

ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Charakterystyka odlewniczych stopów Mg-Li-Al Modyfikowanych cyrkonem

M. Myrcik^a, M. Król^b,

^a – Student Politechniki Śląskiej, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska,
e-mail: myrcik.magdalena@gmail.com

^b - Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska
e-mail: mariusz.krol@polsl.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań mikrostruktury, własności mechanicznych oraz procesu krystalizacji odlewniczych stopów Mg-Li-Al modyfikowanych Zr. Wyniki dotyczą mikroskopii świetlnej, rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej oraz analizy termiczno – derywacyjnej. Badania mają na celu określenie wpływu Zr na strukturę, twardość oraz proces krystalizacji.

Abstract: The study presents the results of microstructure, mechanical properties and crystallization process research of cast alloys Mg-Li-Al modified by Zr. The presented results concern light microscopy, X-ray qualitative analysis and thermal-derivative analysis. The purpose of these studies is to determine the effect Zr addition on structure, hardness and crystallization.

Słowa kluczowe: Mg-Li, struktura, analiza termiczno-derywacyjna, modyfikacja

1. WSTĘP

Obecnie wiele gałęzi przemysłu wykazuje znaczne zainteresowanie w zakresie stosowania nowoczesnych konstrukcji lekkich. Ich wytwarzanie staje się znaczące nie tylko w przemyśle motoryzacyjnym, ale także w produkcji elementów codziennego użytku np. sportowych czy elektronicznych. Wśród tych materiałów są stopy magnezu, które odgrywają ważną rolę w budowie maszyn i nowoczesnej inżynierii materiałowej. Obecnie ciężko jest sobie wyobrazić konstrukcje w różnych gałęziach przemysłu, bez udziału tej grupy materiałów. Posiadają unikalne własności, dzięki którym zdobyły zainteresowanie wielu branż przemysłowych (wysoki stosunek wytrzymałości do gęstości). Generuje to potrzebę ciągłego doskonalenia metod ich kształtowania oraz rozwijania tych istniejących w szczególności w kierunku polepszenia efektywności tego kształtowania [1].

Czysty magnez charakteryzuje się znaczną aktywnością chemiczną, co skutkuje słabą odpornością na korozję atmosferyczną. Posiada słabe własności mechaniczne, dlatego w celu poprawy tych własności, dodaje się do niego pierwiastki stopowe lub modyfikatory. Właściwości stopów magnezu jak własności mechaniczne oraz podatność na korozję w głównej mierze zależą od wprowadzonych pierwiastków stopowych. Składniki stopowe różnorodnie wpływają na konkretne własności, a efekty ich wspólnego połączenia mogą okazać się nieprzewidywalne i złożone [2].

Ciągle zwiększanie produkcji odlewów z magnezu jest następstwem stosowania na szeroką skalę metalurgicznych procesów wytwarzania jego stopów i wyeliminowania problemów związanych z ekologią. Gwałtowny przyrost wytwarzania odlewów zawdzięcza się także pozbyciu się problemów korozyjnych. Możliwe jest otrzymanie stopów pozbawionych szkodliwych zanieczyszczeń i o bardzo wysokim stopniu czystości [3-7].

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Celem pracy była modyfikacja odlewniczych stopów Mg-Li-Al zawierające Li na poziomie 4,5, 9 i 12% cyrkonem o stężeniu 0,2%, a następnie określenie wpływu modyfikatora na strukturę, twardość i proces krystalizacji.

Skład chemiczny analizowanych odlewniczych stopów magnezu Mg-Li-Al, został przedstawiony w tabeli 1.

Tablica 1. Skład chemiczny odlewniczych stopów magnezu poddanych badaniom

Table 1. Chemical composition of analysed cast magnesium alloys

Skład chemiczny badanych stopów [wt.%]			
Li	Al	Zr	Mg
4,5	1,5	-	reszta
4,5	1,5	0,2	reszta
9	1,5	-	reszta
9	1,5	0,2	reszta
12	1,5	-	reszta
12	1,5	0,2	reszta

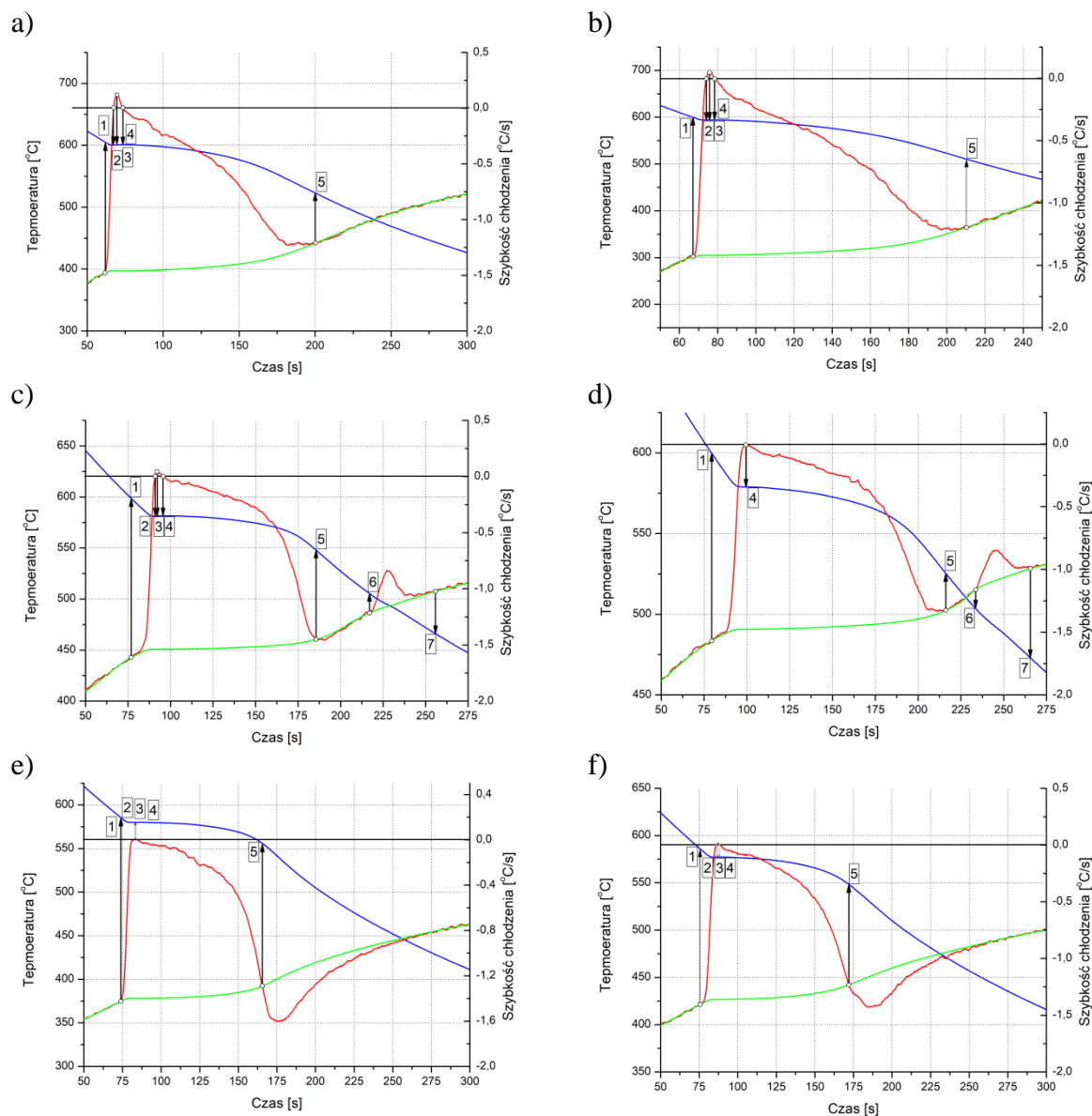
3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Wyniki analizy termiczno derywacyjnej

Na podstawie analizy termiczno – derywacyjnej wyznaczono proces krystalizacji badanych stopów. Wyniki analizy ATD przedstawiono na rysunku 1 oraz w tablicy 2.

Na podstawie analizy ATD stwierdzono, że wartość początku krystalizacji (punkt 1) stopów obniża się wraz ze wzrostem stężenia litu z 600,2°C przy zawartości litu 4,5% do 585,4°C przy stężeniu litu 12%. W stopach z dodatkiem 4,5% litu temperatura początku krystalizacji zmniejszyła się z 606,6°C do 598,8°C, w stopach o zawartości 9% Li obniżyła się z 598,1°C do 594,4°C, natomiast w stopach o stężeniu 12% Li zmniejszyła się z 585,4°C do 581,7°C.

Ponadto stwierdzono, że temperatura solidus (punkt 5) rośnie wraz ze wzrostem zawartości Li i dla stężeń 4,5; 9 oraz 12% wynosi odpowiednio 522,9; 547,9 i 555,9°C. Przy stężeniu Li 4,5% dodatek cyrkonu obniża temperaturę solidus z 522,9 do 510,6°C przy zawartości Zr 0,2%. W przypadku stopów z litem na poziomie 12% modyfikator Zr także obniża temperaturę końca krystalizacji stopu z 553,0 do 548,2°. W stopach o zawartości Li 9% dodatek Zr obniża temperaturę solidus z 547,9 do 525,3°C.



Rysunek 1. Analiza ATD stopu: a) Mg_{4,5}Li_{1,5}Al; b) Mg_{4,5}Li_{1,5}Al+0,2Zr; c) Mg₉Li_{1,5}Al; d) Mg₉Li_{1,5}Al+0,2Zr; e) Mg₁₂Li_{1,5}Al; f) Mg₁₂Li_{1,5}Al+0,2Zr

Figure 1. Thermal-derivative analysis of: a) Mg_{4,5}Li_{1,5}Al; b) Mg_{4,5}Li_{1,5}Al+0,2Zr; c) Mg₉Li_{1,5}Al; d) Mg₉Li_{1,5}Al+0,2Zr; e) Mg₁₂Li_{1,5}Al; f) Mg₁₂Li_{1,5}Al+0,2Zr

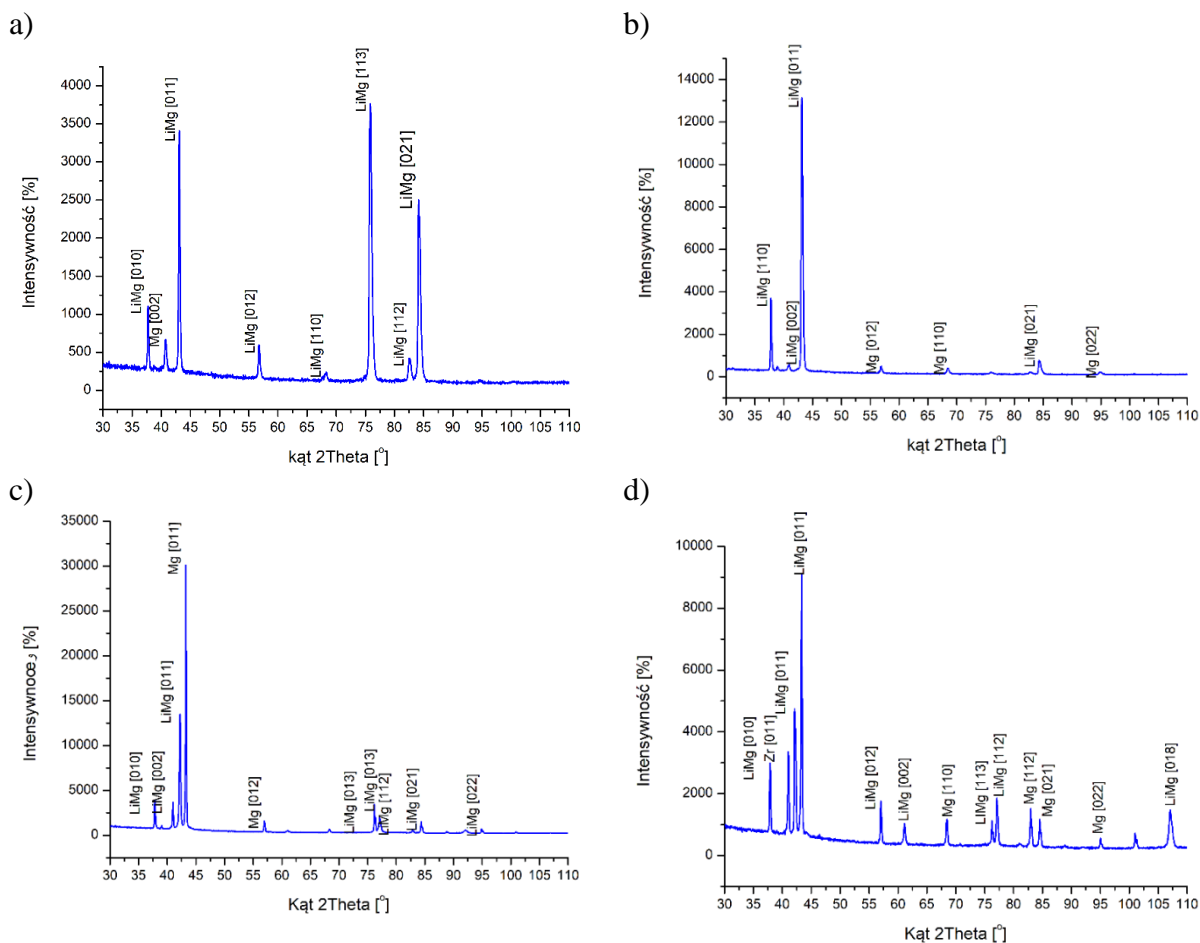
Tablica 2. Wyniki badań analizy termiczno – derywacyjnej stopów Mg-Li-Al

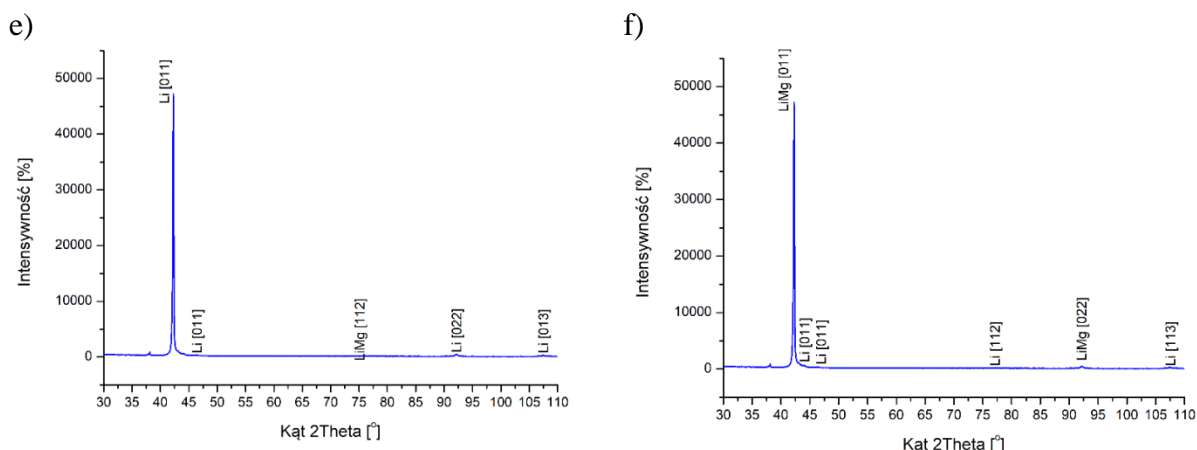
Table 2. Thermal derivative analysis of Mg-Li-Al alloys

Punkt z ATD, [°C]	Badany stop					
	Mg4,5Li1,5 Al	Mg4,5Li1,5Al +0,2% Zr	Mg9Li1,5Al	Mg9Li1,5Al +0,2% Zr	Mg12Li1,5Al	Mg9Li1,5Al +0,2% Zr
1	606,6	599,2	598,1	599,5	585,4	586,0
2	600,2	594,0	581,3	-	580,0	577,0
3	600,5	594,0	581,3	-	580,1	577,1
4	600,8	594,1	581,5	578,9	580,0	577,1
5	522,9	510,6	547,9	525,3	555,9	548,2
6	-	-	505,4	503,5	-	-
7	-	-	466,2	473,1	-	-

3.2. Badania rentgenograficzne

Wyniki badań rentgenowskich posłużyły do identyfikacji faz występujących w analizowanych stopach magnezu. Wyniki badań przedstawiono na rysunki 2. W analizowanych stopach modyfikowanych Zr nie wykryto faz zawierających cyrkon. Prawdopodobnie przyczyną tego faktu jest niska zawartość cyrkonu lub niskiego poziomu wykrywalności metody.



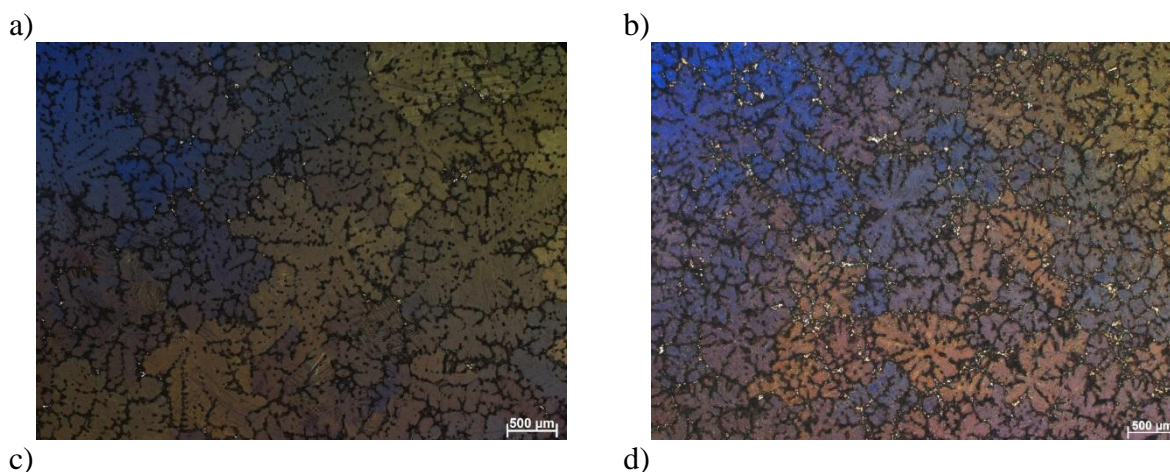


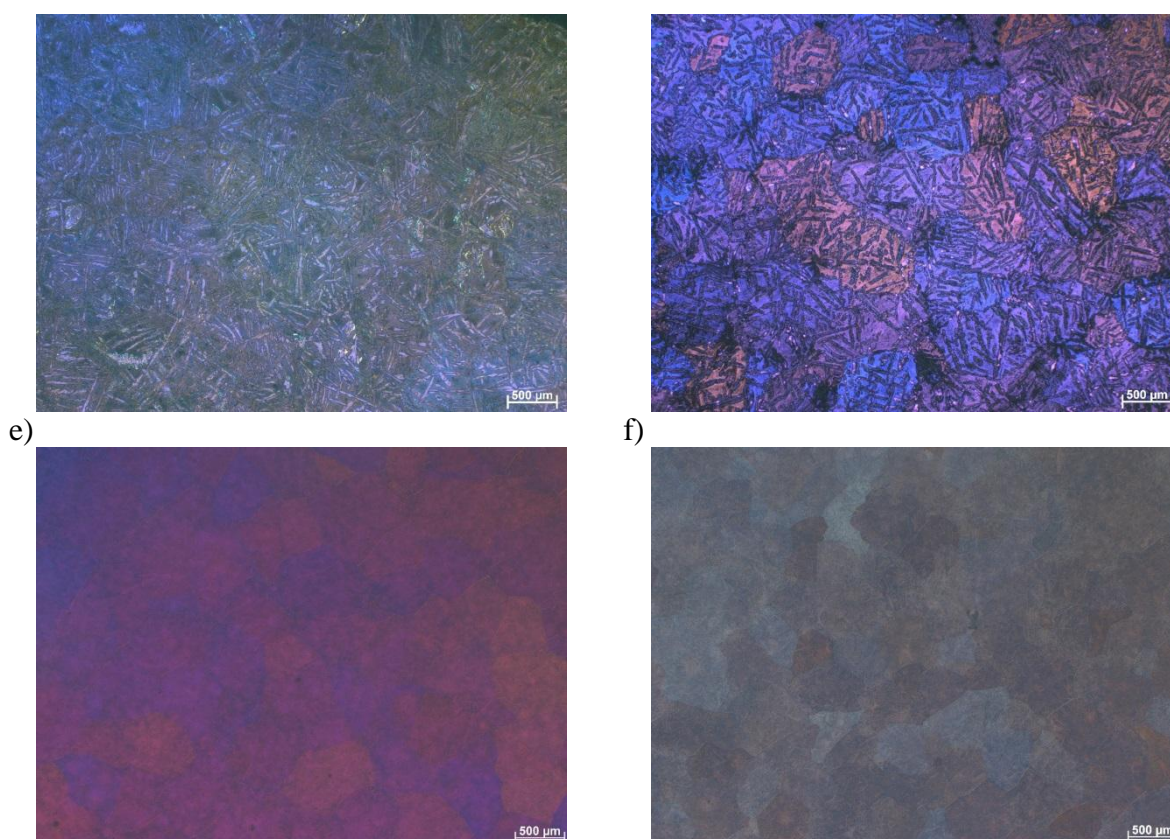
Rysunek 2. Dyfraktogram rentgenowski stopu: a) Mg_{4,5}Li_{1,5}Al; b) Mg_{4,5}Li_{1,5}Al+0,2Zr; c) Mg₉Li_{1,5}Al; d) Mg₉Li_{1,5}Al+0,2Zr; e) Mg₁₂Li_{1,5}Al; f) Mg₁₂Li_{1,5}Al+0,2Zr

Figure 2. X-ray pattern of: a) Mg_{4,5}Li_{1,5}Al; b) Mg_{4,5}Li_{1,5}Al+0,2Zr; c) Mg₉Li_{1,5}Al; d) Mg₉Li_{1,5}Al+0,2Zr; e) Mg₁₂Li_{1,5}Al; f) Mg₁₂Li_{1,5}Al+0,2Zr

3.3. Mikrostruktura analizowanych stopów

Wyniki badań mikrostruktury przedstawiono na rysunku 3. Jak można zaobserwować mikrostruktura stopów z dodatkiem 4,5% Li charakteryzuje się strukturą jednofazową α . Stop zawierający 9% litu charakteryzuje się dwufazową mikrostrukturą składającą się ze stałego roztworu litu rozpuszczonego w magnezie (faza α) oraz magnezu rozpuszczonego w litie (faza β). Stopy o stężeniu litu 12% posiadają strukturę jednofazową z fazą β . W niektórych badanych stopach, na granicy faz można zaobserwować niewielkie wydzielenia o jasnym kontraście, świadczące o występowaniu faz zawierających Zr mogących stanowić zarodki krystalizacji dla nowych ziaren powstających podczas krystalizacji.





Rysunek 3. Mikrostruktura stopu: a) $Mg_{4,5}Li_{1,5}Al$; b) $Mg_{4,5}Li_{1,5}Al+0,2Zr$; c) $Mg_9Li_{1,5}Al$; d) $Mg_9Li_{1,5}Al+0,2Zr$; e) $Mg_{12}Li_{1,5}Al$; f) $Mg_{12}Li_{1,5}Al+0,2Zr$
 Figure 3. Microstructure of: a) $Mg_{4,5}Li_{1,5}Al$; b) $Mg_{4,5}Li_{1,5}Al+0,2Zr$; c) $Mg_9Li_{1,5}Al$; d) $Mg_9Li_{1,5}Al+0,2Zr$; e) $Mg_{12}Li_{1,5}Al$; f) $Mg_{12}Li_{1,5}Al+0,2Zr$

Wyniki pomiaru wielkości ziaren analizowanych stopów magnezu przedstawiono w tabelicy 3. Największą różnicę zmian wielkości ziarna stwierdzono w stopach zawierających 4,5% Li. Początkowa wielkość ziarna wynosiła 950,1 μm , natomiast po modyfikacji 0,2%Zr obniżyła się do 673,1 μm . W stopach zawierających w swoim składzie 9% Li, wielkość ziarna wynosiła 793,4 μm , natomiast po modyfikacji 0,2%Zr wyniosła 658,1 μm . W ostatniej serii badanych stopów o zawartości 12% Li średnia wielkość ziaren wyniosła 688,2 μm , lecz po modyfikacji 0,2% Zr obniżyła się do 471,46 μm . Zawartość litu również ma wpływ na wielkość ziarna. W stopach nie zawierających Zr, wielkość ziarna zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia Li i wynosi odpowiednio 950,1 μm dla 4,5% Li, 793,4 μm dla 9% Li oraz 688,2 μm dla 12% Li. W stopach z zawartością 0,2% Zr różnica ta jest niewielka.

Tablica 3. Pomiar wielkości ziarna analizowanych stopów Mg-Li-Al modyfikowanych Zr
 Table 3. Grain size measurements of cast Mg-Li-Al alloys modified by Zr

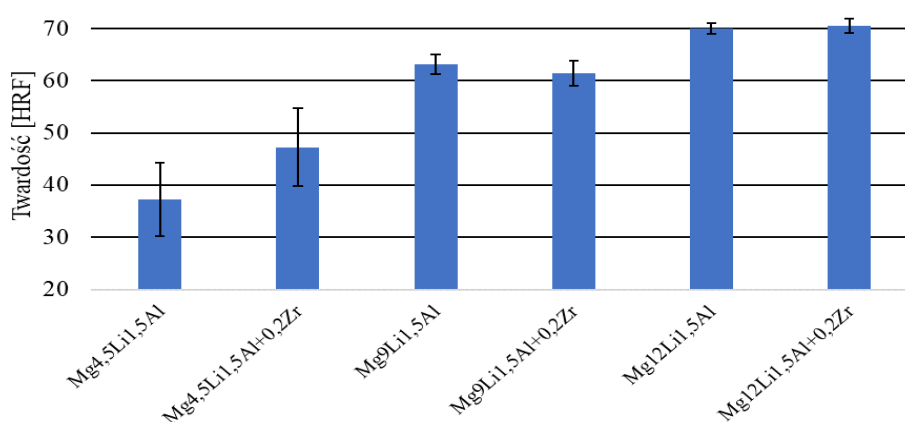
Badany stop	Średnia wielkość ziarna [μm]	Odchylenie standardowe	Błąd pomiarowy [%]
Mg4,5Li1,5Al	950,1	46,6	4,9
Mg4,5Li1,5Al+0,2Zr	673,1	32,1	4,7
Mg9Li1,5Al	793,4	38,4	4,8
Mg9Li1,5Al+0,2Zr	658,1	32,5	4,9
Mg12Li1,5Al	688,2	33,1	4,8
Mg12Li1,5Al+0,2Zr	471,4	23,5	4,9

3.4. Badanie twardości

Wyniki twardości przedstawiono w tablicy 4 oraz na rysunku 4. Zmiana twardości stopów jest zależna od zmiennego stężenia Li oraz dodatku Zr. Analizując otrzymane wyniki można zaobserwować, że na badaną twardość znaczny wpływ wywiera dodatek modyfikatora Zr. Twardość stopu niemodyfikowanego o stężeniu Li 4,5% wyniosła 37,2 HRF i wzrasta do 49,0 HRF poprzez wprowadzenie 0,2% Zr. W stopach zawierających 12% Li twardość również uległa poprawie, tj. przy rosnącym stężeniu Zr i wyniosła 70,51 HRF. Z obserwacji wynika, że zwiększające się stężenie Li również ma duży wpływ na twardość stopów. Przy stężeniu Li 4,5; 9 oraz 12% twardość wzrasta i wynosi odpowiednio 37,2; 63,1 i 70,0 HRF.

Tablica 4. Wyniki twardości stopów Mg-Li-Al z różnym stężeniem Zr
 Table 4. Hardness measurements of Mg-Li-Al cast alloys modified by Zr

Badany stop	Średnia twardość [HRF]	Odchylenie standardowe	Błąd pomiarowy [%]
Mg4,5Li1,5Al	37,2	2,5	6,9
Mg4,5Li1,5Al+0,2Zr	49,0	3,6	7,5
Mg9Li1,5Al	63,1	1,2	1,9
Mg9Li1,5Al+0,2Zr	61,4	1,5	2,4
Mg12Li1,5Al	70,0	0,7	1,0
Mg12Li1,5Al+0,2Zr	70,5	0,9	1,4



Rysunek 4. Wykres zmian twardości w stopach Mg-Li-Al z dodatkiem Zr
 Figure 4. Changes in hardness of analysed Mg-Li-Al cast alloys modified by Zr

4. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań wysunięto następujące wnioski:

1. Wzrost zawartości Li oraz wprowadzenie Zr do odlewniczych stopów magnezu Mg-Li-Al wpływa na obniżenie temperatury początku krystalizacji (likwidus). Zwiększające się stężenie Li powoduje wzrost temperatury końca krystalizacji (solidus), natomiast wraz ze wzrostem Zr temperatura solidus obniża się.
2. Badania rentgenowskie wykazały, że struktura fazowa analizowanych stopów składa się z fazy α -Mg w stopach o zawartości Li 4,5%, fazy $\alpha+\beta$ w stopach o stężeniu Li 9%, oraz fazy β -Li w stopach o zawartości Li na poziomie 12%.
3. Dodatek Li oraz Zr powoduje obniżenie wielkości ziarna. W stopach o stężeniu Li 4,5% wielkość ziarna obniża się z 950,1 μm do 673,1 μm po dodaniu 0,2% Zr. W badanych stopach o stężeniu 9% litu wielkość ziarna obniżyła się z 793,4 μm do 658,1 μm po dodaniu 0,2% Zr. W stopach o zawartości litu 12% wielkość ziarna początkowo wynosiła 688,2 μm i zmalała do 471,4 przy dodaniu 0,2% Zr. Lit również wpłynął na twardość stopów która dla stężeń 4,5; 9 i 12 wyniosła odpowiednio 950,1; 793,4 oraz 688,2 μm .
4. Dodatek Li i Zr powoduje poprawę własności mechanicznych tj. twardości. Wzrasta ona wraz ze wzrostem stężenia każdego z tych pierwiastków. Największą twardość uzyskał stop Mg₁₂Li₁₅Al z dodatkiem 0,2% Zr - 70,5 HRF. Najmniejszą twardością 37,2 HRF odznaczył się stop Mg_{4,5}Li_{1,5}Al.

LITERATURA

1. J. Kuczmaszewski, K. Zaleski, [red.]. Obróbka skrawaniem stopów aluminium i magnezu. Lublin : Politechnika Lubelska, 2015.
2. Y. Popowski, I.I. Papirova, V.S. Shokurov, A.I. Pikalov, S.V. Sivtsov, Oparty na magnezie stop o ulepszonej kombinacji właściwości mechanicznych i korozyjnych, Patent 1835043 06 01 2006.