



Wpływ modyfikatorów na krystalizację i strukturę odlewniczego stopu Mg₁₂Li_{1,5}Al

A. Janoszka ^a, M. Król ^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: mariusz.krol@polsl.pl

Streszczenie:

Celem pracy było zbadanie wpływu modyfikatorów tj. strontu, Tiboru, Tibor ze strontem oraz cyrkonu na proces krystalizacji, wielkość ziarna oraz twardość odlewniczego stopu Mg₁₂Li_{1,5}Al.

Abstract:

The aim of the study was to investigate the influence of the grain modifiers such as strontium, Tibor, Tibor with strontium and zirconium on the changes in the crystallisation process, microstructure and hardness of the Mg₁₂Li_{1,5}Al casting alloy.

Słowa kluczowe: ultralekkie stopy Mg-Li, analiza ATD, wielkość ziarna, modyfikacja, twardość

1. WSTĘP

Szybki rozwój techniki sprawił, że coraz częściej poszukuje się materiałów, które obok dobrych własności wytrzymałościowych charakteryzują się także niską gęstością. Dlatego w ostatnich czasach wzrosło zapotrzebowanie na stopy magnezu, tytanu czy też aluminium [1].

Jeszcze kilkadziesiąt lat temu stopy magnezu były wykorzystywane przeważnie do celów wojskowych. Dziś, dzięki rozwojowi w technologii kształtowania, obróbki cieplnej a także wytwarzania są one wykorzystywane w innych dziedzinach, np. przemyśle samochodowym czy lotniczym. Obok niedużej gęstości wykazują one szereg innych korzyści tj. dobrą odporność na korozję i lejność, wysoką stabilność wymiarową oraz odporność na wstrząsy i uderzenia, mały skurcz odlewniczy, możliwość zastosowania na elementy pracujące w temperaturze 300 °C a także łatwość spawania i poddawania recyklingowi [2].

1.1. Lit i aluminium w stopach magnezu

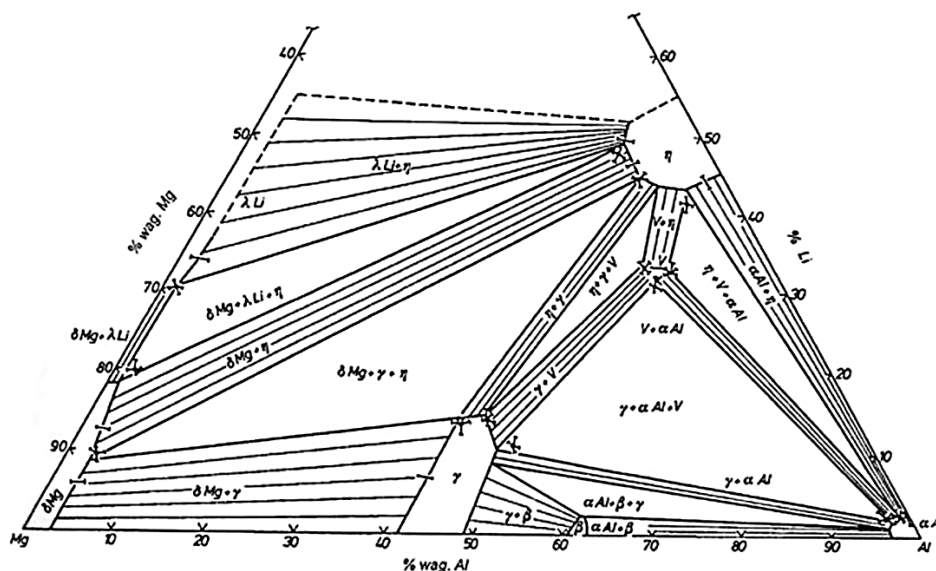
Lit do stopów magnezu jest dodawany głównie w celu zmniejszenia masy gotowego wyrobu. Pierwiastek ten powoduje wzrost własności plastycznych i zmniejszenie wytrzymałości stopu. Rozpuszczalność litu w magnezie o strukturze heksagonalnej jest stosunkowo nieduża i wynosi ok. 5% wag. litu. Z kolei magnez w licie o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej rozpuszcza się w ok. 90% wag. magnezu tworząc szeroki zakres roztworu stałego β . Zastąpienie trudnoodkształcalnej sieci A3 lepiej odkształcalną siecią A2 powoduje polepszenie odkształcalności powstałego stopu z jednoczesnym pogorszeniem wytrzymałości związanym z występowaniem fazy β . Stop, który zawiera ponad 10% wag. litu ma wydłużenie ok. 60% w stanie lanym [3].

Aluminium w stopach magnezu zwiększa twardość w wyniku wydzielenia fazy $Mg_{17}Al_{12}$ (utrzymuje się tylko do 120 °C), wydłużenie oraz wytrzymałość na rozciąganie, poprawia lejność i zmniejsza skurcz odlewniczy, jednak powoduje kruchość na gorąco. W stopach odlewniczych aluminium występuje w zakresie 3-11%, natomiast w stopach do obróbki plastycznej jego max. wartość sięga 9%. Wraz z magnezem tworzy układ fazowy z eutektyką (32,3% Al, 437 °C), która składa się z roztworu stałego α i roztworu wtórnego γ (40,2% Al). Stopy MgAl są podatne na starzenie, gdyż wraz ze spadkiem temperatury maleje graniczna rozpuszczalność aluminium w magnezie- z 12,7% w temperaturze eutektycznej do 1,5% w temperaturze pokojowej [3].

Po wprowadzeniu aluminium do stopu MgLi pojawiają się następujące struktury [3]:

- heksagonalna faza δ (roztwór stały w magnezie) o ograniczonej odkształcalności;
- ciągliwa faza λ (roztwór stały w licie) o sieci A2;
- międzymetaliczny związek AlLi (faza η o strukturze B2), który jest twardy i umożliwia przeprowadzenie utwardzania wydzieleniowego (rys. 1).

Zdarza się, że w stopach MgLiAl występuje także metastabilna faza Li_2MgAl . Z kolei ciągliwość tego typu stopów poprawia się wraz udziałem eutektyki $\delta+\lambda$ [3].



Rys. 1. Układ równowagi fazowej Mg-Li-Al [3]

Fig. 1. The Mg-Li-Al phase diagram

1.2. Modyfikacja struktury stopów magnezu

Największą zaletą magnezu i jego stopów jest ich niewielka gęstość. Niestety mają one tendencję do tworzenia gruboziarnistej mikrostruktury i niejednorodnego rozmiaru ziarn. Stwarza to problemy przy obróbce plastycznej a także obniża właściwości mechaniczne wyrobów z takich stopów. Strukturę drobnoziarnistą można uzyskać podczas odlewania ciśnieniowego dzięki dużej szybkości chłodzenia, jednak nie jest to już możliwe przy odlewaniu kokilowym a tym bardziej piaskowym a także przy tworzeniu stopów do przeróbki plastycznej. Dlatego też, tak ważne jest wprowadzanie modyfikatorów do ciekłego stopu, które pozwalają na wytworzenie drobnoziarnistej struktury [4].

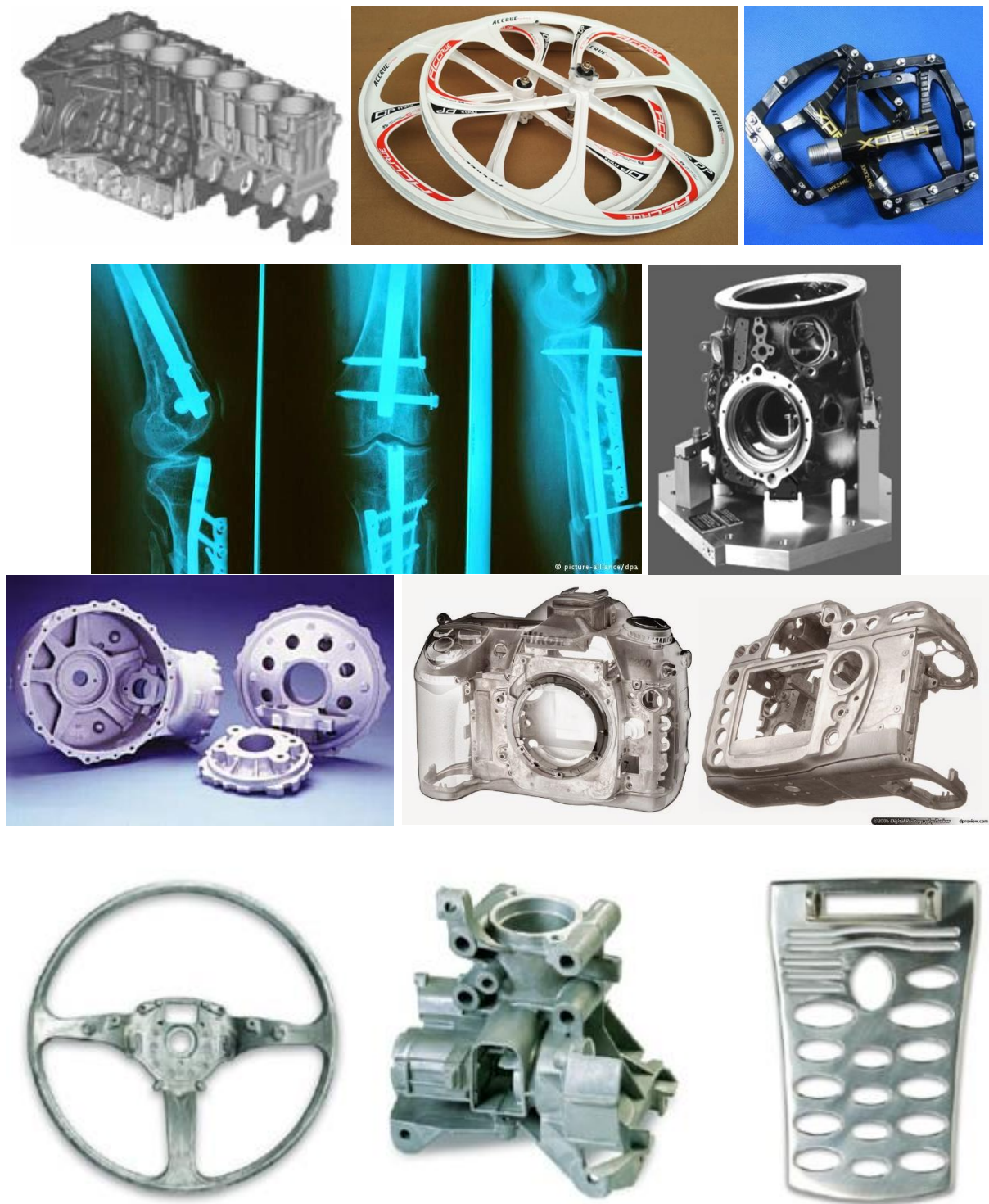
Tibor, zwany także Tibalem, to stop tytanu z borem na osnowie aluminium. Modyfikator ten przede wszystkim rozdrabnia strukturę stopów magnezu ale także ma wpływ na jej jednorodność-zmniejsza porowatość, zwiększa podatność na obróbkę mechaniczną i cieplną a także szybkość odlewania. Produkowany jest w formie gąsek, prętów ciętych, zwijanych oraz tzw. „wafli”. Stężenie tytanu w Tiborze mieści się w przedziale 3-5%, boru 0,2-1%, reszta to aluminium. Modyfikator ten jest dodawany do ciekłego stopu na 20-30min. przed odlaniem lub ciągle podczas ciągłego procesu odlewania [5].

1.3. Zastosowanie stopów magnezu

Stopy magnezu są wykorzystywane głównie [2, 4, 6, 7]:

- w przemyśle samochodowym jako elementy silnika, chłodnice, felgi samochodowe, ramy siedzeń, okien i drzwi, obudowy skrzyni biegów;
- w przemyśle lotniczym i kosmicznym jako przekładnie, tłoki, skrzynie biegów, elementy skrzydeł, zbiorniki paliwa;
- w sporcie i medycynie np. jako części rowerów, rakiet tenisowych, klamry i śruby łączące złamane kości, elementy wózków inwalidzkich;
- w elektronice jako różnego rodzaju obudowy np. komputerów, aparatów fotograficznych, telefonów;
- w pirotechnice, energetyce jądrowej i przemyśle chemicznym- ze względu na wysokie ciepło spalania;
- a także do wytwarzania części maszyn drukarskich oraz w przemyśle tekstylnym, budowlanym.

Na rysunku 2 przedstawiono przykłady zastosowań stopów magnezu.



Rys. 2. Przykłady zastosowań stopów magnezu [6, 8-13]
Fig. 2. Examples of applications of magnesium alloys

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Celem pracy było określenie zmian w stopie Mg₁₂Li_{1,5}Al wywołanych przez dodanie strontu, Tiboru, Tiboru i strontu oraz cyrkonu.

Zakres pracy obejmował przygotowanie materiału do badań, przeprowadzenie analizy termiczno-derywacyjnej, wykonanie pomiaru twardości oraz zbadanie wielkości ziarna. Wykonana została próbka referencyjna Mg₁₂Li_{1,5}Al oraz cztery próbki modyfikowane. Skład chemiczny zastosowane stopu został przedstawiony w tablicy 1.

Wymiary próbek do badań:

- średnica: 18 mm:
- wysokość: 20 mm.

Tab. 1. Skład chemiczny stopu

Tab. 1. *Chemical composition of the alloy*

Mg	Li	Al	Sr/Tibor/Tibor+Sr/Zr
Reszta % wag.	12 %	1,5 %	0,2 %

Analiza termiczno-derywacyjna została przeprowadzona na uniwersalnym symulatorze procesów metalurgicznych UMSA. Podczas badania został wykorzystany gaz ochronny-argon, by zabezpieczyć próbki przed utlenianiem. Do zarejestrowana temperatury w trakcie procesu została użyta termopara typu K, stosowana w temperaturze od -200 °C do 1200 °C, składająca się z przewodników NiCr oraz NiAl. Wszystkie próbki posiadały otwór na termoparę w centralnej części. Do zabezpieczenia badanego materiału przed przywarciem do formy i termopary użyto azotku boru. Próbki z temperatury pokojowej (21,4 °C) zostały nagrzane do 750 °C, wygrzane przez 90 s. a następnie naturalnie chłodzone do temperatury pokojowej.

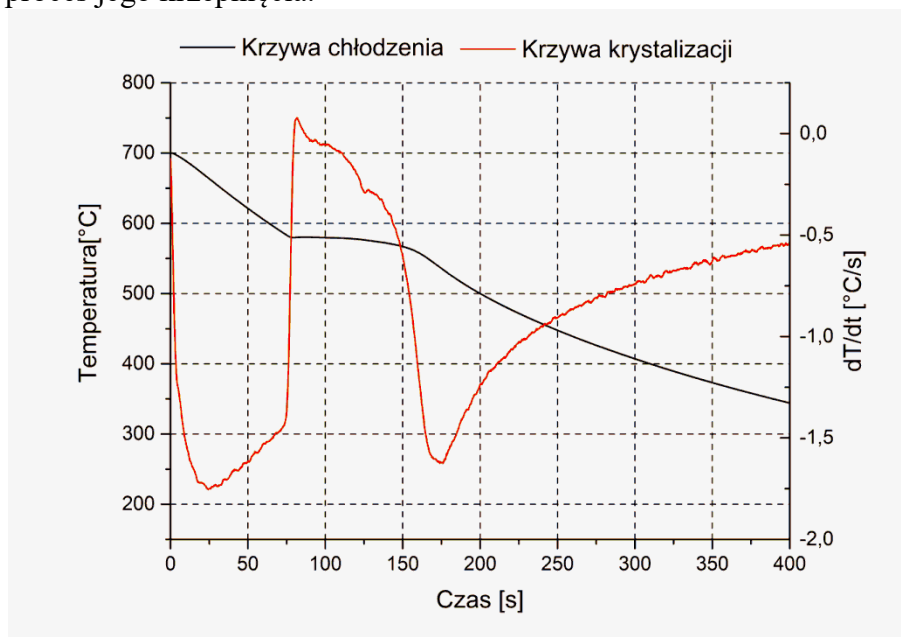
Przed przystąpieniem do analizy mikrostruktury przygotowano zglądy metalograficzne. Próbki przecięto i zainkludowano na gorąco. Następnie zostały poddane szlifowaniu na tarczach szlifierskich o gradacji kolejno 600 i 1200 przez 30 s. i polerowaniu na filcowych tarczach polerskich z pastą diamentową o gradacji 6 μm przez 3,5 min. oraz 1 μm przez 6 min. z naciskiem 15 N. Po wypolerowaniu próbki wytrawiono w odczynniku wody z glikolem etylowym i HNO₃ przez 10 s.

Następnie wykonano badania mikrostruktury z wykorzystaniem mikroskopu metalograficznego i światła spolaryzowanego w powiększeniu 25 razy. W celu określenia wielkości ziarna wykonano po 10 zdjęć mikrostruktury każdej z próbek. Badanie wielkości ziarna wykonano metodą siecznych za pomocą programu ImageJ-po 10 pomiarów dla każdego zdjęcia. Następnie dla każdej próbki wyliczono średnią wartość wielkości ziarna, odchylenie standardowe oraz błąd pomiarowy.

Do pomiaru twardości próbek wykorzystano twardościomierz Rockwella marki Zwick ZHR w skali F- z penetratorem z kulki stalowej 1/16 cala przy całkowitym obciążeniu 600 N. Wykonano po 7 pomiarów dla każdej próbki, dwa skrajne wyniki zostały odrzucone. Następnie wyliczono średnie wyniki, odchylenie standardowe oraz błąd pomiarowy. Pomiar twardości metodą Rockwella objęty jest norma PN-EN ISO 6508-1:2007.

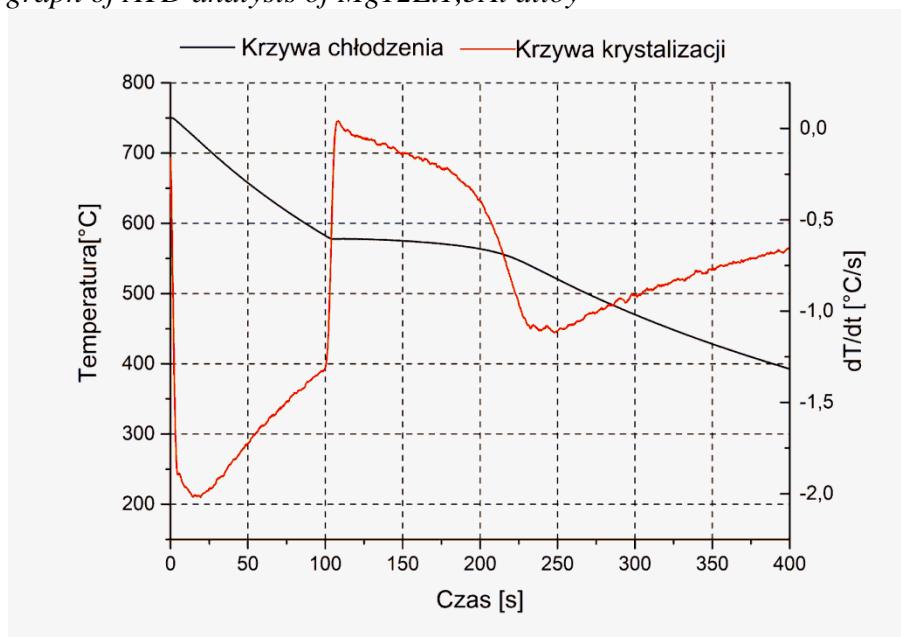
3. PRZEBIEG BADAŃ I WYNIKI

Na rysunkach 4-8 przedstawiono krzywe analizy termiczno-derywacyjnej przeprowadzonej dla próbki referencyjnej stopu $Mg_{12}Li_{1,5}Al$ oraz czterech próbek modyfikowanych odpowiednio strontem, Tiborem, Tiborem i strontem oraz cyrkonem. Wykresy te przedstawiają zależność temperatury od czasu, tj. krzywą chłodzenia oraz jej pochodną temperatury po czasie, tj. krzywą krystalizacji. Na podstawie opracowanych krzywych można wnioskować jak wprowadzenie modyfikatorów do stopu $Mg_{12}Li_{1,5}Al$ wpływa na proces jego krzepnięcia.

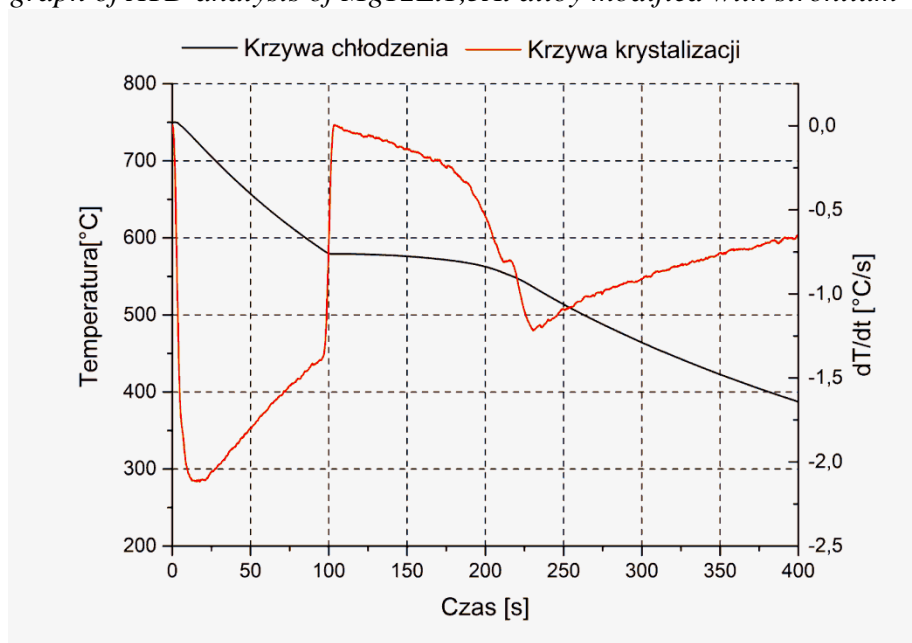


Rys. 4. Wykres analizy ATD dla stopu $Mg_{12}Li_{1,5}Al$

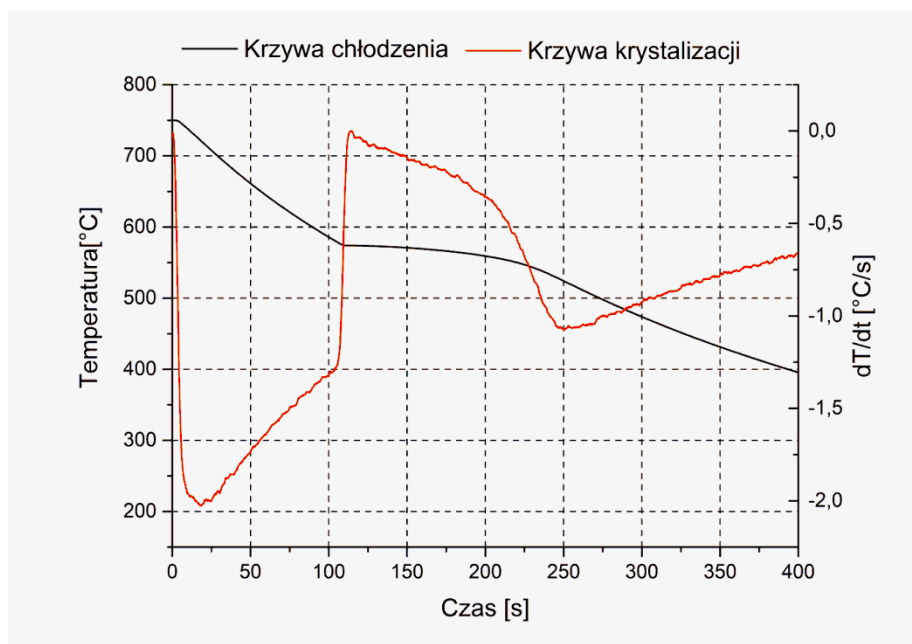
Fig. 4. The graph of ATD analysis of $Mg_{12}Li_{1,5}Al$ alloy



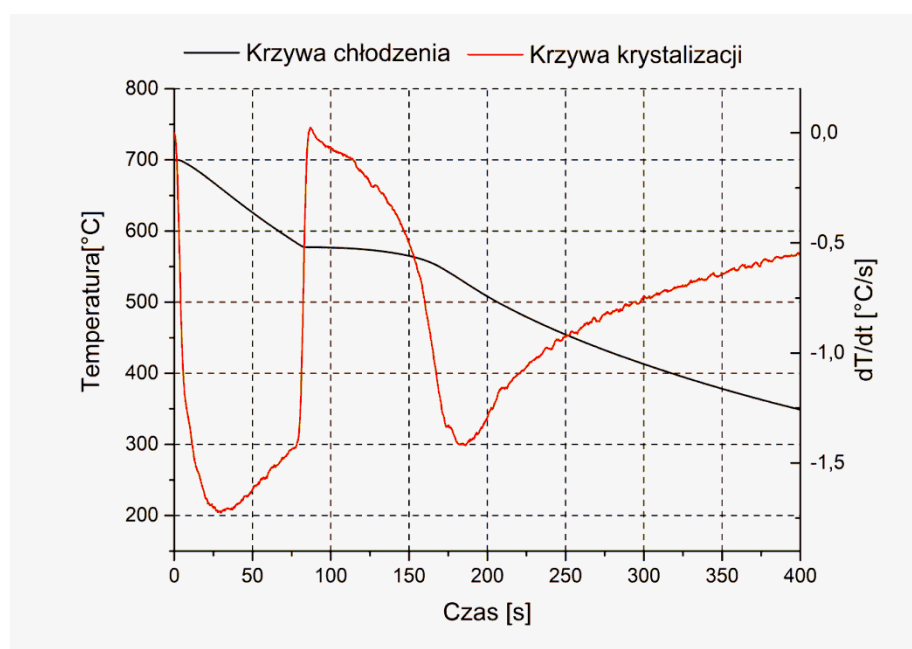
Rys. 5. Wykres analizy ATD dla stopu Mg12Li1,5Al modyfikowanego strontem
Fig. 5. The graph of ATD analysis of Mg12Li1,5Al alloy modified with strontium



Rys. 6. Wykres analizy ATD dla stopu Mg12Li1,5Al modyfikowanego Tiborem
Fig. 6. The graph of ATD analysis of Mg12Li1,5Al alloy modified with Tibor



Rys. 7. Wykres analizy ATD dla stopu Mg12Li1,5Al modyfikowanego Tiborem i strontem
Fig. 7. The graph of ATD analysis of Mg12Li1,5Al alloy modified with Tibor and strontium



Rys. 8. Wykres analizy ATD dla stopu Mg₁₂Li_{1,5}Al modyfikowanego cyrkonem
 Fig. 8. The graph of ATD analysis of Mg₁₂Li_{1,5}Al alloy modified with zirconium

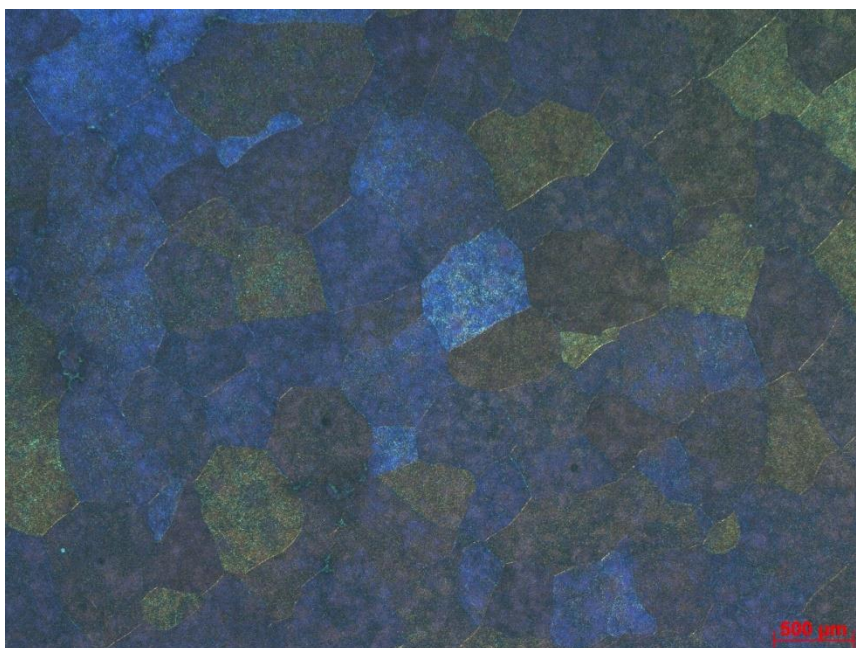
Badania ATD stopu niemodyfikowanego wykazały że temperatury likwidus i solidus wynoszą odpowiednio 581,42 °C i 532,69 °C. Modyfikacja stopu Mg₁₂Li_{1,5}Al strontem praktycznie nie zmienia temperatury likwidus (582,53 °C) lecz podwyższa temperaturę solidus (539,09 °C) w odniesieniu do próbki referencyjnej. W tym przypadku temperatura solidus jest najwyższa spośród analizowanych próbek.

Modyfikacja stopu Mg₁₂Li_{1,5}Al Tiborem powoduje podwyższenie temperatury likwidus oraz solidus odpowiednio do 584,13 °C i 536,09 °C w stosunku do stopu niemodyfikowanego. Temperatura likwidus osiągnęła najwyższą wartość spośród wszystkich badanych próbek. W przypadku tej modyfikacji podczas krzepnięcia stopu uwidacznia się wyraźny skok temperatury (554,97 °C) co oznacza zwiększone oddawanie ciepła przez stop.

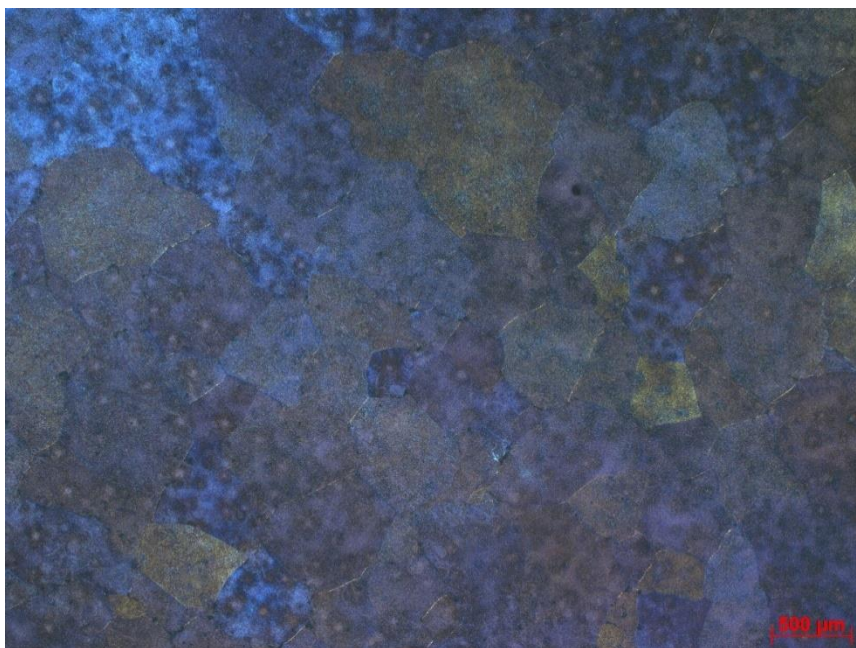
Modyfikacja stopu Mg₁₂Li_{1,5}Al Tiborem i strontem, podobnie jak w przypadku samego strontu, praktycznie nie zmienia temperatury likwidus (580,28 °C), jednak obniża temperaturę solidus do 528,12 °C w porównaniu do próbki referencyjnej. Temperatura ta jest najniższa spośród wszystkich badanych stopów.

Modyfikacja stopu Mg₁₂Li_{1,5}Al cyrkonem najbardziej wpływa na obniżenie temperatury likwidus spośród wszystkich badanych próbek (do 579,06 °C). W odniesieniu do próbki referencyjnej temperatura solidus uległa nieznacznemu podwyższeniu do temperatury 530,18 °C.

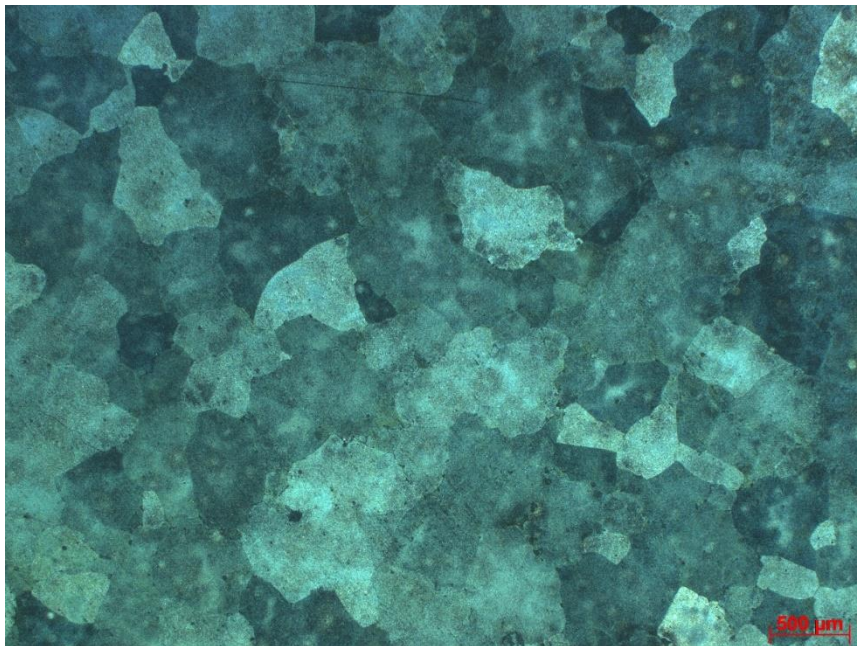
Na rysunkach 9-13 przedstawiono mikrostrukturę próbek stopu Mg₁₂Li_{1,5}Al oraz czterech próbek poddanych modyfikacji. Zdjęcia zostały wykonane za pomocą mikroskopu świetlnego w świetle spolaryzowanym w powiększeniu x25. Na podstawie wykonanych zdjęć dokonano pomiaru wielkości ziarna metodą siecznych modyfikowanych stopów. Wyniki pomiaru wielkości ziarna przedstawiono na rysunku 14.



Rys. 9. Mikrostruktura stopu Mg₁₂Li_{1,5}Al
Fig. 9. The microstructure of the Mg₁₂Li_{1.5}Al alloy



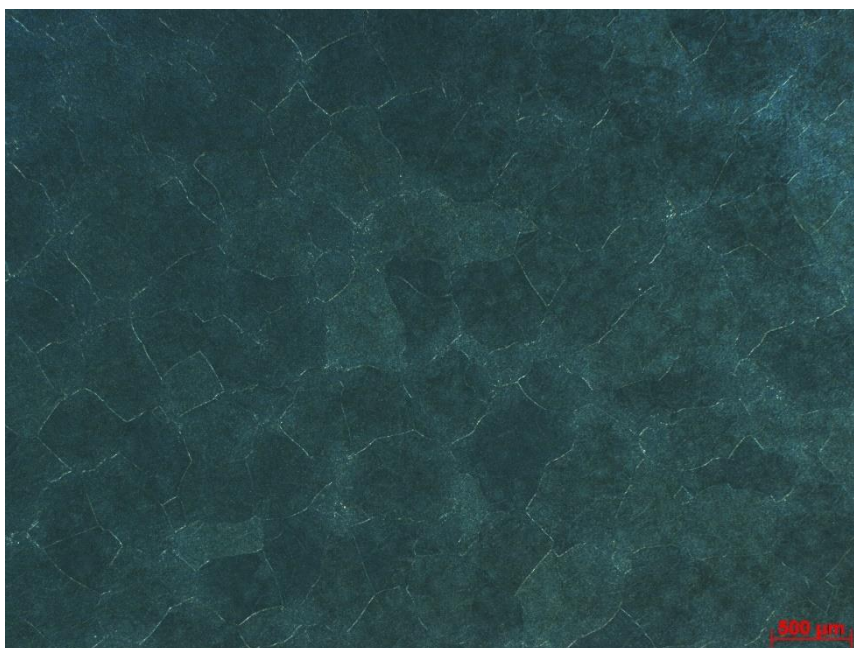
Rys. 10. Mikrostruktura stopu Mg₁₂Li_{1,5}Al modyfikowanego Sr
Fig. 10. Microstructure of Mg₁₂Li_{1.5}Al alloy modified with Sr



Rys. 11. Mikrostruktura stopu Mg₁₂Li_{1.5}Al modyfikowanego Tiborem
Fig. 11. Microstructure of Mg₁₂Li_{1.5} Al alloy modified with Tibor

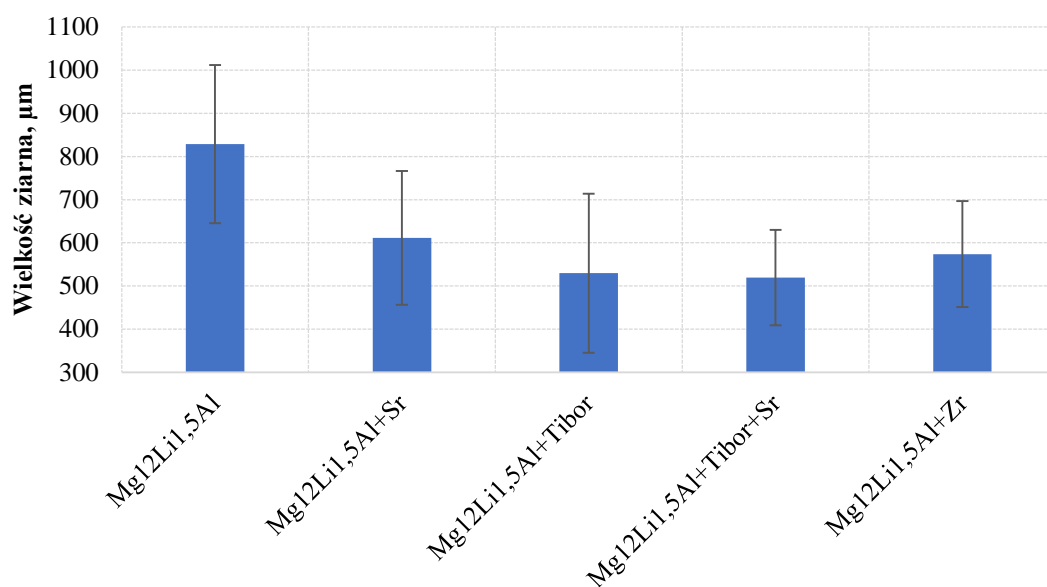


Rys. 12. Mikrostruktura stopu Mg₁₂Li_{1.5}Al modyfikowanego Tiborem i Sr
Fig. 12. Microstructure of Mg₁₂Li_{1.5} Al alloy modified with Tibor and Sr



Rys. 13. Mikrostruktura stopu Mg12Li1,5Al modyfikowanego Zr
Fig. 13. Microstructure of Mg12Li1.5 Al alloy modified with Zr

Średnia wielkość ziarna



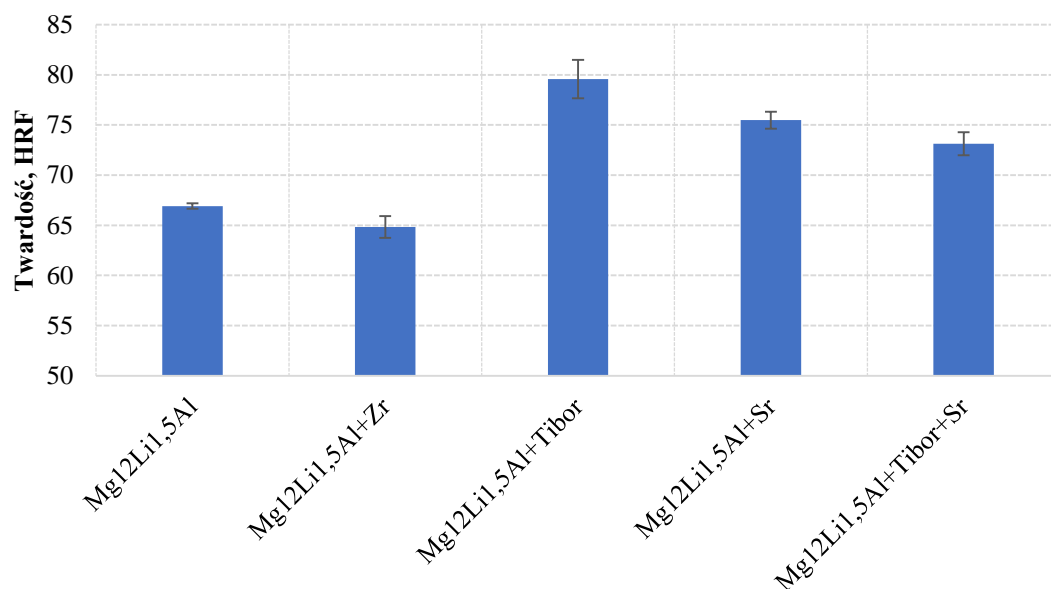
Rys. 14. Wykres średniej wielkości ziarna badanych stopów
Fig. 14. Diagram of the grain size of the tested alloys

W odniesieniu do próbki referencyjnej, której średnia wielkość ziarna wyniosła 828,87 μm, próbki z strontem, Tiborem, Tiborem i strontem oraz cyrkonem charakteryzują się strukturą drobnoziarnistą. Najmniejszą wielkość ziarna odnotowano dla stopu

modyfikowanego Tiborem i strontem (519,59 μm). Ta sama próbka posiada także najmniejszy błąd pomiarowy (0,21 %), a więc w tym przypadku rozdrobnienie ziarna jest najbardziej równomierne. Średnia wielkość ziarna stopu modyfikowanego strontem wynosi 611,17 μm , Tiborem 529,6 μm , natomiast cyrkonem 573,95 μm . Badania mikrostruktury analizowanych stopów wykazały, że stopy te charakteryzują się strukturą jednofazową β .

Na rysunku 15 przedstawiono wykres twardości wraz z błędem pomiarowym dla stopu Mg12Li1,5Al oraz czterech próbek poddanych modyfikacji. Na podstawie wykonanego badania oraz otrzymanych wyników można stwierdzić, że największą twardość uzyskała próbka modyfikowana Tiborem (79,58 HRF). próbki modyfikowane strontem oraz Tiborem i strontem uzyskały wynik odpowiednio 75,38 HRF i 73,14 HRF. próbka modyfikowana cyrkonem, której twardość wyniosła ok 64 HRF, uzyskała znacznie niższy wynik od pozostałych próbek z modyfikatorami, jest on również mniejszy niż w przypadku próbki referencyjnej (66,92 HRF). Może to być wynikiem występowania porów w próbce.

Średnia twardość



Rys. 15. Wykres średniej wartości twardości wraz z błędem pomiarowym

Fig. 15. Graph of the average hardness value with a measurement error

4. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że wprowadzenie modyfikatorów do stopu Mg12Li1,5Al wydłuża czas krystalizacji. W odniesieniu do próbki referencyjnej, temperatura ustalonego wzrostu kryształów fazy β próbek modyfikowanych ulega nieznacznemu obniżeniu. Temperatura solidus, oznaczająca koniec krzepnięcia stopu dla próbek modyfikowanych jest mniej więcej na tym samym poziomie co temperatura solidus próbki referencyjnej. Oznacza to, że wprowadzenie modyfikatorów nie zmienia temperatur ustalonego wzrostu fazy β ani solidus badanego stopu magnezu.

Analiza wielkości ziarna wykazała, że wprowadzenie modyfikatorów powoduje obniżenie wielkości ziarna średnio z 829 μm do ok. 550 μm .

Pomiar twardości wykazał, że wprowadzenie modyfikatorów tj. Tiboru, strontu oraz Tiboru ze strontem w odniesieniu do próbki referencyjnej zwiększa twardość z 66,92 HRF do ok. 75 HRF a więc wpływa na umocnienie stopu.

LITERATURA

1. T. Tański, Kształtowanie struktury i własności powierzchni stopów Mg-Al-Zn, Open Access Library, Vol. II Nr. 8, 2012.
2. 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, Vol. V Nr. 11, 2012.
3. Z. Górny, J. Sobczak, Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych, Kraków: ZA-PIS, 2005.
4. A. Dziadoń, Magnez i jego stopy, Monografie, Studia, Rozprawy, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, M28, Kielce 2012.
5. www.imn.skawina.pl [aktualne na dzień 02.12.2017]
6. A. Gontarz, Kucie matrycowe stopów magnezu, Politechnika Lubelska, Lublin 2016 Współpraca wydawnicza: Instytut Technologii Eksploatacji — PIB w Radomiu.
7. B. Janik, Zastosowanie stopów magnezu w lotnictwie, Praca instytutu Lotnictwa, Warszawa 2011.
8. www.imn.skawina.pl [aktualne na dzień 02.12.2017]
9. www.inzynieria-powierzchni.blogspot.com [aktualne na dzień 10.12.2017]
10. www.kometgroup.com [aktualne na dzień 17.11.2017]
11. www.metalelekke.pl [aktualne na dzień 10.12.2017]
12. www.4metal.pl [aktualne na dzień 10.12.2017]
13. www.slideplayer.pl [aktualne na dzień 10.12.2017]