



IRANIAN FOUNDRYMEN'S
SOCIETY

Founding Research Journal

Effect of Calcium on Oxidation Resistance and Fluidity of Magnesium Alloy AZ91

Shima Paridari¹, Hassan Saghafian^{2*}, Ghasem Eisaabadi³

1. M.Sc. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology.

2. Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology.

3. Assistant Professor, Department of Material and Metallurgical Engineering, Arak University.

Received: 27 November 2018
Accepted: 17 January 2019

Abstract:

Mg alloy is easily oxidized during melting in the unprotected atmosphere. This affects on the quality and cleanness of the alloy. In addition, the presence of oxide layer on the surface of melt decreases its fluidity so use of magnesium alloys in thin-film casting is faced with Serious limitation. In this paper, effect of adding calcium on the oxidation resistance and fluidity of AZ91 alloy melt have been investigated. For this purpose, samples of AZ91 alloy were prepared with different amounts of calcium. Afterward samples were stored at 700 ° C for different periods of time in furnace atmosphere .Microstructural, GI-XRD and surface oxidation tests showed that, a dense and compact oxide film composed of CaO is formed on surface, which performs melt protection and prevents penetrating of oxygen into the melt .As a result, the melt stables at a temperature of 700 ° C without presence of a protective gas .The most important advantage of use of calcium in magnesium alloys is not applying protective gases such as SF₆. To investigate the fluidity of AZ91 alloy in the presence of calcium, the fluidity test was performed by using spiral pattern. The test results showed that by adding calcium, length of fluidity increased from about 100 mm to 340 mm.

Keywords:

Mg alloys,
Oxidation,
Calcium,
SF₆,
Fluidity.

Journal homepage: www.foundingjournal.ir

Please cite this article using:

Paridari S., Saghafian H., Eisaabadi G., Effect of calcium on oxidation resistance and fluidity of magnesium alloy AZ91, in Persian, Founding Research Journal, 2018, 2(3) 193-200.

DOI: 10.22034/FRJ.2019.155605.1065

Corresponding Author:

Hassan Saghafian, Associate Professor

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology,
P.O. Box 16846-13114, Narmak, Tehran, Iran. Tel/Fax: +98 21 77240371.

E-mail: Saghafian@iust.ac.ir



انجمن علمی ریخته‌گری ایران

فصل‌نامه علمی پژوهشی

پژوهش‌نامه ریخته‌گری

اثر کلسیم بر مقاومت به اکسیداسیون و سیالیت آلیاژ منیزیم AZ91

شیمایا پریدری، حسن ثقفیان لاریجانی^{۲*}، قاسم عیسی‌آبادی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، Shimaparidari@yahoo.com

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، Saghafian@iust.ac.ir (نویسنده مکاتبه کننده)

۳- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، g-eisaabadi@araku.ac.ir

چکیده:

دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۰۶

پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۲۷

آلیاژ منیزیم AZ91، در حالت مذاب در اتمسفر حفاظت نشده به سرعت اکسید می‌شود که کیفیت و تمیزی آلیاژ را تحت تاثیر قرار می‌دهد. علاوه بر این حضور لایه اکسیدی روی مذاب از سیالیت آن می‌کاهد که به همین دلیل استفاده از آلیاژهای منیزیم در ریخته‌گری مقاطع نازک با محدودیت جدی روبه‌رو است. در این مقاله، اثر افزودن کلسیم بر افزایش مقاومت به اکسیداسیون و سیالیت مذاب آلیاژ AZ91 مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور، نمونه‌هایی از آلیاژ AZ91 تهیه و مقادیر مختلف کلسیم به آن اضافه شد. سپس نمونه‌ها در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان‌های مختلف در اتمسفر کوره بدون گاز محافظ نگهداری شدند. بررسی‌های سطح نمونه، GI-XRD از سطح و آزمون اکسیداسیون نشان می‌دهند که در سطح، فیلم اکسیدی چگال و فشرده متشکل از MgO و CaO ایجاد می‌شود که عمل حفاظت از مذاب را انجام می‌دهد و از نفوذ اکسیژن به مذاب جلوگیری می‌کند. در نتیجه مذاب در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بدون حضور گاز محافظ پایدار باقی می‌ماند. مزیت استفاده از کلسیم در آلیاژهای منیزیم، حذف گازهای گران‌قیمت گل‌خانه‌ای همچون SF₆ است. برای بررسی میزان پیشروی مذاب آلیاژ AZ91 در حضور کلسیم، آزمایش ارزیابی سیالیت با استفاده از قالب ماریچ (اسپیرال) انجام شد. نتایج آزمایش نشان داد که با افزودن کلسیم (در مقادیر ۱/۵-۰/۵ و ۲ درصد وزنی) طول سیالیت از حدود ۱۰۰ میلی‌متر به ۳۴۰ میلی‌متر افزایش پیدا کرد.

واژه‌های کلیدی:

آلیاژهای منیزیم،

اکسیداسیون،

کلسیم،

فیلم اکسیدی،

SF₆،

سیالیت.

۱- مقدمه

و در نتیجه کاهش سیالیت آن را برطرف نمود، این مقاطع به راحتی توسط آلیاژهای منیزیم، قابل ریخته‌گری خواهند بود [۶].

همان‌طور که بیان شد، منیزیم و آلیاژهای آن، مقاومت پایینی در برابر اکسید شدن از خود نشان می‌دهند. این موضوع، به دلیل ماهیت فیلم اکسید سطحی MgO است. در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، آلیاژهای منیزیم در حالت جامد شروع به اکسید شدن می‌کنند و رفته رفته فیلم اکسیدی متخلخل‌تر شده و مقاومت خود را از دست می‌دهد. با افزایش دما و رسیدن به دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت اکسید شدن به شدت افزایش می‌یابد و شروع به سوختن می‌کند. فیلم اکسیدی MgO، یک لایه ضعیف و متخلخل است که از دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به بعد،

آلیاژهای منیزیم با داشتن چگالی در حدود ۱/۸ g/cm³، یکی از سبک‌ترین مواد در صنعت محسوب می‌شوند. این آلیاژها، از ویژگی‌های منحصر به فردی همچون استحکام ویژه بالا، قابلیت ریخته‌گری و ماشین‌کاری خوب و نیز قابلیت بازیافت برخوردارند. بر خلاف این ویژگی‌ها، نقطه ضعف این دسته از مواد یعنی مقاومت پایین در برابر اکسید شدن، باعث محدودیت استفاده از آن‌ها در صنعت شده است [۱-۴].

از طرف دیگر، ریخته‌گری مقاطع نازک، به خصوص در صنعت خودرو، بسیار مورد توجه صنعت‌گران است. برای ریخته‌گری مقاطع نازک، آلیاژهای منیزیم گزینه بسیار مناسبی هستند [۵]. از این رو، در صورتی که بتوان نقطه ضعف آلیاژهای منیزیم، یعنی مقاومت پایین در برابر اکسید شدن

از آنجا که بررسی‌های بسیار کمی بر سیالیت آلیاژهای منیزیم از دیدگاه کیفیت مذاب انجام شده است، در این مقاله، تاثیر کلسیم بر بهبود مقاومت به اکسیداسیون آلیاژهای منیزیم با انجام آزمون‌های اکسیداسیون، بررسی ریزساختاری، GI-XRD و همچنین تغییر طول سیالیت آلیاژ در حضور این ماده، مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد آزمایش

در این پژوهش از آلیاژ AZ91 با ترکیب شیمیایی شامل ۹۰ درصد وزنی منیزیم، ۹ درصد وزنی آلومینیم و ۱ درصد وزنی روی استفاده شد. بوته‌های فولادی به قطر ۱۵۰ میلی‌متر و ارتفاع ۳۰۰ میلی‌متر و کوره مقاومتی آذر کوره - مدل VM16L-1200 با حداکثر توان ۴/۸ کیلووات برای ذوب آلیاژ مورد استفاده قرار گرفتند. قالب‌های آهنی استوانه‌ای به قطر ۵۰ میلی‌متر و ارتفاع ۳۰ میلی‌متر برای ریختن نمونه‌های شاهد و اکسیداسیون تهیه شدند. برای اندازه‌گیری دما در تمامی مراحل از ترموکوپل نوع K استفاده شد. قابل ذکر است که تمامی وسایل از جمله بوته، سرباره‌گیر، قالب و سایر تجهیزات قبل از ریخته‌گری، پیش‌گرم شدند.

برای مشاهده ریزساختار، در ابتدا نمونه‌ها تا سنباده P1200 سنباده زده شدند و در ادامه با خمیر الماسه ۶، ۳ و ۱ میکرومتر پولیش شدند. نمونه‌ها پس از حکاکی با محلول Acetic-Picral (شامل ۵ میلی لیتر اسید استیک، ۶ گرم اسید پیکریک و ۱۰ میلی لیتر آب در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول) استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) بررسی شدند. همچنین از دستگاه XRD مدل فیلیپس PW3830، برای انجام آزمون GI-XRD با زاویه 1° ، جهت آنالیز فیلم اکسیدی تشکیل شده در سطح استفاده شد.

برای مقایسه سیالیت آلیاژ AZ91 در حضور مقادیر مختلف کلسیم، یک مدل استاندارد مورد نیاز بود. در میان مدل‌های مختلف سیالیت، مدل استاندارد ماریچ برای هدف مقاله که حالت مقایسه‌ای دارد، مناسب‌تر دیده شد [۱۶]. به این منظور، از یک گرد فولاد گرم‌کار از جنس H13، به قطر ۳۳۰ میلی‌متر و ضخامت ۴۰ میلی‌متر استفاده شد. سپس توسط نرم‌افزار سالیدورک، مدل سیالیت ماریچ توسط دستگاه CNC روی آن طراحی و در نهایت قالب کف‌تراشی شد (شکل ۱).

توانایی محافظت از آلیاژ را ندارد و درحین ذوب، اکسیژن به راحتی به داخل مذاب نفوذ می‌کند [۷-۹].

برای جلوگیری از اکسید شدن در حین ذوب و ریخته‌گری آلیاژهای منیزیم، روش‌های زیادی وجود دارد. در دهه‌های اخیر، استفاده از گاز SF6 در صنعت بسیار موفقیت‌آمیز بوده است [۱۰]. گاز ترکیبی حاوی فلورین از مذاب محافظت می‌کند و یک لایه محافظ روی سطح مذاب ایجاد می‌کند. زمانی که از ترکیب هوای خشک و SF6 استفاده می‌شود، سطح از اکسید منیزیم و فلورید منیزیم تشکیل می‌شود. هرچه قدر ذرات فلورید منیزیم متصل به منیزیم اکسید بیشتر شود، نسبت Pilling-Bedworth بیشتر می‌شود و در نتیجه لایه نمی‌شکند و از مذاب در برابر اکسیداسیون جلوگیری می‌کند. با این وجود، گاز گران قیمت SF6 جزو گازهای گل‌خانه‌ای محسوب می‌شود که ۲۴۰۰۰ برابر گاز CO2 پتانسیل گرم کردن اتمسفر کره زمین را دارد [۱۱].

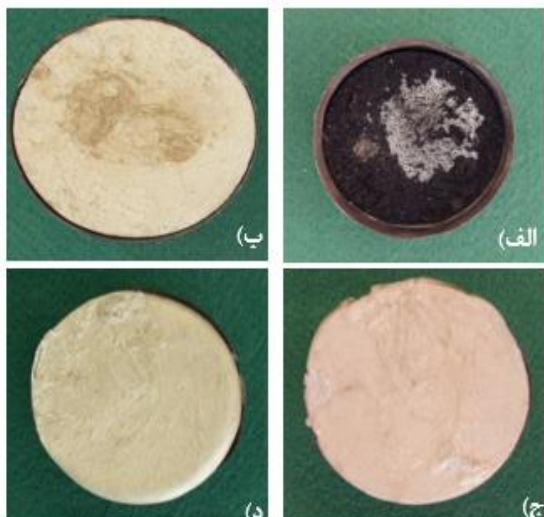
روش دیگر برای محافظت از مذاب آلیاژهای منیزیم، استفاده از گوگرد در تمامی مراحل ذوب و ریخته‌گری است. با پاشیدن گوگرد روی سطح مذاب، قسمت‌های مختلف سیستم راه‌گاهی و داخل قالب، اکسیژن موجود در اطراف مذاب صرف تشکیل گاز SO2 می‌شود. استفاده از گوگرد در طولانی مدت باعث خوردگی تجهیزات و به خطر افتادن سلامتی افرادی که ریخته‌گری آلیاژهای منیزیم را انجام می‌دهند، می‌شود [۱۲].

اخیرا با استفاده از عناصر قلیایی خاکی نشان داده شده است که می‌توان اکسیداسیون را به شکل چشم‌گیری چه در حالت مذاب و چه در حالت جامد، به تعویق انداخت. با استفاده از عناصری همچون کلسیم، یک فیلم محافظ، چگال و فشرده روی سطح تشکیل می‌شود که از ورود اکسیژن جلوگیری می‌کند. فیلم اکسیدی تشکیل شده روی سطح شامل MgO و CaO است که با افزایش نسبت Pilling-Bedworth (در غیاب کلسیم $\alpha = 0/64$ است، در حالی که با افزایش کلسیم، این نسبت به بیشتر از ۱ افزایش پیدا می‌کند) عمل حفاظت را انجام می‌دهد [۸، ۹، ۱۱، ۱۴، ۱۵].

با توجه به مطالب بیان شده، می‌توان گفت با افزودن کلسیم، میزان تمیزی مذاب به شکل چشم‌گیری افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه بسیار راحت‌تر در قالب پیش‌روی می‌کند و ریخته‌گری مقاطع نازک را به خوبی توسط این دسته از مواد می‌توان انجام داد [۸].



شکل ۱- مدل مارپیچ طراحی و ساخته شده در تحقیق حاضر.



شکل ۲- سطح نمونه‌های ریخته‌گری شده: الف) AZ91، ب) AZ91+2%Ca، ج) AZ91+0.5%Ca، د) AZ91+1.5%Ca بدون حضور اتمسفر محافظ.

موضعی سطح آلیاژ شروع به سوختن و آتش گرفتن می‌کند (شکل الف). با افزودن کلسیم در حین ذوب، هیچ‌گونه اکسید آگلومره شده و یا سوخته منیزیم در سطح وجود نخواهد داشت و همان‌گونه که در تصاویر ب-د دیده می‌شود، سطح کاملاً صاف، عاری از هر گونه اکسید و یا سوختگی است. شکل (۳)، تصاویری از سطح ظاهری نمونه‌ها پس از آزمایش اکسیداسیون در حالت مذاب را نشان می‌دهد. در مدت زمان ۵ دقیقه، نمونه AZ91 در اثر اکسیداسیون شدید کاملاً سوخت. رفتار نمونه حاوی ۰/۵ درصد کلسیم مشابه با نمونه AZ91 ولی با شدت کمتر بود. نمونه‌های حاوی ۱/۵ و ۲ درصد وزنی کلسیم رفتار کاملاً عادی از خود نشان دادند. تا مدت ۲۰ دقیقه نمونه‌های ۱/۵ و ۲ درصد رفتار بسیار آرامی از خود نشان دادند و در مدت ۴۰ دقیقه فقط نمونه حاوی ۲ درصد کلسیم، مقاومت بالایی در مقابل اکسیداسیون از خود نشان داد. نتیجه بدست آمده در این مرحله، بیانگر این موضوع است که در زمان‌های طولانی لازم برای نگهداری مذاب، افزودن ۲٪ کلسیم بسیار مناسب بوده و در زمان‌های کمتر، ۱/۵ درصد وزنی کلسیم نیز به خوبی عمل محافظت را انجام می‌دهد و در حین تهیه ذوب و ریخته‌گری نیاز به گاز محافظ و یا حتی گوگردپاشی در هیچ مرحله‌ای نیست. چویی و همکارانش (۲۰۰۶) [۱۷] نیز این مسئله را بررسی کردند و به این نتیجه دست یافتند که با افزودن ۲ درصد وزنی کلسیم به مذاب AZ91، می‌توان مذاب را بدون آنکه نیاز به گاز محافظ داشته باشد، ریخته‌گری کرد.

۲-۲- روش آزمایش

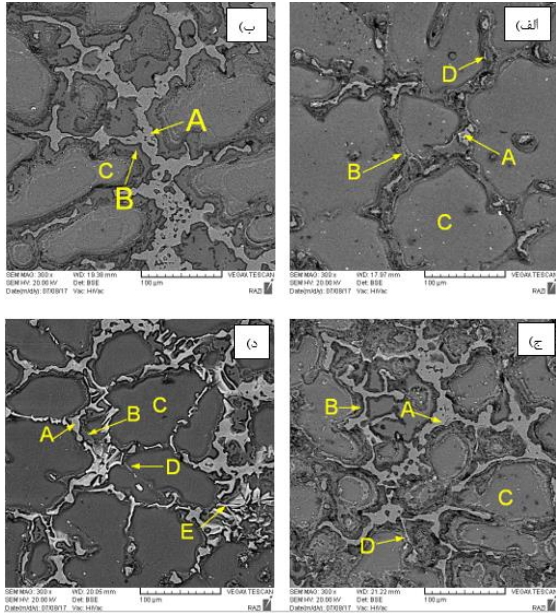
آلیاژ AZ91، در بوته فولادی با درب پوشیده، در دمای ۷۳۰ درجه سانتی‌گراد در کوره ذوب شد. سپس مقادیر مختلف ۰/۵، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی کلسیم به صورت آمیزان به مذاب‌های تهیه شده، اضافه شدند. ذوب درون قالب‌های ذکر شده، جهت تهیه نمونه‌های شاهد و اکسیداسیون ریخته شد. در ابتدا نمونه‌های ریخته شده، برای انجام آزمون اکسیداسیون در حالت مذاب، تمیزکاری شدند. نمونه‌ها درون بوته‌های فولادی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر محیط در کوره مقاومت الکتریکی به شکل مذاب درآمدند. از ترموکوپل نوع K نیز برای ثبت دما استفاده شد. نمونه‌های مذاب در مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ دقیقه در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. پس از این مرحله، نمونه‌ها از کوره خارج شدند. نمونه‌های مکعبی شکل به ابعاد ۱۰×۱۰×۱۰ میلی‌متر مکعب از نمونه‌ها برش زده شد تا مورد بررسی و آنالیز ریزساختاری و ترکیبی توسط SEM و پراش اشعه ایکس، قرار گیرند. مذاب آلیاژ AZ91 و آلیاژهای حاوی ۰/۵-۱-۱/۵-۲ درصد وزنی کلسیم، همان‌طور که در مرحله قبل بیان شد، در دمای ۷۳۰ درجه سانتی‌گراد و به مقدار یکسان (۱۲۰۰ گرم) تهیه و درون قالب سیالیت ریخته شدند. لازم به ذکر است از آنجا که هدف مقایسه سیالیت در حالات مختلف بود، در این مرحله قالب پیش‌گرم نشد و دمای اندازه‌گیری شده در حین ریختن، ۶۹۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شد. همچنین آزمایش سیالیت برای هر نمونه سه مرتبه انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ظاهری سطح نمونه‌ها

شکل (۲)، سطح ظاهری نمونه‌ها را بدون آنکه از گاز محافظی استفاده شود، نشان می‌دهد. از آنجا که اکسیداسیون منیزیم یک واکنش گرمازای شدید است، در مناطقی به صورت

با رنگ روشن به وضوح از فاز $Mg-\alpha$ زمینه که با C مشخص شده، متمایز شده است. برای مثال در تصویر د در نقطه D، ۱۳/۱ درصد اتمی کلسیم وجود دارد.



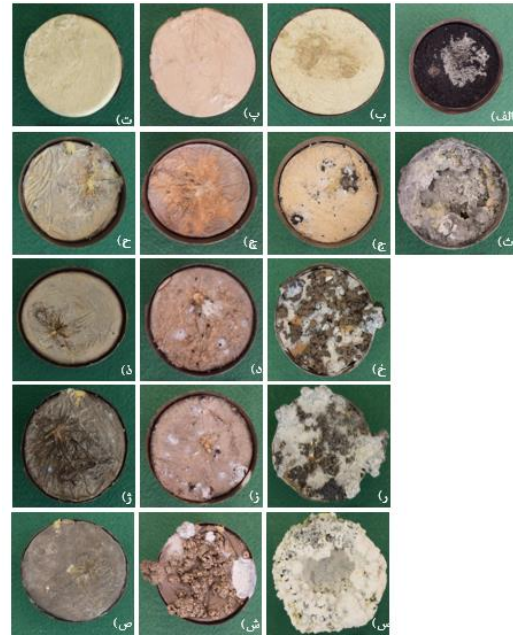
شکل ۴- تصاویر SEM با مقیاس ۱۰۰ میکرومتر از الف) AZ91، ب) AZ91+0.5%Ca، ج) AZ91+1.5%Ca، د) AZ91+2%Ca

جدول ۱- آنالیز نقطه‌ای EDS در نقطه A برای آلیاژ AZ91

عنصر	درصد اتمی	عدد اتمی
Mg	۶۱/۴۶	۱۲
Al	۳۳/۶۸	۱۳
Zn	۱/۷۴	۳۰
Ca	۲/۴۷	۲۰
Au(coat)	۰/۶۵	۷۹
مجموع	۱۰۰	

جدول ۲- آنالیز نقطه‌ای EDS در نقطه D برای آلیاژ AZ91 + 2%Ca

عنصر	درصد اتمی	عدد اتمی
Mg	۴۹/۱۲	۱۲
Al	۳۶/۸	۱۳
Zn	۰/۳۳	۳۰
Ca	۱۳/۱	۲۰
Au(coat)	۰/۶۳	۷۹
مجموع	۱۰۰	



شکل ۳- سطح ظاهری آلیاژهای مورد بررسی:

الف) AZ91، ب) AZ91-0.5%Ca، پ) AZ91-1.5%Ca، ت) AZ91-2%Ca
 سطح ظاهری نمونه‌های اکسیداسیون مذاب در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، ت) AZ91-5min، ج) AZ91-0.5%Ca-5min، ج) AZ91-1.5%Ca-5min، خ) AZ91-2%Ca-5min، د) AZ91-1.5%Ca-10min، ذ) AZ91-2%Ca-10min، ر) AZ91-0.5%Ca-20min، ز) AZ91-1.5%Ca-20min، س) AZ91-2%Ca-20min، ش) AZ91-0.5%Ca-40min، ص) AZ91-1.5%Ca-40min، ح) AZ91-2%Ca-40min

۲-۳- بررسی ریزساختار توسط SEM

شکل (۴)، تصاویر SEM نمونه‌های AZ91، AZ91-0.5%Ca، AZ91-1.5%Ca و AZ91-2%Ca را نشان می‌دهد. حروف مشخص شده در تصویر، بیان‌گر استفاده از EDS برای مشخص شدن درصد اتمی هر عنصر در قسمت مورد بررسی و پیش‌بینی ترکیب احتمالی ایجاد شده است. در آلیاژ AZ91 (شکل الف)، فاز $Mg_{17}Al_{12}$ که یک ترکیب بین‌فلزی ترد و شکننده است، تشکیل می‌شود. همچنین این فاز دمای ذوب پایینی دارد، به همین دلیل مقاومت کمی در برابر افزایش دما از خود نشان می‌دهد (برای مثال جدول (۱) درصد‌های اتمی نقطه مشخص شده A را در آلیاژ AZ91 نشان می‌دهد. که این ترکیب به احتمال زیاد بیان‌گر فاز $Mg_{17}Al_{12}$ است). با افزودن کلسیم به مذاب، ترکیب بین‌فلزی مستحکم Al_2Ca و یا Mg_2Ca با دمای ذوب بالا تشکیل می‌شود که از ادامه رشد و تشکیل فاز $Mg_{17}Al_{12}$ جلوگیری به عمل می‌آورد. حضور فازهای Al_2Ca و یا Mg_2Ca منجر به افزایش مقاومت به اکسیداسیون می‌شود. این دسته از فازها در شکل (۴-د)،

۳-۳- بررسی نمودار T-t

با استفاده از ترموکوپل نوع K و نرم‌افزار Lutron801 به طور هم‌زمان، با اندازه‌گیری دما در هر لحظه، نمودار دما بر حسب زمان در سیستم کامپیوتری ثبت شده است. شکل (۵)، نمودارهای T-t را برای نمونه‌های AZ91-0.5% Ca، AZ91-1.5%Ca و AZ91-2%Ca را در مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ دقیقه نگهداری در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد.

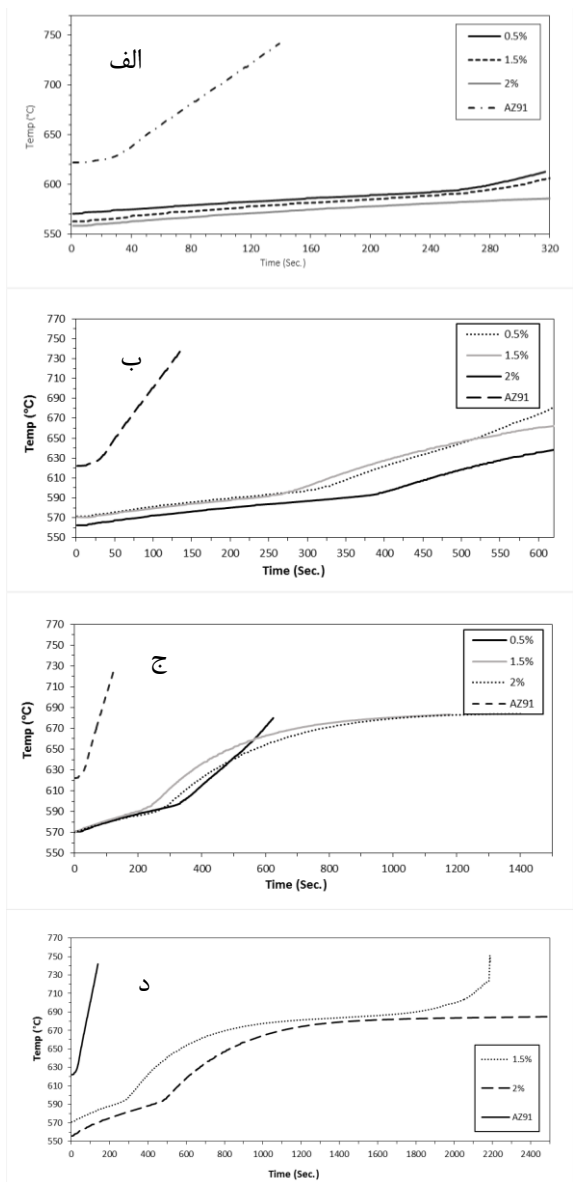
شیب نمودار نمونه AZ91 با گذشت مدت زمان کوتاهی به سرعت افزایش پیدا می‌کند و این موضوع مربوط به گرمازا بودن واکنش اکسیداسیون می‌شود. شیب نمودار نمونه‌های حاوی کلسیم بسیار ملایم‌تر از نمونه AZ91 است، یعنی روند اکسید شدن در این نمونه‌ها بسیار آرام و در نمونه حاوی ۲ درصد وزنی کلسیم با یک شیب ثابت اتفاق می‌افتد.

۳-۴- بررسی آزمایش XRD

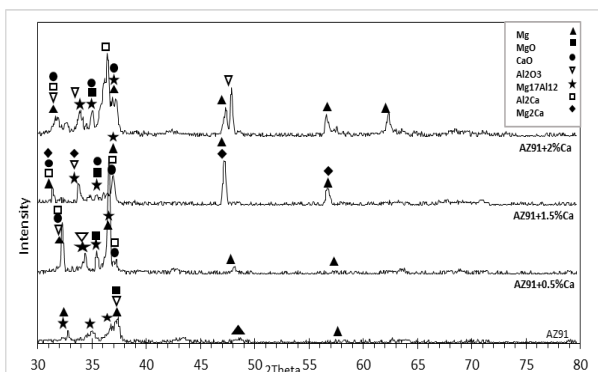
آنالیزهای XRD انجام شده روی سطح نمونه‌های ریختگی، حضور فیلم‌های اکسیدی MgO و CaO را تایید می‌کند. (شکل ۶). انرژی آزاد استاندارد گیبس فیلم اکسیدی CaO معادل $1068890/20 \text{ J/mol}$ و انرژی آزاد استاندارد گیبس فیلم اکسیدی MgO معادل $992375/12 \text{ J/mol}$ است [۱۷]. با توجه به تفاوت انرژی آزاد دو ترکیب مذکور، تمایل این فاز برای ترکیب شدن با اکسیژن بیشتر است و در نتیجه با اکسیژن سریع‌تر وارد واکنش می‌شود و از نفوذ آن به داخل مذاب جلوگیری می‌کند.

۳-۵- بررسی آزمایش سیالیت

برای بررسی تاثیر کیفیت مذاب از دیدگاه اکسیداسیون، بر روی مذاب، آزمایش سیالیت انجام شده است. با افزودن کلسیم تا ۲ درصد وزنی، طول سیالیت از ۱۰۰ میلی‌متر به ۳۴۰ میلی‌متر افزایش پیدا کرد. این مسئله به وضوح در تصاویر شکل (۷) و همچنین نمودار ارائه شده در شکل (۸)، نشان داده شده است. سهم زیادی از بهبود ایجاد شده در سیالیت، می‌تواند به علت جلوگیری از اکسیداسیون مذاب و حذف فیلم‌های اکسیدی در آن باشد.



شکل ۵. نمودارهای T-t اکسیداسیون در حالت مذاب برای نمونه‌های AZ91، AZ91-0.5% Ca، AZ91-1.5%Ca و AZ91-2%Ca در مدت زمان‌های: الف) ۵ دقیقه ب) ۱۰ دقیقه ج) ۲۰ دقیقه د) ۴۰ دقیقه.



شکل ۶- نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ریختگی AZ91، AZ91-0.5% Ca، AZ91-1.5%Ca و AZ91-2%Ca

۴- نتیجه‌گیری

۱. آلیاژهای منیزیم در دماهای بالاتر از ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد نمی‌توانند در برابر اکسید شدن از خود مقاومتی نشان دهند و سرعت اکسید شدن به شدت افزایش پیدا می‌کند، به نحوی که در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به بالا شروع به شعله‌ور شدن می‌کند و تا سوختن کامل آلیاژ نیز پیش می‌رود.

۲. در آزمایش مقاومت به اکسیداسیون که برای حالت مذاب انجام شد، با استفاده از نمودارهای بدست آمده نشان داده شد که با افزودن ۲ درصد وزنی کلسیم به مذاب، آلیاژ منیزیم را در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، در اتمسفر عادی کوره و در مدت زمان ۴۰ دقیقه می‌توان نگهداری کرد و رفتار مذاب آلیاژ منیزیم همچون مذاب آلومینیم بسیار آرام است.

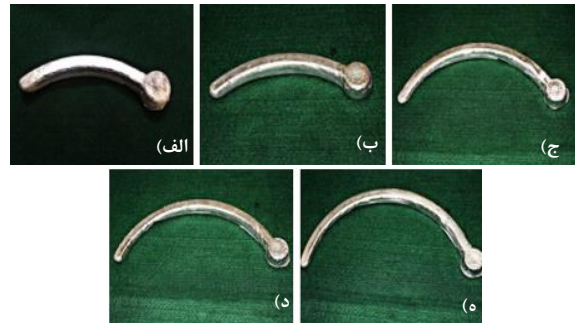
۳. با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس از سطح آلیاژهای منیزیم که حاوی مقادیر مختلفی کلسیم بودند، مشخص شد که، فیلم‌های اکسیدی CaO، MgO و Al_2O_3 در سطح تشکیل می‌شوند که عمل محافظت را انجام می‌دهند.

۴. با افزودن کلسیم به آلیاژ، میزان تشکیل فاز $Mg_{17}Al_{12}$ به طور چشم‌گیری کاهش پیدا می‌کند و به جای آن ترکیباتی متشکل از آلومینیم-کلسیم مانند Al_2Ca و یا منیزیم-کلسیم مانند Mg_2Ca ایجاد می‌شود که این نتیجه توسط تحلیل نتایج XRD گرفته شده است.

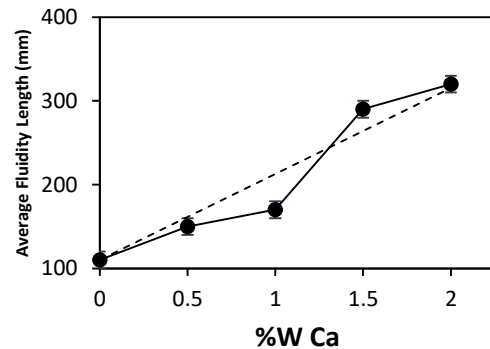
۵. یکی از عوامل مهم در بحث سیالیت آلیاژهای منیزیم، کیفیت متالورژیکی و تمیزی مذاب است. با افزودن کلسیم، از ورود اکسیدهای سطحی به مذاب جلوگیری به عمل آمده و با افزایش مقاومت به اکسید شدن، سلامت مذاب حفظ می‌شود، در نتیجه میزان پیش‌روی مذاب در قالب به طور قابل توجهی از ۱۰۰ میلی‌متر به حدود ۳۴۰ میلی‌متر افزایش پیدا می‌کند.

مراجع

- [1] Dobrzański L., Tański T., Domagała J., Čížek L., Mechanical properties of magnesium casting alloys, *Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, 24(2) 99-102.
- [2] Mordike B., Ebert T., Magnesium- properties-applications-potential, *Materials Science and Engineering*, 2001, 302, 37-45.
- [3] Yang Z., Li J., Zhang J., Lorimer G., Robson J., Review on research and development of magnesium alloys, *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 21(5) 313-328.



شکل ۷- میزان پیش‌روی مذاب آلیاژهای AZ91 (الف) AZ91 (ب) AZ91+0.5% Ca (ج) AZ91+1% Ca (د) AZ91+1.5% Ca (ه) AZ91+2% Ca.



شکل ۸- میانگین طول سیالیت آلیاژ AZ91 با افزودن مقادیر مختلف کلسیم.

واضح است که باید از شکل‌گیری اکسیدها در همه مراحل آماده‌سازی مذاب و انتقال آن جلوگیری به عمل آورد، چرا که نه تنها به کیفیت قطعه کمک می‌شود، بلکه با کاهش اتلافات ذوب، از نظر اقتصادی نیز صرفه‌جویی می‌شود. در خصوص آلیاژهای منیزیم که نسبت به موادی همچون آلومینیم، چدن و فولاد ... حساسیت بسیار زیادی نسبت به اتمسفر و اکسید شدن دارند، نیاز به حفاظت از آلیاژ در تمامی مراحل است. یکی از بهترین روش‌های حفاظت از آلیاژهای منیزیم در برابر اکسید شدن، استفاده از عناصر قلیایی خاکی هم‌چون کلسیم است. با استفاده از کلسیم، در کلیه مراحل ذوب، نگهداری و ریخته‌گری از مذاب به خوبی حفاظت می‌شود، در نتیجه ورود اکسید به مذاب به حداقل رسیده و باعث افزایش سلامت درونی قطعه ریخته‌گری و همچنین افزایش میزان پیش‌روی مذاب در قالب می‌شود.

کیم (۲۰۱۴) تاثیر کلسیم را بر سیالیت آلیاژ منیزیم AZ31 بررسی کرد. وی نشان داد که با افزودن مقادیر مختلف کلسیم از ۰/۱ تا ۰/۹ درصد وزنی، در قالب پیش‌گرم شده در حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، میزان پیش‌روی مذاب به طور چشم‌گیری افزایش پیدا کرده است [۲۰].

- [۱۳] رفیعی م.، بررسی پارامترهای ریخته‌گری (سیالیت، تغذیه‌رسانی و ترک گرم) آلیاژ AZ91 منیزیم، پروژه کارشناسی ارشد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۷.
- [14] Hwan J., Effect of CaO addition on microstructure and damping capacity of AM50 magnesium alloy, *Materials Transactions*, 2013, 54, 411-409.
- [15] Chen Y., Effects of the addition of Ca and Sb on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium, *Materials Science and Engineering*, 2013, 587, 262-267.
- [۱۶] بوتراپی س.م.ع.، کزازی غ.ر.، مصلح ب.، نفیسی ش.، نگرشی نوین در طراحی سیستم‌های راهگامی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۷۶.
- [17] Choi B.H., You B.S., Park I.M., Characterization of protective oxide layers formed on molten AZ91 alloy containing Ca and Be, *Metals and Materials International*, 2006, 12(1) 63-67.
- [18] T.W. Lee, H.G. Kim, M.G. So, J.K. Lee, S. Kim, Microstructural evaluation of oxide layers in CaO-added Mg alloys, *Alloys and Compounds*, 2015, 635, 5-10.
- [19] Li P., Tang B., Kandalova E., Microstructure and properties of AZ91D alloy with Ca additions, *Materials Letters*, 2005, 59(6) 671-675.
- [20] Kim S., Seo J.H., Magnesium-based alloy with superior fluidity and hot-tearing resistance and manufacturing method thereof, US Patent 8, 734, 564, B2, 2014.
- [۴] حجازی ج.، ریخته‌گری فلزات غیر آهنی، جامعه ریخته‌گران ایران، ۱۳۶۰.
- [۵] سعادت‌فرح.، بررسی اثر سرعت بحرانی در چقرمگی شکست آلیاژ منیزیم AZ91، پروژه کارشناسی ارشد، دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۹.
- [۶] بوتراپی س.م.ع.، بالی، ض.، ریخته‌گری پیشرفته، جلد ۱، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۷۶.
- [7] Lee D.B., Hong L.S., Kim Y.J., Effect of Ca and CaO on the high temperature oxidation of AZ91D Mg alloys, *Materials Transactions*, 2008, 49(5), 1084-1088.
- [8] Kim S., Seo J.H., Magnesium-based alloy for high temperature and manufacturing method thereof, US Patent 8, 808, 423, B2, 2014.
- [9] Kim S., Seo J.H., Magnesium-based alloy for room temperature and manufacturing method thereof, US Patent 9, 085, 815, B2, 2015
- [۱۰] میرک ع.ر.، دیواندری م.، بوتراپی س.م.ع.، مطالعه مورفولوژی فیلم اکسید تشکیل شده در شرایط ریخته‌گری آلیاژهای منیزیم (AZ91)، نشریه دانشکده فنی، ص ۱۰۳۰-۱۰۲۳، ۱۳۸۹.
- [11] Ha S.H., Lee J.K., Jo H.H., Jung S.B., Kim S., Behavior of CaO and calcium in pure magnesium, *Rare Metals*, 2006, 25, 150-154.
- [12] Holtzer M., Bobrowski A., Magnesium melt protection by covering gas, *Foundry Engineering*, 2008, 8(1) 131-136.