

# ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

## Modyfikacja odlewniczych stopów Mg – Li – Al pierwiastkami ziem rzadkich

M. Śleziak<sup>a</sup>, M. Król<sup>b</sup>

<sup>a</sup> - Student Politechniki Śląskiej, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, e-mail: magdalena.sleziak@gmail.com

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

### Streszczenie:

Celem pracy była modyfikacja odlewniczych stopów Mg – Li – Al pierwiastkami ziem rzadkich RE (głównie cerem, lantanem i neodymem) oraz ich wpływ na strukturę, własności mechaniczne oraz proces krystalizacji.

### Abstract:

The aim of the study was a modification of the cast Mg - Li - Al alloys with rare earth elements RE (cerium, lanthanum and neodymium) on structure, mechanical properties and crystallisation process.

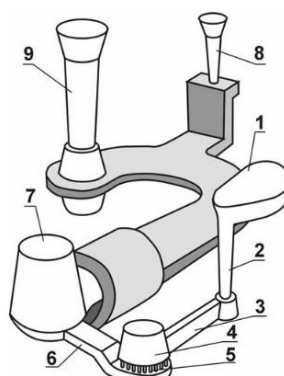
**Słowa kluczowe:** stopy Mg-Li-Al, modyfikacja stopów, analiza termiczno–derywacyjna, twardość

## 1. WSTĘP

Magnez i jego stopy są jednymi z najczęściej wykorzystywanych materiałów ze stopów metali lekkich w przemyśle. Magnez łączy w sobie bardzo ważne dla konstruktora cechy którymi są: wytrzymałość, precyzja wykonania oraz równie ważny brak negatywnego wpływu na środowisko. W zastosowaniach, gdzie istotna jest waga produktu, niska gęstość pierwiastka czyni go odpowiednim do użycia. Ponadto magnez cechuje się dużo lepszym przewodnictwem elektrycznym od tworzyw sztucznych, łatwością mechanicznej obróbki, zdolnością do tłumienia drgań czy możliwościami recyklingu. W tym miejscu nie można zapomnieć również o jego roli w środowisku naturalnym, gdzie jest niezbędnym dla funkcjonowania roślin i zwierząt.

W zależności od wymaganych własności, kształtu, wymiaru odlewu oraz lejności wykorzystanego stopu stosuje się jedną z metod odlewania, wśród których najpopularniejszą jest odlewanie do form piaskowych. Formy piaskowe wykorzystywane są przy produkcji

odlewów dużych i o skomplikowanych kształtach oraz w małoseryjnej produkcji. Układ wlewowy formy piaskowej przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Układ wlewowy formy piaskowej: 1 zbiornik wlewowy, 2 wlew główny, 3 wlew rozprowadzający, 4 odżuźlacz, 5 filtr wlewowy, 6 wlew doprowadzający, 7 nadlew boczny zakryty, 8 i 9 przelewy [2]

Fig. 1. Sand mold system: 1 filler tank, 2 main filler, 3 distributing infusion, 4 dehumidifier, 5 infusion filter, 6 infusion, 7 side cover covered, 8 and 9 overflows [2]

Magnez oraz jego stopy podczas odlewania posiadają tendencję do tworzenia gruboziarnistej struktury oraz dużą niejednorodnością wielkości ziarn. Z uwagi na ewentualną obróbkę plastyczną i gorsze własności mechaniczne, struktura taka jest bardzo niekorzystna dla odlewanych elementów. Z tej racji w produkcji stopów magnezu ważną rolę odgrywa proces modyfikacji, który polega na wprowadzeniu do ciekłego stopu modyfikatorów, które umożliwią uzyskanie drobnoziarnistej, jednorodnej struktury odlewu.

Wśród pierwiastków stosowanych w celu modyfikacji stopów magnezu wyróżnia się m.in. pierwiastki ziem rzadkich RE, które w praktyce stosowane jako dodatek pod nazwą „mizmetal” oraz „dydym”. Mizmetal to mieszanina metali ziem rzadkich z głównym składnikiem, którym jest cer (55%) oraz lantan (20%), neodymem (15%), prazeodymem (5%), a także innymi pierwiastkami (5%). „Dydym” zawiera najczęściej, bo aż około 80% neodymu oraz prazeodymu (16%), gadolinu (2%) i inne pierwiastki (2%). Dodatek do stopów pierwiastków metali ziem rzadkich sprawia, że zwiększa się ich wytrzymałość w podwyższonej temperaturze oraz odporność na pełzanie. Z kolei wytrzymałość na rozciąganie i granica plastyczności do temperatury 200°C zmniejszają się nieznacznie [1, 3-5].

## 2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Celem pracy była modyfikacja odlewniczych stopów Mg – Li – Al pierwiastkami ziem rzadkich RE (głównie cerem, lantanem i neodymem) oraz określenie wpływu na strukturę, twardość oraz proces krystalizacji.

Zakres pracy obejmował przygotowanie próbek do badań, wykonanie analizy termiczno-derywacyjnej, analizę rentgenowską, obserwacje metalograficzne z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego wraz z pomiarem wielkości ziarna oraz badania twardości.

Materiał do badań stanowiły odlewnicze stopy magnezu Mg – Li – Al, których składy zostały przedstawione w tabelicy 1.

Tab. 1. Skład chemiczny badanych stopów magnezu

Tab. 1. Chemical composition of cast magnesium alloys

Skład chemiczny stopu [%]				
	Li	Al	RE	Mg
AE42	-	4	2	reszta
LAE442	4	4	2	reszta
LAE842	8	4	2	reszta
LAE1242	12	4	2	reszta
Mg4,5Li	4,5	-	-	reszta
Mg9Li	9	-	-	reszta
Mg12Li	12	-	-	reszta

Analiza termiczno-derywacyjna posłużyła do określenia charakterystycznych temperatur krystalizacji badanych stopów. Do wykonania powyższej analizy wykorzystano symulator UMSA oraz specjalnie wykonane próbki w kształcie walca wraz termoparą typu K. Podczas badania w pierwszym etapie analizowaną próbkę nagrzano do temperatury 700°C, wytrzymano przez czas 90 s i chłodzono do 200°C.

W celu określenia wpływu zastosowanych modyfikatorów na strukturę badanych stopów przygotowano zglądy metalograficzne, które następnie poddano obserwacjom z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego firmy Zeiss. W tym celu wykonano po 10 zdjęć każdego stopu z wykorzystaniem kontrastu Nomarskiego, polaryzacji i obserwacji w polu jasnym, po czym dokonano pomiaru wielkości ziarna metodą siecznych.

Pomiary twardości badanych stopów wykonano twardościomierzem Rockwell ZWICK ZHR 4150 TK, stosując skalę F. Zastosowano kulkę stalową o średnicy 1/16 cala i wykonano 10 pomiarów na każdej próbce; następnie wyznaczono średnią twardość każdego ze stopów, odchylenie standardowe oraz błąd pomiarowy.

### 3. WYNIKI BADAŃ

Na podstawie analizy termiczno – derywacyjnej ustalono jak przebiega proces krystalizacji. Wyznaczone dane zostały przedstawione w tablicy 2 oraz na rysunku 2.

Analiza termiczno – derywacyjna badanych stopów magnezu pozwoliła stwierdzić, że temperatura początku krystalizacji (temperatura likwidus), którą opisuje punkt 1 na wykresach, dla stopów zawierających 4% Al i 2% RE jest największa dla stopu niezawierającego w składzie Li – stopu AE42. Wartość temperatury likwidus wyniosła 626,21°C. Najniższa określona temperatura likwidus dla stopów zawierających RE, charakteryzowały się stopy posiadające w swoim składzie 8% Li i wyniosła dla stopu LAE842 574,1°C. Z kolei dla pozostałych stopów, najwyższa określona temperatura początku krystalizacji, wynosząca 610,7°C charakteryzował się stop Mg4,5Li, a najniższą wynoszącą 583,5°C, stop Mg9Li.

Temperatura końca krystalizacji (temperatura solidus), oznaczana na wykresie punktem 5, dla stopów zawierające 4% Al i 2% RE jest największa dla stopu AE42, następnie obniża się dla stopu LAE442, kolejny raz obniża się dla stopu LAE842 by dla stopu LE1242 z 12% Li w składzie ponownie wzrosnąć do 527,18°C. W przypadku pozostałych stopów, dla Mg4,5Li

temperatura solidus wynosi 570,1°C, dla Mg9Li obniża się do 546,4°C i wzrasta do 556,95°C dla Mg9Li. Dla stopu Mg9Li nie zarejestrowano punktów 3 i 4. Zastosowana szybkość chłodzenia podczas analizy ATD wyniosła 0,5°C/s.

Tab. 2. Wyniki analizy termiczno - derywacyjnej badanych stopów magnezu

Tab. 2. Thermal results of analysed Mg alloys

Punkt z analizy ATD [°C]	Stop magnezu						
	AE42	LAE442	LAE842	LAE1242	Mg4,5Li	Mg9Li	Mg12Li
1	626,21	622,37	574,1	581,44	610,7	583,59	587,17
2	621,55	592,44	567,22	569,63	607,53	580,31	-
3	621,65	593,19	567,16	569,89	607,69	580,44	-
4	621,67	593,36	567,32	570	607,8	580,49	580,62
5	546,85	508,75	497,18	527,19	570,1	546,4	556,95

Analizując wyniki otrzymane podczas pomiaru wielkości ziarna (tab. 3, rys. 3) można zauważyć znaczącą różnicę pomiędzy stopami z dodatkiem litu, aluminium i metalami ziem rzadkich, a tymi zawierającymi tylko lit. Największą wielkością ziarna wynoszącą 695,07  $\mu\text{m}$  charakteryzował się stop Mg9Li, a najmniejszą wielkością ziarna stop AE42, gdzie średnia wielkość ziarna wyniosła 66,48  $\mu\text{m}$ . Wśród stopów zawierających pierwiastki ziem rzadkich, największą wielkością ziarna cechował się stop LAE1242, jednak różnica pomiędzy największą i najmniejszą wartością wyniosła około 45  $\mu\text{m}$ . Z kolei wśród stopów z litem w składzie, rozbieżność pomiędzy największą, a najmniejszą wartością wyniosła 25  $\mu\text{m}$ . W tym przypadku najmniejsza średnią wielkością ziarna wynoszącą 610,14  $\mu\text{m}$  charakteryzował się stop Mg12Li.

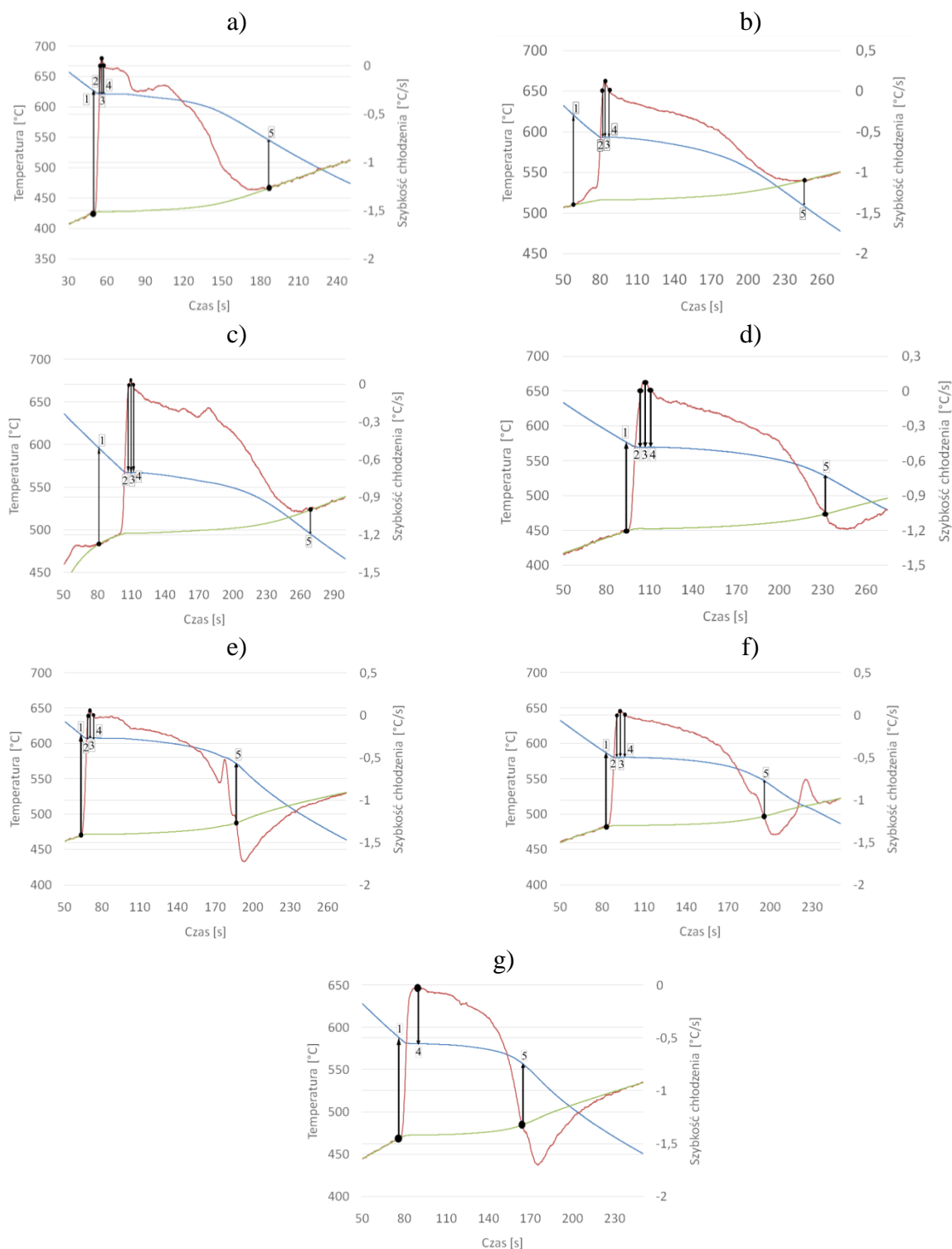
Na rysunku 4 przedstawiono mikrostrukturę badanych odlewniczych stopów Mg-Li. Rysunek 4a przedstawia mikrostrukturę stopu AE42, który to stop nie zawiera Li. Charakteryzuje się strukturą jednofazową  $\alpha$  z widocznymi wydzieleniami umiejscowionymi w obszarze ziarn jak i jego granicach. Takie umiejscowienie wydzieleni może świadczyć, że krystalizują one w pierwszym etapie, przed krystalizacją fazy  $\alpha$ , dla której mogą stanowić zarodki krystalizacji. Faza ta prawdopodobnie jest fazą  $A_{12}\text{Ce}$  lub  $A_{14}\text{Ce}_1\text{Pr}_1$ , które zostały wykryte na podstawie badań rentgenowskich. Powstały one w wyniku dodania do stopu modyfikatora w postaci pierwiastków ziem rzadkich.

Na rysunku 4b przedstawiono mikrostrukturę stopu LAE442. Charakteryzuje go strukturą jednofazową  $\alpha$  z widocznymi wydzieleniami faz typu  $A_{12}\text{Ce}$  lub  $A_{14}\text{Ce}_1\text{Pr}_1$  umiejscowionymi w obszarze ziaren jak i na granicach. Ponadto w strukturze zaobserwowano eutektykę  $\alpha+\beta$  z fazą  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  umiejscowioną na granicy ziaren.

Rysunek 4c przedstawia mikrostrukturę stopu LAE842. Stop ten charakteryzuje strukturą dwufazową  $\alpha + \beta$ , z wydzieleniami faz  $A_{12}\text{Ce}$  lub  $A_{14}\text{Ce}_1\text{Pr}_1$  widocznymi w całym analizowanym obszarze.

Rysunek 4d przedstawia mikrostrukturę stopu LAE1242. Charakteryzuje się on strukturą jednofazową  $\beta$ . W tym wypadku nie stwierdzono dodatkowych wydzieleni w stopie. Na rysunkach 4e – 4g przedstawiono mikrostrukturę dwuskładnikowych stopów Mg – Li, w których zawartość litu wynosiła odpowiednio 4,5; 9 i 12%. Stop o zawartości litu na poziomie 4,5% charakteryzuje strukturą jednofazową  $\alpha$ . Stop Mg9Li o zawartości 9% Li charakteryzuje się strukturą dwufazową  $\alpha + \beta$ , zaś stop o 12% Li w składzie – strukturą

jednofazową  $\beta$ . W analizowanych strukturach stopów dwufazowych nie stwierdzono dodatkowych wydzielań.



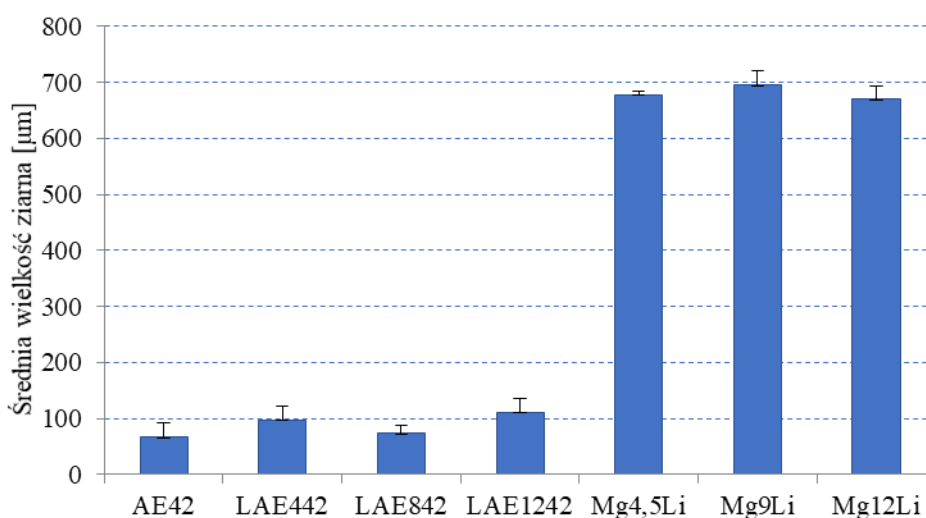
Rys. 2. Analiza termiczno - derywacyjna stopu: a) AE42, b) LAE442, c) LAE842, d) LAE1242, e) Mg<sub>4,5</sub>Li, f) Mg<sub>9</sub>Li, g) Mg<sub>9</sub>Li

Fig. 2. Thermo - derivative analysis of: a) AE42, b) LAE442, c) LAE842, d) LAE1242, e) Mg<sub>4,5</sub>Li, f) Mg<sub>9</sub>Li, g) Mg<sub>9</sub>Li

Tab. 3. Analiza wielkości ziaren w badanych stopach Mg

Tab. 3. Analysis of grain size in magnesium alloys

Stop Mg	Średnia wielkość ziarna [ $\mu\text{m}$ ]	Odchylenie standardowe	Błąd pomiarowy [%]
AE42	66,48	16,58	24,94
LAE442	98,22	23,48	23,9
LAE842	73,48	10,62	14,54
LAE1242	111,93	27,93	24,95
Mg4,5Li	678,26	46,97	6,92
Mg9Li	695,07	172,89	24,87
Mg12Li	670,14	156,62	23,37



Rys. 3. Średnia wielkość ziarna badanych stopów Mg-Li

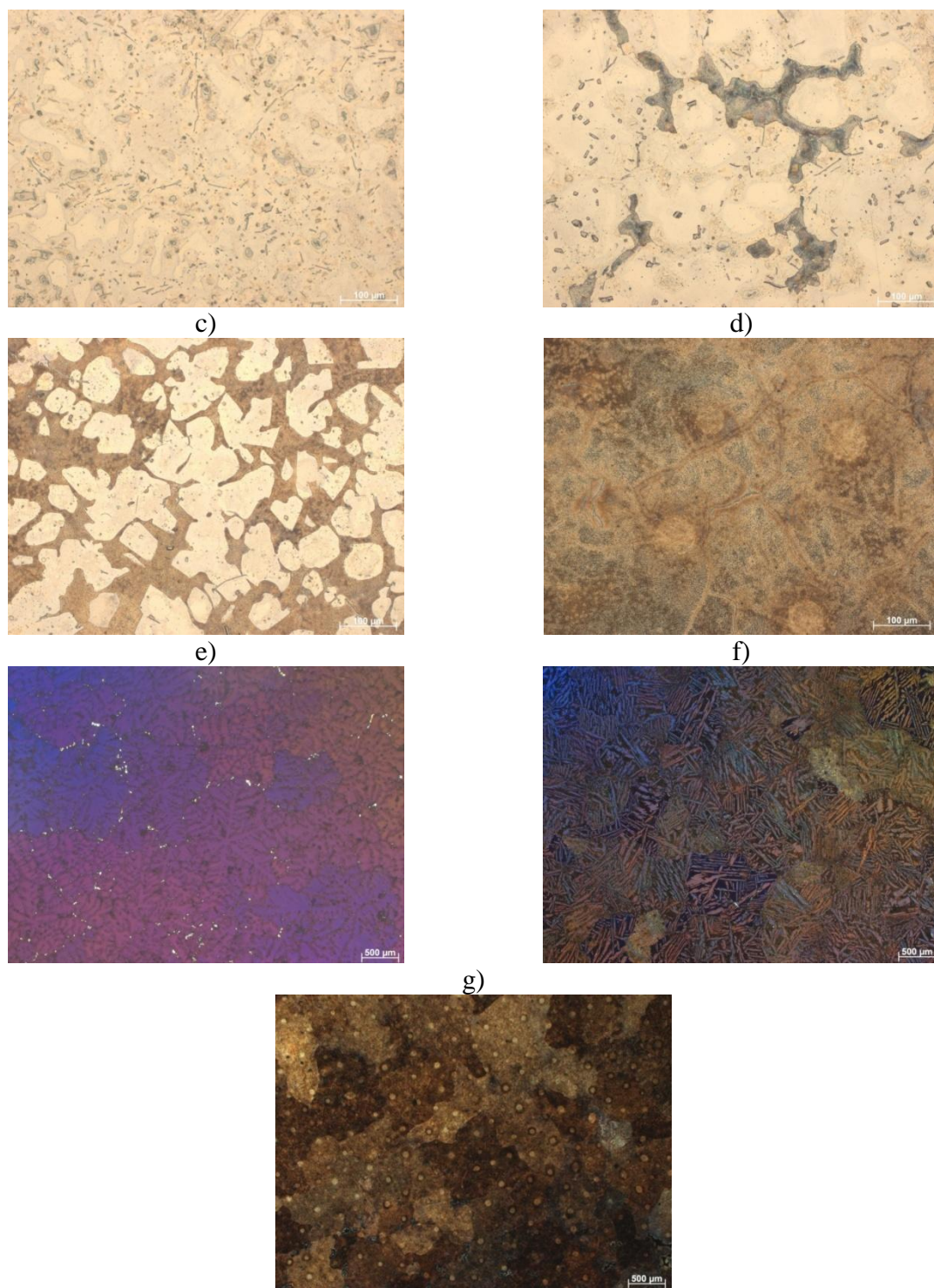
Fig. 3. Grain size of analysed Mg-Li alloys

Wyniki badań twardości analizowanych stopów magnezu zostały przedstawione w tabelicy 4 oraz na rysunku 5.

Twardość badanych stopów uzależniona jest od zawartości pierwiastków metali ziem rzadkich. W stopach zawierających RE, średnia twardość wzrasta wraz ze wzrostem dodatku litu. Stop AE42, który nie zawiera w swoim składzie Li cechuje się najmniejszą średnią twardością wynoszącą 33,79 HRF. Następnie twardość wzrasta do 50,73 HRF, i kolejno do 66,74 HRF. Największą średnią twardość można zaobserwować dla stopu zawierającego 12% Li, wynosi ona 67,65 HRF. W grupie stopów bez pierwiastków ziem rzadkich, twardość podobnie wzrasta wraz ze wzrostem stężenia litu. Dla 4,5% Li zaobserwować można najmniejszą twardość równą 18,36 HRF. Pomiędzy stopem Mg9Li i Mg12Li zauważyć można mniejszą różnicę twardości, wynoszą one odpowiednio 56,53 i 66,76 HRF.

a)

b)

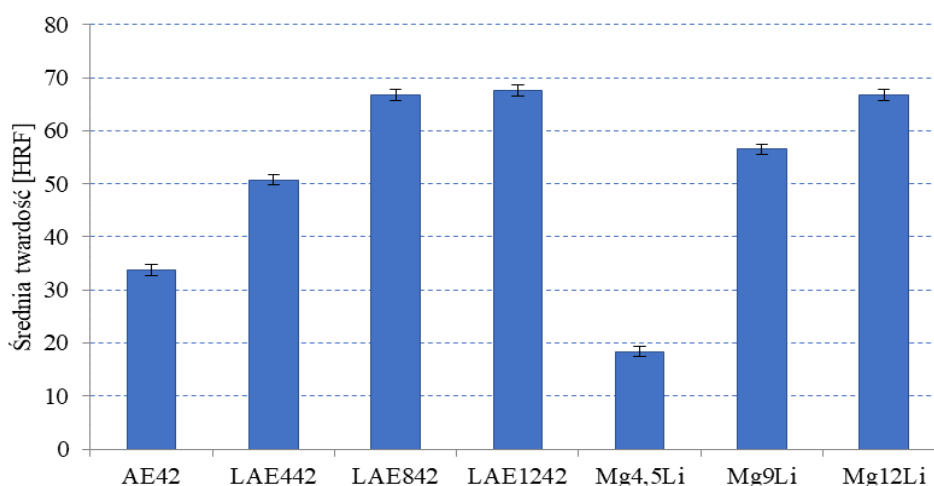


Rys. 4. Mikrostruktura stopu: a) AE42, x200, b) LAE442, x200, c) LAE842, x200, d) LAE1242, x200, e) Mg<sub>4,5</sub>Li, x25, f) Mg<sub>9</sub>Li, x25, g) Mg<sub>9</sub>Li, x25

Fig. 4. Microstructure of analysed magnesium alloy: a) AE42, x200, b) LAE442, x200, c) LAE842, x200, d) LAE1242, x200, e) Mg<sub>4,5</sub>Li, x25, f) Mg<sub>9</sub>Li, x25, g) Mg<sub>9</sub>Li, x25

Tab. 4. Twardość badanych stopów Mg-Li  
 Tab. 4. Hardness of analysed Mg-Li alloys

Stop Mg	Średnia twardość [HRF]	Odchylenie standardowe	Błąd pomiarowy [%]
AE42	33,79	1,98	5,86
LAE442	50,73	3,49	6,89
LAAE842	66,74	1,38	2,07
LAE1242	67,65	0,75	1,11
Mg4,5Li	18,36	2,62	14,27
Mg9Li	56,53	1,15	2,04
Mg12Li	66,76	1,78	2,67



Rys. 5. Wykres zmian twardość badanych stopach Mg-Li  
 Fig. 5. Changes of hardness of analysed Mg-Li alloys

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Materiały metalowe są szeroko wykorzystywane w produkcji elementów dla wielu gałęzi przemysłu takich jak motoryzacja, sport, medycyna czy budownictwo. Magnez i jego stopy cieszą się dużą popularnością wśród tych materiałów z uwagi na szereg własności, którymi się charakteryzują, a które są traktowane jako zalety. Metale lekkie czyli także magnez, mogą podlegać procesowi modyfikacji, który polega na wprowadzeniu do ciekłego metalu dodatków zwanych modyfikatorami, mających wpływ na strukturę i własności powstałego odlewu. W ten sposób możliwe jest sterowanie ilością i postacią tworzących się ziarn co wpływa na procesy starzenia materiałów oraz przeciwdziała ich kruchości.

Na podstawie wykonanych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- Obecność Li w stopach zawierających RE powoduje obniżenie temperatury likwidus czyli temperatury początku krystalizacji stopu. Podobnie w przypadku temperatury końca



krystalizacji – solidus – dla stopu LAE42 jest ona najwyższa. W grupie stopów dwuskładnikowych magnez – lit zarówno temperatura solidus jak i likwidus są najniższe dla stopu Mg9Li, a najwyższe dla Mg4,5 Li.

- Analiza struktury badanych stopów wykazała, że stopy zawierające od 0 do 4,5% Li (AE42, LAE442 oraz Mg4,5Li) charakteryzują się strukturą jednofazową  $\alpha$ ; stopy z 9% Li tj. LAE842 i Mg9Li strukturą dwufazową  $\alpha + \beta$ , zaś stopy Mg zawierające 12% Li czyli LAE1242 oraz Mg12Li posiadają strukturę jednofazową  $\beta$ .
- Dodatek 4% litu do stopu sprawił, że średnia wielkość ziarna zwiększyła się z 66,48  $\mu\text{m}$  do 98,22  $\mu\text{m}$ ; następnie obniżyła się do wartości 73,48  $\mu\text{m}$ , by ponownie wzrosnąć przy zawartości 12% Li do wartości 111,93  $\mu\text{m}$ . Natomiast w stopach bez udziału RE w składzie wielkość ziarna mieściła się w zakresie 670,14 – 695,07  $\mu\text{m}$ .
- Średnia twardość w badanych stopach zmieniała się w zależności od zawartości Li w składzie. Najmniejszą twardością charakteryzowały się stopy o niskiej zawartości Li (tj. do 4,5%). Stopy o 12% Li wykazały największą twardość (67,65 i 66,76 HRF), jednak twardość stopów o zawartości 9% okazała się zbliżona do ich wartości (66,74 oraz 56,53 HRF).

## LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, T. Tański, A.D. Dobrzańska–Danikiewicz, M. Król, S. Malara, J. Domagała–Dubiel, *Struktura i własności stopów Mg-Al-Zn*, Open Access Library, 5/11 (2012).
2. Strona internetowa: [www.iim.mech.pk.edu.pl](http://www.iim.mech.pk.edu.pl) (25.02.2017)
3. L. Bao, Z. Zhang, Q. Le, Q. Li, J. Cui, Influence of Gd, Nd and Ce Additions on Microstructures and Mechanical Properties of Ultra-light Dual Phase Mg-9Li-0.4Zr Alloys, *Materials Research*, 19/3 (2016) 654-658.
4. S. Tekumalla, S. Seetharaman, A. Almajid, M. Gupta, Mechanical Properties of Magnesium-Rare Earth Alloy Systems: A Review, *Metals*, 5/1 (2014) 1-39.
5. T. Rzychoń, J. Szala, A. Kielbus, Microstructure, Castability, Microstructural Stability and Mechanical Properties of ZRE1 Magnesium Alloy, *Archives of Metallurgy and Materials*, 57/1 (2012) 245-252.

