemodyfikowanym stopie wyjściowym, to jest bez dodatku tytanu, początek krystalizacji odpowiada temperaturze około 423 °C – rys. 8. Dodatek zaprawy modyfikującej ZnTi3,2 w ilości wprowadzającej 25 ppm Ti w stosunku do masy modyfikowanego stopu, powoduje zmniejszenie przechłodzenia i rekalescencji na krzywej chłodzenia, oraz, co istotne, początek zarodkowania zostaje przesunięty ku wyższej temperaturze w porównaniu ze stopem niemodyfikowanym. Porównanie wyników dla różnych dodatków Ti pozwala zauważyć, iż początek krystalizacji dla dodatku Ti od 25 do 400 ppm powoduje przesunięcie temperatury początku krystalizacji z 423 °C dla stopu wyjściowego do 427 °C dla stopu modyfikowanego dodatkiem Ti w ilości 400 ppm. Na podstawie wyników z przeprowadzonej analizy termicznej można stwierdzić, że stop ZnAl10 zmodyfikowany zaprawą ZnTi3,2 krystalizuje przy zmniejszonym przechłodzeniu i zmniejszonej rekalescencji na krzywej stygnięcia co przy jednoczesnym rozdrobnieniu struktury jest charakterystyczne dla zapraw o działaniu zarodkotwórczym.

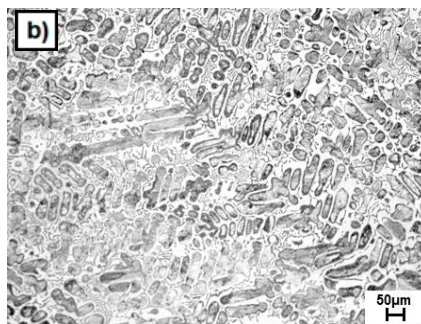
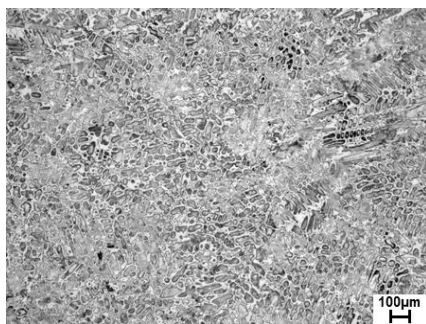


Rys. 8. Krzywe stygnięcia stopu ZnAl10 przed i po modyfikacji [5]

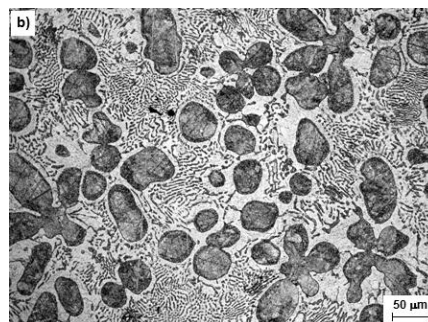
### 4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników można stwierdzić, że zastosowana w zabiegu modyfikowania stopów cynku o średniej zawartości aluminium zaprawa ZnTi3,2 powoduje rozdrobnienie struktury stopu, a stopień tego rozdrobnienia zależy od ilości wprowadzonego z zaprawą Ti. Na podstawie wyników z przeprowadzonej analizy termicznej –można zauważyć, że stop ZnAl10 zmodyfikowany zaprawą ZnTi3,2 krystalizuje przy zmniejszonym przechłodzeniu i przy zmniejszonej rekalescencji na krzywej temperatury, co jest charakterystyczne dla zapraw o działaniu zarodkotwórczym i znajduje potwierdzenie w literaturze [4]. Przeprowadzone badania potwierdziły, że zastosowana do badań zaprawa modyfikująca wykazuje wysoką efektywność rozdrabniania ziaren  $\alpha(\text{Al})$  stopów Zn o średniej zawartości aluminium, co powinno skutkować polepszeniem właściwości plastycznych.

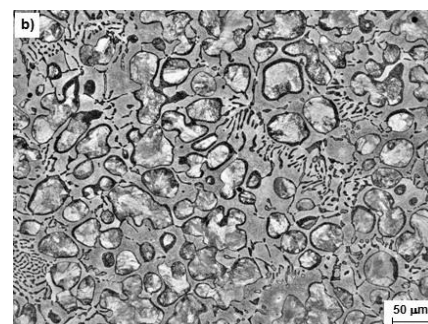
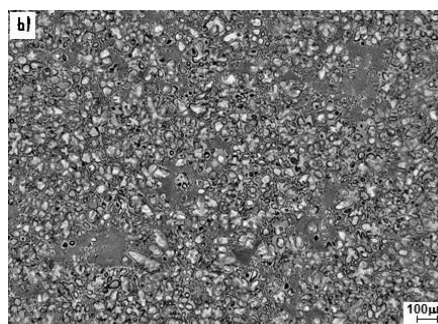
**a)**



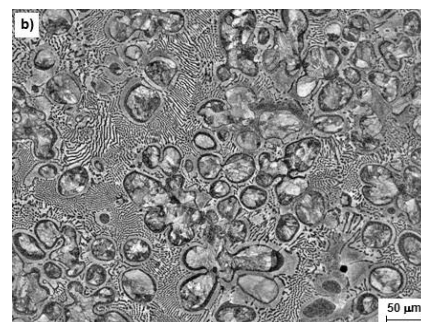
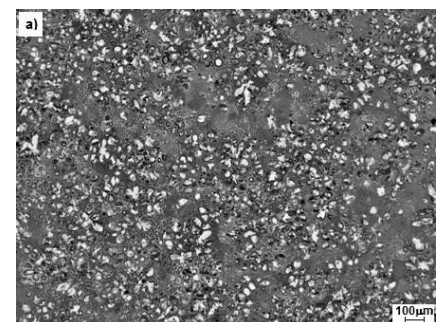
Rys. 2. Mikrostruktura stopu ZnAl10 wyjściowego, (a) – pow. 50x, trawione Nitałem, (b) – pow.100x, trawione Nitałem



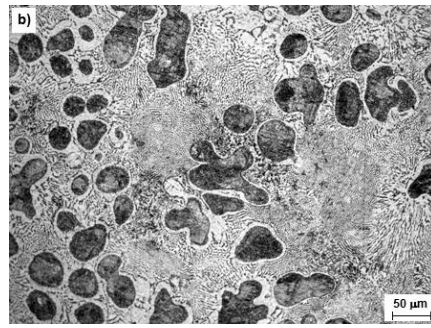
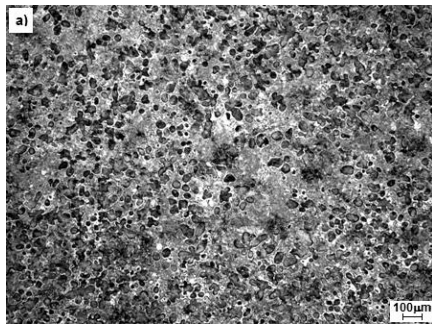
Rys. 3. Mikrostruktura stopu ZnAl10 zmodyfikowana dodatkiem 25ppm Ti, (a) – pow. 50x, trawione Nitałem, (b) – pow.100x, trawione Nitałem



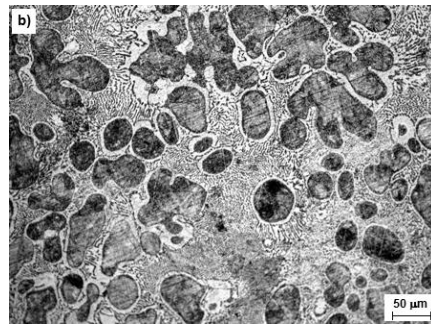
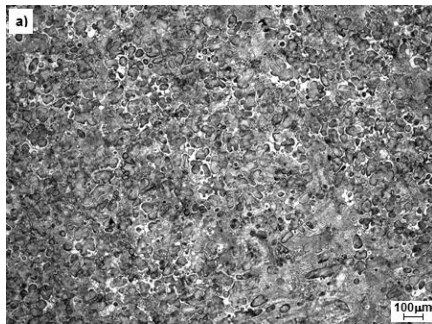
Rys. 4. Mikrostruktura stopu ZnAl10 zmodyfikowana dodatkiem 50 ppm Ti: (a) – pow. 50x, trawione Nitałem, (b) – pow.100x, trawione Nitałem



Rys. 5. Mikrostruktura stopu ZnAl10 zmodyfikowana dodatkiem 100 ppm Ti, (a) – pow. 50x, trawione Nitałem, (b) – pow.100x, trawione Nitałem



Rys. 6. Mikrostruktura stopu ZnAl10 modyfikowana dodatkiem 200 ppm Ti, (a) – pow. 50x, trawione Nitaliem, (b) – pow.100x, trawione Nitaliem



Rys. 7. Mikrostruktura stopu ZnAl10 zmodyfikowana dodatkiem 400 ppm Ti, (a) – pow. 50x, trawione Nitaliem, (b) – pow.100x, trawione Nitaliem

## Podziękowania

Autorzy składają podziękowania Narodowemu Centrum Nauki (NCN) za finansowe wsparcie w ramach projektu nr 2011/01/N/ST8/07054.

## Literatura

- [1] Krajewski, W.K. (2001). Kształtowanie struktury stopów Zn-Al dodatkiem zaprawy Zn-Ti, Kraków.
- [2] Adamski, C., Rzadkosz, S. (1992). Metalurgia i odlewnictwo metali nieżelaznych. Stopy cynku oraz stopy miedzi, Kraków.
- [3] Krajewski, W.K. (2013). Stopy cynku z aluminium. Rodzaje, właściwości, zastosowanie. AKAPIT. Kraków.
- [4] Krajewski, W.K. (2000). DTA examinations of the solidification course of medium-aluminium zinc alloys modified with Ti. Metallurgy and Foundry Engineering 40, pp. 143-146.
- [5] Piwowarski, G., Krajewski, W.K., Buraś, J. (2013). Analiza termiczna stopu ZnAl10 zmodyfikowanego zmiennym dodatkiem zaprawy ZnTi3,2, Prace Szkoły Inżynierii Materiałowej – Monografia, AKAPIT, Krynica.

# Influence of the Modification by ZnTi<sub>3,2</sub> Grain-Refiner on the ZnAl<sub>10</sub> Alloy Microstructure

## Abstract

The paper deals with grain-refinement of the sand-cast binary medium-aluminium Zn-10 mas. % alloy (ZnAl<sub>10</sub>) by using the Zn-3.2 mas. %Ti master alloy. Basing on the structure analysis it was stated that the master alloy causes significant grain-refinement in comparison with the initial, no modified alloy. Thermal analysis of the cooling curves stated that the modified alloys had increased nucleation temperatures and, at the same time, decreased recalescence – which proves nucleating action of the Zn-3.2 mas. %Ti master alloy in the examined alloy.