

**BADANIA STRUKTURY STOPÓW NA BAZIE MAGNEZU I LITU
O STRUKTURZE DWUFAZOWEJ α - β I JEDNOFAZOWEJ β** **SCANNING EXAMINATIONS OF MAGNESIUM- AND LITHIUM-
BASED ALLOYS OF TWO-PHASE α - β AND MONOPHASE β
STRUCTURE**

Andrzej Białobrzeski, Marzena Lech-Grega, Janusz Żelechowski**

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

**Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach; Oddział Metali Lekkich w Skawinie,
ul. Piłsudskiego 19, 30-050 Skawina*

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań ultralekkich stopów magnezu i litu o strukturze dwufazowej α - β i jednofazowej β z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej z analizą chemiczną w mikroobszarach (SEM + EDX - Philips XL30 + EDAX) i rentgenowskiej analizy fazowej (XRD - dyfraktometr rentgenowski D8 Advance, Bruker). Refleksy dyfrakcyjne zinterpretowano na podstawie katalogu PDF-2. Stwierdzono, że dodatek pierwiastków stopowych, takich jak wapń czy aluminium wyraźnie zmienia strukturę stopu jednofazowego Mg-Li α bądź β . Dodatek wapnia w odlewany stopie podwójnym Mg-Li-Ca powoduje powstanie struktury dwufazowej składającej się z dendrytów fazy β oraz płytkowej eutektyki CaMg_2 i prawdopodobnie fazy α . Dodatek aluminium w odlewany stopie podwójnym Mg-Li-Al powoduje powstanie materiału dwufazowego α i β . Stop Mg-18,4%Li-1,2%Zn jest stopem jednofazowym β z cynkiem rozpuszczonym w osnowie.

Słowa kluczowe: ultralekkie stopy magnezu i litu, badanie struktury, mikroskopia skaningowa, dyfraktometr rentgenowski

Abstract

The study presents the results of examinations carried out on ultra-light magnesium- and lithium-based alloys of two-phase α - β structure and monophase β structure using scanning electron microscopy with chemical analysis in microregions (SEM + EDX - Philips XL30 + EDAX) and X-ray phase analysis (XRD – X-ray diffractometer model D8 Advance, Bruker). The diffraction reflexes were interpreted from a PDF-2 catalogue. It was observed that the addition of alloying elements (calcium or aluminium) definitely changes the structure of monophase Mg-Li α or β alloys. Calcium addition to a cast binary Mg-Li-Ca alloy results in the formation of two-phase structure composed of β phase dendrites, lamellar CaMg_2 eutectic, and probably α phase. The addition of aluminium to a cast binary alloy from the Mg-Li-Al system results in the formation of a two-phase α and β system. The Mg-18,4%Li-1,2%Zn alloy is a monophase β structure material with zinc dissolved in alloy matrix.

Keywords: ultralight magnesium and lithium alloys, structural examinations, scanning microscopy, X-ray diffractometer

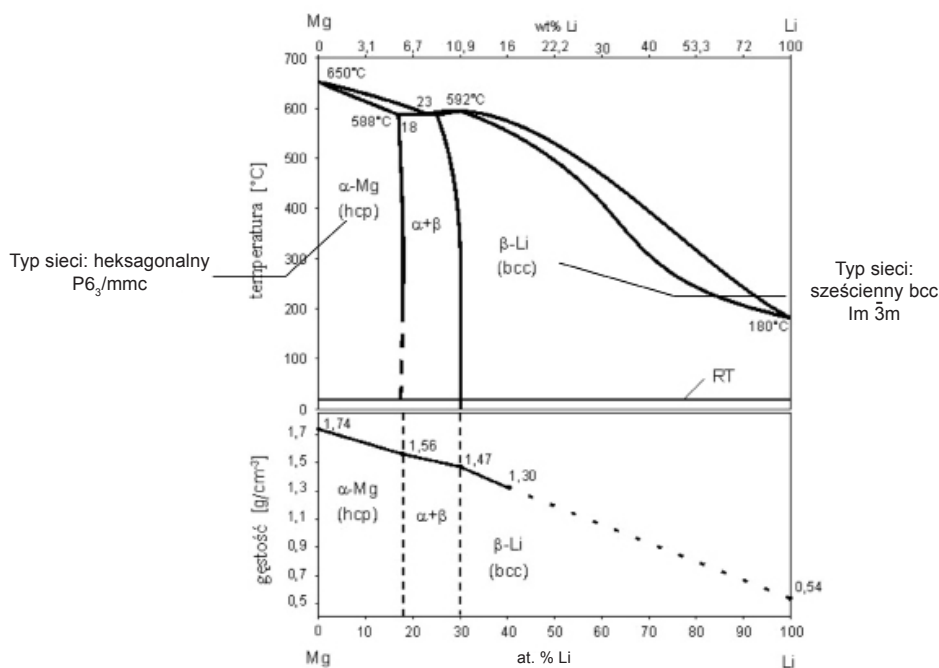
Wstęp

Przedmiotem badań były stopy Mg-Li-X (X - dodatki stopowe), uzyskane z wykorzystaniem eksperymentalnego stanowiska badawczego zbudowanego w Instytucie Odlewnictwa. Biorąc pod uwagę reaktywność tych stopów, zarówno proces topienia jak i odlewania odlewów eksperymentalnych, prowadzono w regulowanej, gazowej atmosferze ochronnej, zarówno w przestrzeni topialnej (tygla), jak i w komorze zalewania. Z uzyskanych stopów odlewano - w atmosferze gazów ochronnych - klasyczne próbki wytrzymałościowe w formach metalowych (kokilach). Z odlewów tych wycinano próbki do badań metalograficznych.

Z układu równowagi Mg-Li wynika (rys.1), że niewielki dodatek litu nie powoduje zmiany heksagonalnej sieci krystalograficznej magnezu (faza α). Wytrzymałość stopu jest zadawalająca, ale zdolność do przeróbki plastycznej niska. Przy większych zawartościach litu, roztwór stały magnezu z litem zmienia strukturę krystalograficzną na sześcienną bcc (faza β). Plastyczność stopu wzrasta, ale wyraźnie spada jego wytrzymałość. Stopy dwufazowe (faza α i β) stanowią kompromis pomiędzy zadawalającą wytrzymałością fazy α i dobrą plastycznością fazy β .

Dodatek pierwiastków stopowych, takich jak wapń, aluminium czy cynk wyraźnie zmienia strukturę stopu jednofazowego Mg-Li α bądź β w strukturę dwufazową [3-10].

Celem pracy było określenie charakteru struktury stopów potrójnych Mg-Li-Ca, Mg-Li-Al oraz Mg-Li-Zn pod kątem występujących w nim faz.



Rys. 1. Układ równowagi fazowej stopów Mg-Li oraz zmiana gęstości stopu ze zmianą zawartości litu w stopie Mg-Li [1]

Fig. 1. Phase equilibrium diagram of Mg-Li alloy system and changes in alloy density in function of changes in the lithium content [1]

Materiałem do badań były odlewane kokilowo trójskładnikowe stopy magnezu z litem z dodatkami wapnia, aluminium i cynku. Składy chemiczne (analiza spektralna uzupełniona analizą moką w przypadku stopu o najwyższej zawartości litu) tych stopów przedstawiono w tabeli 1.

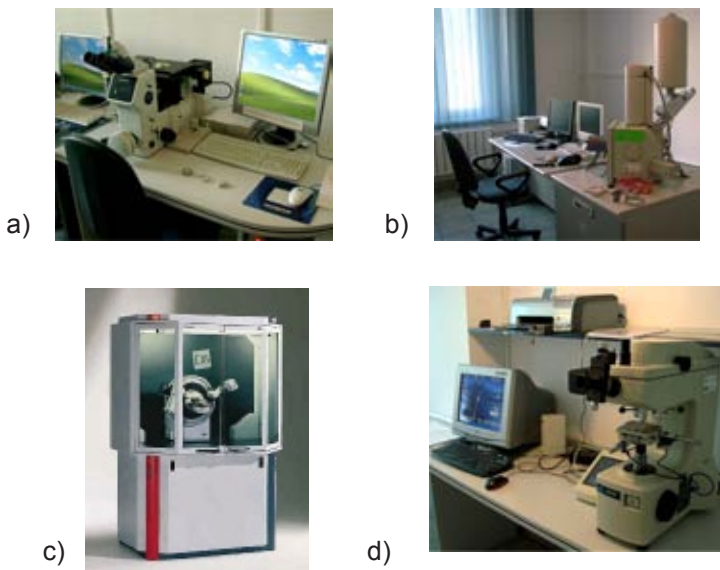
Tabela 1. Skład chemiczny badanych stopów
Table 1. Chemical analysis of the examined alloys

Nr próbki	Stop	Sposób odlewania
1	stop dwufazowy $\alpha+\beta$; 8,2%Li, 4,7% Ca	kokila
2	stop dwufazowy $\alpha+\beta$; 7,57% Li, 4,4% Al	kokila
3	stop jednofazowy β ; 18,4% Li, 1,2% Zn	kokila

Metodyka badań

Charakteryzację struktury stopów Mg-Li-Ca, Mg-Li-Al oraz Mg-Li-Zn przeprowadzono w oparciu o badania mikroskopii świetlnej (MŚ - Olympus GX71), skaningowej mikroskopii elektronowej z analizą chemiczną w mikroobszarach (SEM + EDX - Philips XL30 + EDAX) i rentgenowskiej analizy fazowej (XRD - dyfraktometr rentgenowski D8 Advance, Bruker). Refleksy dyfrakcyjne zinterpretowano na podstawie katalogu PDF-2 [1]. Mikro-twardość HV0,025 elementów struktury zmierzono przy użyciu mikrotwardościomierza Buehler Micromet 5103.

Aparaturę użytą do badań przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Aparatura użyta do badań:

a) mikroskop świetlny Olympus GX71, b) mikroskop skaningowy Philips XL30, c) dyfraktometr rentgenowski D8 Advance, d) mikrotwardościomierz Buehler Micromet 5103

Fig. 2. Apparatus used for examinations

a) Olympus GX71 light microscope, b) Philips XL30 scanning microscope, c) D8 advance X-ray diffractometer, d) Buehler Micromet 5103 microhardness tester

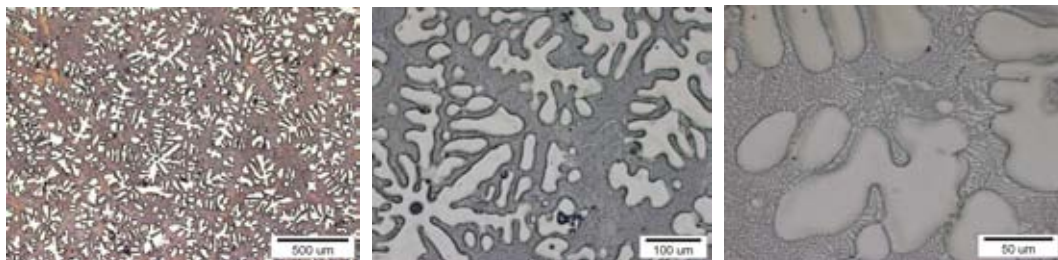
Wyniki badań

- **Stop dwufazowy $\alpha+\beta$; 8,2% Li, 4,7% Ca**

Struktury stopu wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach charakterystycznych elementów struktury obserwowane na MŚ i SEM przedstawiono na rysunkach 3–5. Na rysunku 6 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski z nałożonym teoretycznym modelem występujących w stopie faz.

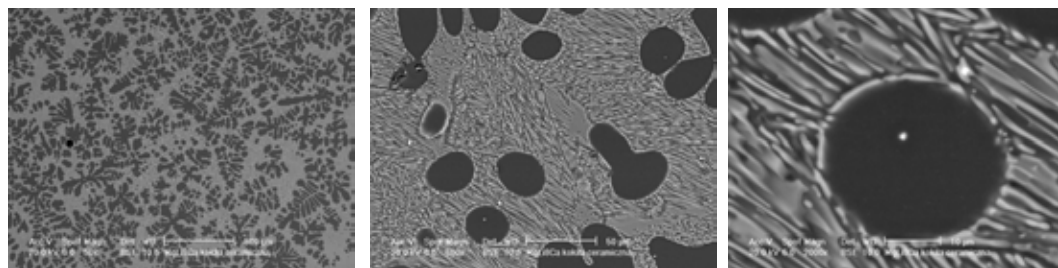
W strukturze stopu Mg-8,2%Li-4,7%Ca występują 2 fazy: roztwór stały oraz eutektyka. Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że roztworem stałym magnezu z litem jest faza β . Faza ta ma strukturę sześcienną bcc litu „Im $\bar{3}m$ ” o parametrze sieci - $a = 3.509$ Å. Mikrotwardość fazy β wynosi 38,36HV0,025.

Eutektyka składa się z płytek heksagonalnej fazy CaMg_2 ($P6_3/mmc$, $a = 6.238$ Å, $c = 10.146$ Å) oraz płytek magnezu prawdopodobnie o strukturze heksagonalnej ($P63/mmc$, $a = 3.208$ Å, $c = 5.209$ Å). XRD wykazała obecność w stopie oprócz fazy β również niewielkie ilości fazy α - heksagonalnej podobnie jak faza CaMg_2 . Mikrotwardość eutektyki wynosi 68HV0.025.



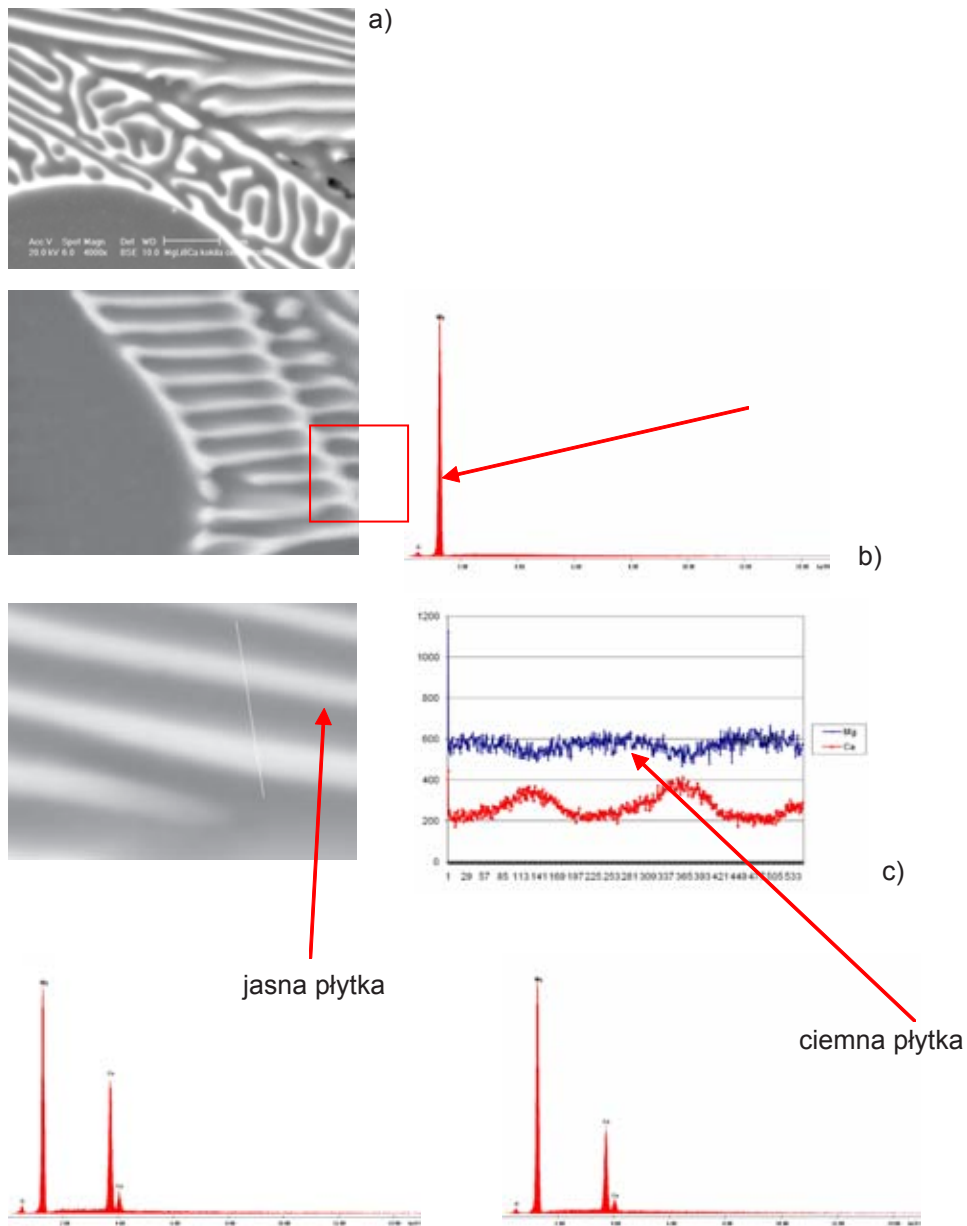
Rys. 3. Struktura stopu Mg-8,2%Li-4,7%Ca obserwowana na MŚ (faza β na tle eutektyki $\alpha+\beta$)

Fig. 3. The structure of Mg-8,2%Li-4,7%Ca alloy as observed under light microscope



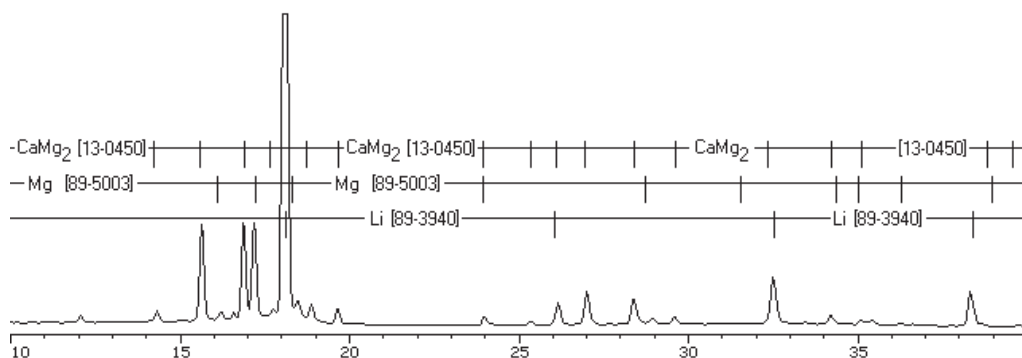
Rys. 4. Struktura stopu Mg-8,2%Li-4,7%Ca obserwowana na SEM

Fig. 4. The structure of Mg-8,2%Li-4,7%Ca alloy as observed under SEM



Rys. 5. Struktura eutektyki Mg-Ca obserwowana na SEM z analizą chemiczną w mikroobszarach i analizą liniową magnezu i wapnia (a,b,c - struktury obserwowane przy różnych powiększeniach: a - 4 000x, b - 10 000x, c - 20 000x)

Fig. 5. The structure of Mg-Ca eutectic as observed under SEM with chemical analysis in micro-regions and linear analysis of magnesium and calcium (a,b,c - structures observed at different magnifications: a - 4 000x, b - 10 000x, c - 20 000x)



Rys. 6. Dyfraktogram rentgenowski stopu Mg-8,2%Li-4,7%Ca
Fig. 6. The X-ray diffraction pattern of Mg-8,2%Li-4,7%Ca alloy

- **Stop dwufazowy $\alpha+\beta$; 7,57% Li, 4,4% Al**

Struktury tego stopu wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach charakterystycznych elementów struktury obserwowane na MŚ i SEM przedstawiono na rysunkach 7–9. Na rysunku 10 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski z nałożonym teoretycznym modelem występujących w stopie faz.

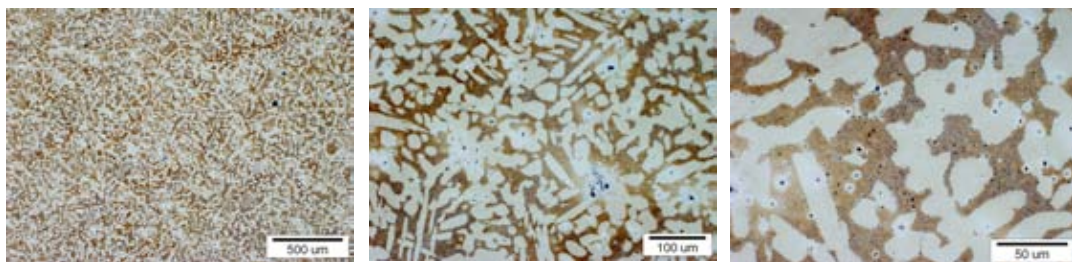
Stop Mg-7,57%Li-4,4%Al jest stopem dwufazowym składającym się z:

- roztworu stałego magnezu z litem i aluminium α o sieci heksagonalnej magnezu $P6_3/mmc$ i parametrach sieci $a = 3.165 \text{ \AA}$, $c = 5.139 \text{ \AA}$ (wszystkie parametry sieci krystalicznej magnezu uległy zmniejszeniu do 98,66% ich nominalnej wartości);
- roztworu stałego magnezu z litem i aluminium β o strukturze sześcienniej bcc litu „Im $\bar{3}m$ ” o parametrze sieci $a = 3.509 \text{ \AA}$.

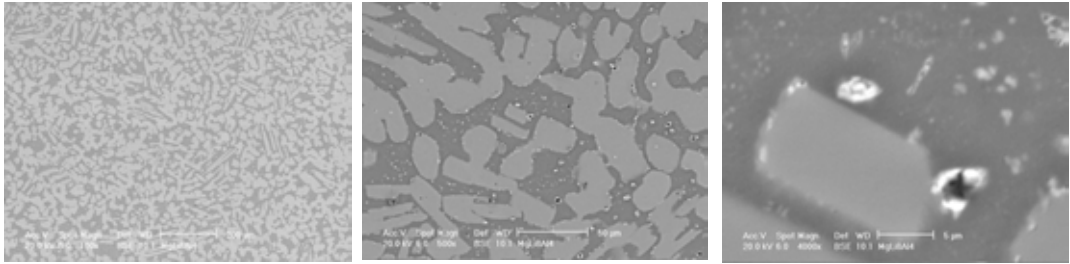
Ponadto w strukturze występują wydzielienia na granicy faz α i β oraz wewnątrz fazy ciemnej. Mogą to być wydzielienia fazy AlLi zidentyfikowane metodą rentgenowską (Fd $\bar{3}m$, sześcian fcc, $a = 6.380 \text{ \AA}$).

Większe, jasne wydzielienia obserwowane na SEM zawierają w swoim składzie chemicznym oprócz magnezu i aluminium jeszcze krzem, żelazo, mangan i wapń.

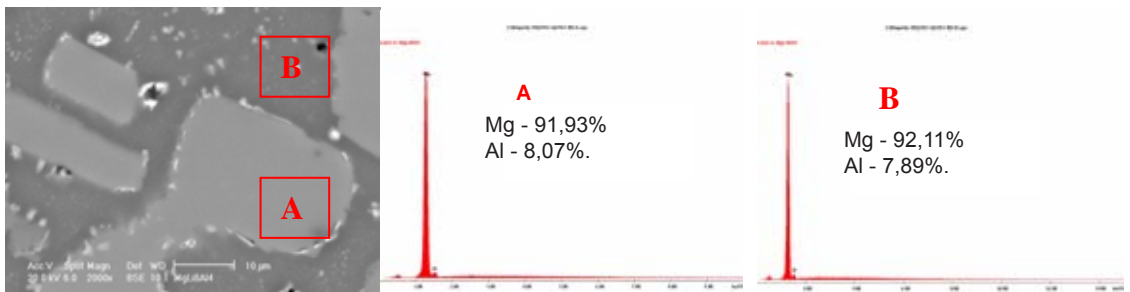
Fazy α i β różnią się twardością. Twardość fazy jasnej - 60HV0,025, a fazy ciemnej - 91HV0,025.



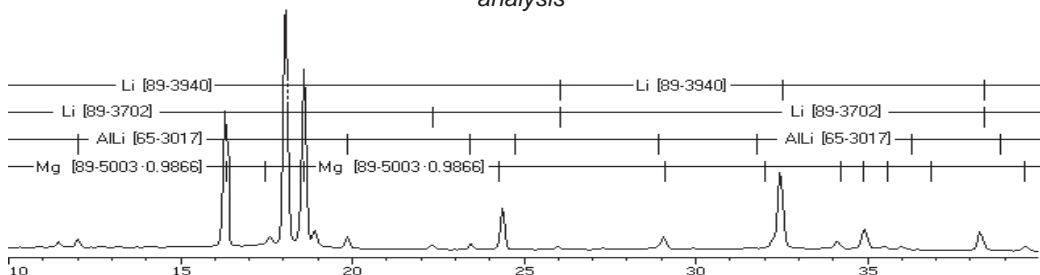
Rys. 7. Struktura stopu Mg-7,57%Li-4,4%Al obserwowana na MŚ
Fig. 7. The structure of Mg-7,57%Li-4,4%Al alloy as observed under light microscope



Rys. 8. Struktura stopu Mg-7,57%Li-4,4%Al obserwowana na SEM
Fig. 8. The structure of Mg-7,57%Li-4,4%Al alloy as observed under SEM



Rys. 9. Struktura stopu Mg-7,57%Li-4,4%Al obserwowana na SEM z analizą chemiczną faz
Fig. 9. The structure of Mg-7,57%Li-4,4%Al alloy as observed under SEM with chemical phase analysis



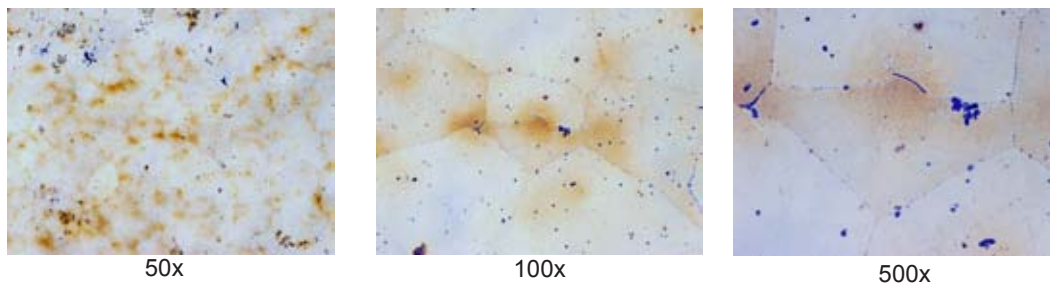
Rys. 10. Dyfraktogram rentgenowski stopu Mg-7,57%Li-4,4%Al
Fig. 10. The X-ray diffraction pattern of Mg-7,57%Li-4,4%Al alloy

- **Stop jednofazowy β ; 18,4%Li-1,2%Zn**

Struktury stopu Mg-18,4%Li-1,2%Zn wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach charakterystycznych elementów struktury obserwowane na MŚ i SEM przedstawiono na rysunkach 11–13. Na rysunku 14 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski z nałożonym teoretycznym modelem występujących w stopie faz.

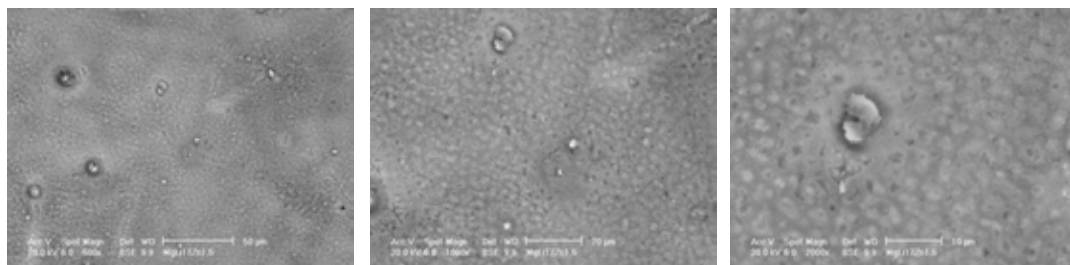
Stop ten jest stopem jednofazowym – roztwór stały magnezu z litem β o strukturze sześciennej bcc litu „Im 3m” o parametrze sieci - $a = 3.491 \text{ \AA}$. Cynk jest rozpuszczony w osnowie. Również aluminium, które jest zanieczyszczeniem (domieszką) występuje w roztworze stałym. Drobnodispersyjne wydzielenia w osnowie (obserwowane na SEM) mogą pochodzić z rozpadu roztworu stałego. Drobne wydzielenia na granicach ziarn to wydzielenia magnezu z krzemem i tlenem.

Mikrotwardość fazy β wynosi 34HV0,025.



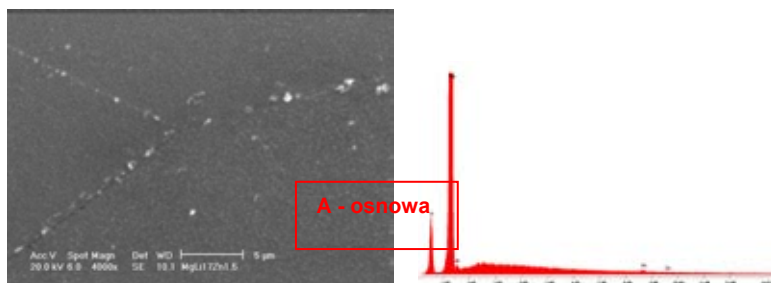
Rys. 11. Struktura środkowej części próbki nr 3 (Mg-18,4%Li-1,2%Zn) obserwowana na MŚ (trawiona)

Fig. 11. Structure in the central part of specimen no. 3 (Mg-18,4%Li-1,2%Zn) as observed under light microscope (after etching)



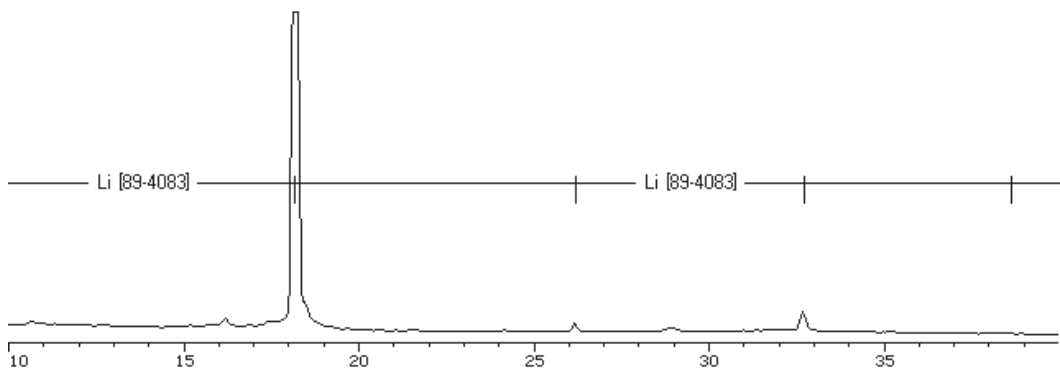
Rys. 12. Struktura środkowej części próbki nr 3 (stop Mg-18,4%Li-1,2%Zn) obserwowana na SEM

Fig. 12. Structure in the central part of specimen no. 3 (Mg-18,4%Li-1,2%Zn alloy) as observed under SEM



Rys. 13. Struktura środkowej części próbki nr 3 (stop Mg-18,4%Li-1,2%Zn) obserwowana na SEM z analizą chemiczną osnowy

Fig. 13. Structure in the central part of specimen no. 3 (Mg-18,4%Li-1,2%Zn alloy) as observed under SEM with chemical analysis of the matrix



Rys. 14. Dyfraktogram rentgenowski stopu Mg-18,4%Li-1,2%Zn

Fig. 14. The X-ray diffraction pattern of Mg-18,4%Li-1,2%Zn alloy

Wnioski z przeprowadzonych badań skaningowych

- dodatek pierwiastków stopowych, takich jak wapń czy aluminium wyraźnie zmienia strukturę stopu jednofazowego Mg-Li α bądź β ;
- dodatek wapnia w odlewanym stopie podwójnym Mg-Li-Ca i powoduje powstanie struktury dwufazowej składającej się z dendrytów fazy β oraz płytkowej eutektyki CaMg_2 i prawdopodobnie fazy α ;
- dodatek aluminium w odlewanym stopie Mg-Li-Al powoduje powstanie materiału dwufazowego α i β ;
- stop Mg-18,4%Li-1,2%Zn jest stopem jednofazowym β z cynkiem rozpuszczonym w osnowie.

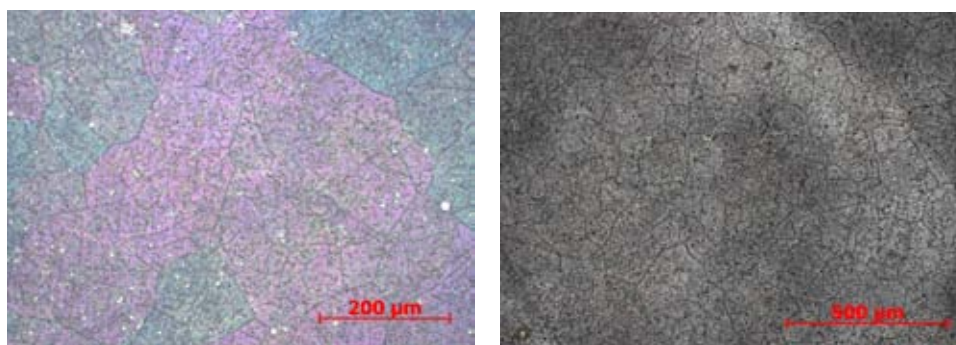
Badania uzupełniające

Wykorzystując posiadane urządzenie do topienia i odlewania oraz opanowane podstawy technologii topienia i odlewania stopów ultralekkich Mg-Li, podjęto w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie próbę otrzymania stopu o masie właściwej poniżej 1 g/cm^3 [2]. Z analizy wykresu równowagowego układu Mg-Li (rys. 1) wynika, że taki stop powinien zawierać około 40% wag. litu. Z uwagi na bardzo dużą reaktywność składników, jak i spodziewaną niestabilność chemiczną stopu dwuskładnikowego, wykorzystując metodę „syntezy stopów”, dobrano i wprowadzono trzeci składnik stopowy w ilości 3–4% stabilizujący strukturę. W przypadku tego stopu podczas topienia i odlewania zmieniono nieco skład atmosfery ochronnej i jej ciśnienie oraz sposób dozowania litu w porównaniu do procesu technologicznego uzyskiwania stopów o zawartości Li do 18% wag. Stop odlewano do klasycznej kokili na próbki wytrzymałościowe. Z tych odlewów wykonano próbki przeznaczone do badań wytrzymałościowych, strukturalnych i pomiarów twardości (rys. 15 i 16). Cechą charakterystyczną tego stopu jest ciemnienie jego powierzchni bezpośrednio po odlaniu. Również podczas obróbki mechanicznej i podczas przygotowywania zglądów metalograficznych (co stwarza duże trudności podczas ich analizowania), powierzchnie obrabiane ciemnieją już w kilkanaście sekund po przejściu narzędzia. Prawdopodobnie pokrywają się ciemną (prawie czarną) warstwą Li_3N , ponieważ w temperaturze otoczenia

lit wykazuje większe powinowactwo do azotu niż do tlenu. Warstwa ta ma właściwości pasywujące i chroni stop (przez pewien czas) przed wpływem w warunkach normalnych atmosfery.



Rys. 15. Próbkki stopu Mg-Li-x o zawartości litu około 40% wag. Stop lżejszy od wody
Fig. 15. The specimen of Mg-Li-x alloy containing about 40 wt.% lithium. Alloy lighter than water



Rys. 16. Mikrostruktura stopu około 40% wag. Li; ziarna fazy β , trawiona, kontrast fazowy
Fig. 16. The microstructure of alloy containing about 40 wt.% lithium; grains of β phase after etching, phase contrast

Przeprowadzono wstępną ocenę właściwości stopu trójskładnikowego Mg-Li-x o zawartości około 40% wag. litu. Masa właściwa stopu w stanie litym wynosi około $0,95 \text{ g/cm}^3$, R_m około 20 MPa, $R_{0,5}$ około 23 MPa i $A = 2,5\%$. Właściwości te są bardzo niskie. Stopy tego rodzaju mogą stanowić interesujący materiał jako osnowa do umacniania fazami ceramicznymi (np. fazami rozproszonymi, włóknami itp.), czyli do tworzenia ultralekkich kompozytów metalo-ceramicznych.

Zasadniczo, wytrzymałość stopów Mg-Li nie przekracza 200 MPa, jednakże niektóre dodatki, takie jak Zn i Y, tworzące złożone fazy, mogą podwyższyć wytrzymałość stopów Mg-Li nawet do około 450 MPa. Magnez, podobnie jak większość jego stopów, z racji sieci heksagonalnej, wykazuje mniejszą odkształcalność na zimno w porównaniu ze stopami aluminium. W podwyższonych temperaturach odkształcalność poprawia się. Homogenizacja wlewków powoduje obniżenie granicy plastyczności materiału, jednak poprawa odkształcalności jest niewielka. W praktyce produkcyjnej wykorzystuje się

głównie stopy Mg-Al, Mg-Al-Zn i Mg-Mn. Wykorzystywane są one głównie w przemyśle samochodowym, w lotnictwie, technice kosmicznej i jądrowej. Stopy te na ogół wykazują niewielką przydatność do przeróbki plastycznej. Nawet w procesie wyciskania, w którym występuje korzystny stan naprężenia, pojawiają się pęknięcia wyrobów, co powoduje konieczność wyciskania z małymi prędkościami.

Stopy Mg-Li podczas przeróbki plastycznej (najczęściej wyciskania) wykazują nadplastyczność. Pewnych informacji o właściwościach tych stopów dostarcza proces wyciskania przez kanał kątowy (*ECAE Proces*). Metoda ECAE powoduje rozdrobnienie ziarna w stopach Mg-Li-Al, wzrost wytrzymałości stopu, zaś dla wybranych warunków temperatury i prędkości odkształcenia wydłużenie w próbie rozciągania może osiągać 300%.

W zasadzie uważa się, że stosowanie stopów magnezu ogranicza ich niewystarczającą odporność na korozję. Dodatki pierwiastków stopowych, takich jak lit, aluminium lub wapń mają wpływ na poszczególne mechanizmy i zjawiska korozji. Na przykład stop Mg-Li 12% at. posiada odporność na korozję wyższą niż magnez. Dalszą poprawę antykorozyjności stopów można uzyskać wprowadzając dodatek aluminium do stopu przeznaczanego na elementy badane w atmosferze i dodatek wapnia na elementy badane w syntetycznej wodzie morskiej. Niektóre, superlekkie stopy z grupy Mg-Li charakteryzują się odpornością na korozję wyższą niż dotychczas stosowane stopy techniczne magnezu. Lit, jako dodatek stopowy nie wchodzi w reakcję z grupami OH niezależnie od wartości pH. Dzięki temu tworzy się zewnętrzna warstwa $Mg(OH)_2$, stabilizowana przez podwyższoną wartość pH litu.

Dodatki Al i Ca służą dalszej mechanicznej i chemicznej stabilizacji $Mg(OH)_2$. Stopy Mg-Al powszechnie uchodzą za materiały stabilne w ośrodkach korodujących i odporne na korozję w ośrodkach naturalnych. Ponadto aluminium tworzy z magnezem roztwór stały lub warstwę ochronną w postaci związku $MgAl_2O_4$. Pewną ochronę zapewnia również jego nadnapięcie. Innym rozwiązaniem może być zmniejszenie do minimum różnicy w potencjałach korozyjnych dzięki obecności pierwiastka tworzącego tlenki. Niemniej jednak, duży dodatek aluminium, np. rzędu 8% at. sprzyja selektywnej korozji w strukturze wielofazowej. W środowiskach obojętnych aluminium może być chronione dzięki przemieszczaniu się Al_2O_3 na powierzchnię magnezu. Wapń jest dodawany z tych samych powodów co lit, tzn. dzięki tworzeniu z magnezem roztworu stałego zawierającego Ca i braku reakcji z grupą OH. Oba te dodatki mogą tworzyć warstwy ochronne z udziałem $Mg(OH)_2$, które nadają potrójnym stopom magnezu typu Mg-Li-Al i Mg-Li-Ca odporność na korozję przy zachowaniu wysokiej plastyczności i odporności na pełzanie.

Analiza literatury oraz badania własne przeprowadzone w Instytucie Odlewnictwa wskazują, że właściwości wytrzymałościowe stopów Mg-Li w stanie lanym zarówno dwuskładnikowych, jak i wieloskładnikowych są stosunkowo niskie, co ogranicza ich zastosowanie praktyczne. Jednakże stopy te, poddane przeróbce plastycznej wykazują ogromny potencjał w zakresie możliwości uzyskania wzrostu właściwości wytrzymałościowych i plastycznych. Dlatego też, podjęcie badań nad stopami na bazie Mg-Li poddany procesom przeróbki plastycznej rokuje o możliwości ich zastosowania w produkcji elementów, od których wymaga się możliwie najmniejszej masy i możliwie wysokich właściwości mechanicznych i plastycznych, np. w środkach transportu naziemnego i lotniczego.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach Projektu Badawczego Zamawianego PBZ-KBN-114/T 08/2004 pt.: „Nowoczesne tworzywa i procesy technologiczne w odlewnictwie.” Zadanie 1.3. Nowa generacja materiałów na bazie aluminium i magnezu.

Literatura

1. ASM Binary Alloy Phase Diagrams 1996 ASM International
2. Białobrzeski A. i in.: Innowacje w odlewnictwie, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2009, s. 31-39
3. Sanschagrin A., Tremblay R., Angres R., Dube D.; Material Science and Engineering A220, (1996), p.69
4. Metenier P., Gonzales-Doncel G., Ruano O.A., Wolfenstine J., Sherby O.D.; Material Science and Engineering A125(1990), p.195
5. Song G.S., Kral M.V.; Material Characterization 54, (2005), p.279
6. Droad Z., Trojanova Z., Kudela S.; Journal of Alloys and Compounds 378 (2004), p.192
7. Sivakesavam O., Prasad Y.V.; Material Science and Engineering, A323 (2002), p.270
8. Chang T-Ch., Wang J-Y., Chu Ch-L., Lee S.; Materials Letters 60 (2006) 3272
9. Liu T., Zhang W., Wu S.D., Jiang C.B., Li S.X., Xu Y.B.; Material Science and Engineering A360 (2003), p.345
10. Kral M.V., Muddle B.C., Nie J.F.; Material Science and Engineering A460 (2007), p.227