

MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY

M28

Andrzej Dziadoń

MAGNEZ I JEGO STOPY

Kielce 2012

MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY NR M28

Redaktor Naukowy serii

NAUKI TECHNICZNE – BUDOWA I EKSPLOATACJA MASZYN

prof. dr hab. inż. Stanisław ADAMCZAK, dr h.c.

Recenzent

prof. dr hab. inż. Jan SIENIAWSKI

Redakcja

Elżbieta WIKŁO

Redakcja techniczna

Aneta DYNKOWSKA

Projekt okładki

Tadeusz UBERMAN

© Copyright by Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2012

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część tej pracy nie może być powielana czy rozpowszechniana w jakiegokolwiek formie, w jakiegokolwiek sposób: elektroniczny bądź mechaniczny, włącznie z fotokopiowaniem, nagrywaniem na taśmy lub przy użyciu innych systemów, bez pisemnej zgody wydawcy.

PL ISSN 1897-2691

Samodzielna Sekcja „Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej”

25-314 Kielce, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7

tel./fax 41 34 24 581

e-mail: wydawca@tu.kielce.pl

www.tu.kielce.pl/organizacja/wydawnictwo

Spis treści

1. WPROWADZENIE	5
2. ZARYS METALURGII MAGNEZU	9
3. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE MAGNEZU	12
3.1. Atom magnezu	12
3.2. Struktura krystaliczna	12
3.3. Wygląd i gęstość	13
3.4. Moduł sprężystości i tłumienie drgań	14
3.5. Właściwości cieplne	16
3.6. Rezystywność elektryczna	18
4. ODKSZTAŁCENIE PLASTYCZNE MAGNEZU	20
4.1. Poślizg	21
4.2. Bliźniakowanie	25
4.3. Tekstura odkształcenia	28
4.4. Pasma ścinania	31
5. REKRYSZTAŁIZACJA	33
5.1. Rekryształizacja statyczna	33
5.2. Rekryształizacja dynamiczna	38
6. KOROZJA MAGNEZU	41
7. UKŁADY RÓWNOWAGI FAZOWEJ	47
8. PRZEMIANY FAZOWE W STOPACH MAGNEZU UMACNIANYCH WYDZIELENIOWO	69
8.1. Stopy Mg-Al i Mg-Al-Zn	69
8.2. Stopy Mg-Zn	74
8.3. Stopy Mg-metale ziem rzadkich (Mg-RE)	76
8.3.1. Stopy Mg-Y	77
8.3.2. Stopy Mg-Y-Nd	77
8.3.3. Stopy Mg-Gd	78
8.3.4. Stopy Mg-Nd i Mg-Ce	81
8.4. Stopy Mg-Ag-RE	82
8.5. Stopy Mg-Ca i Mg-Ca-Zn	82
9. MAGNEZ NIESTOPOWY	85
10. STOPY TECHNICZNE MAGNEZU	88
10.1. Mechanizmy umocnienia	88
10.2. Pierwiastki stopowe	91

10.3. Modyfikacja stopów magnezu	95
10.3.1. Stopy magnezu z aluminium	96
10.3.1.1. Przegrzanie ciekłego stopu	96
10.3.1.2. Rozdrobnienie ziarna poprzez wprowadzenie FeCl_3 – proces Elfinał	97
10.3.1.3. Wprowadzenie węgla do kąpeli	97
10.3.1.4. Inne metody modyfikacji stopów magnezu z aluminium	97
10.3.2. Stopy magnezu niezawierające aluminium, których ziarna rozdrabniane są przy pomocy cyrkonu	99
10.4. Oznaczanie stopów magnezu	101
10.5. Odlewnicze stopy magnezu	104
10.5.1. Stopy magnezu z aluminium	106
10.5.2. Stopy magnez-cynk-miedź	115
10.5.3. Stopy magnezu zawierające cyrkon	116
10.5.3.1. Stopy z metalami ziem rzadkich (RE)	117
10.5.3.2. Stopy niezawierające metali ziem rzadkich	121
10.5.4. Techniczne stopy odlewnicze magnezu	121
10.6. Stopy magnezu do przeróbki plastycznej	128
10.6.1. Stopy magnezu do walcowania	130
10.6.2. Stopy magnezu do wyciskania	134
10.6.3. Stopy magnezu do kucia	137
10.7. Obróbka cieplna stopów magnezu	137
10.7.1. Umacnianie wydzieleniowe	137
10.7.2. Wyżarzanie rekrystalizujące i wyżarzanie odprężające	141
10.8. Nadplastyczność stopów magnezu	142
11. KOMPOZYTY O OSNOWIE MAGNEZU	148
11.1. Wytwarzanie kompozytów na osnowie magnezu i jego stopów	148
11.1.1. Odlewanie z mieszanym ciekłym metalem	148
11.1.2. Prasowanie w stanie ciekłym	149
11.1.3. Metalurgia proszków	150
11.2. Mikrostruktura i właściwości mechaniczne kompozytów magnezu	152
11.2.1. Kompozyty zawierające cząstki lub wiskery SiC	152
11.2.2. Kompozyty umocnione cząstkami Al_2O_3	156
11.2.3. Kompozyty umocnione węglikiem TiC	157
11.2.4. Kompozyty magnezu umocnione innymi metalami	160
11.2.4.1. Kompozyty umocnione cząstkami tytanu	160
11.2.4.2. Kompozyty umocnione cząstkami miedzi lub niklu	161
11.2.5. Kompozyty magnezu umocnione nanocząstkami	162
Literatura	165
Streszczenie	187
Summary	189

1 Wprowadzenie

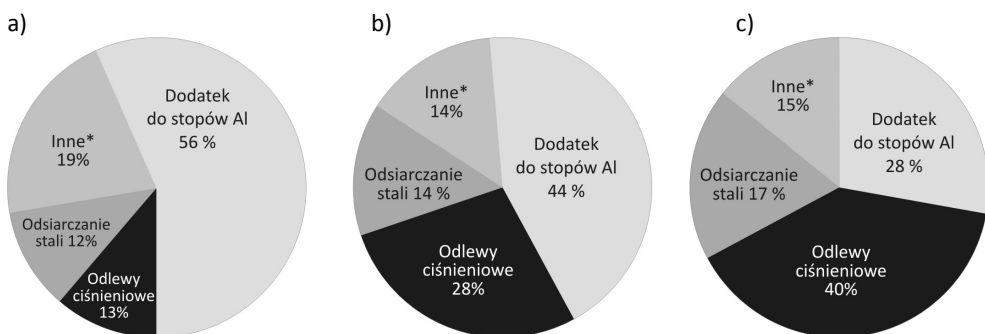
Magnez jest pierwiastkiem stanowiącym 2,74% skorupy ziemskiej [1]. Występuje w większości krajów w postaci różnych związków i minerałów. Do rud najbardziej rozpowszechnionych należą dolomity ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) i magnezyty (MgCO_3). Innym, stosowanym do produkcji magnezu minerałem jest karnalit – uwodniony chlorek magnezowo-potasowy $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Magnez zawarty jest również w serpentynie – uwodnionym tlenku magnezowo-krzemowym $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Obfitym źródłem magnezu są oceany, które zawierają ok. 0,13% tego metalu w postaci roztworu soli MgCl_2 i MgSO_4 .

Elektroliza stopionych soli pozwoliła Humphreyowi Davy'emu, angielskiemu chemikowi, wyizolować po raz pierwszy czyste metale aktywne, w tym magnez w 1808 r. [1]. Inną metodę wytwarzania metalicznego magnezu opracował francuski chemik Antoine Bussy. Opublikował on w 1831 r. (*'Mémoire sur le Radical métallique de la Magnésie'*) proces otrzymywania magnezu polegający na wygrzewaniu w retorcie chlorku magnezu MgCl_2 i potasu. Po rozpuszczeniu utworzonego w wyniku reakcji chlorku KCl w retorcie pozostawał czysty magnez. Metodą tą rozpoczęto w połowie XIX wieku wytwarzanie magnezu w Paryżu, a także w Manchesterze. Produkcja magnezu początkowo była prawie całkowicie przeznaczana dla celów fotografii. Metaliczny magnez uzyskiwano w postaci drutu lub proszku. Robert Bunsen w 1852 r., wykorzystując koncepcję Davy'ego, skonstruował wannę do elektrolizy stopionego chlorku magnezu. Kilkanaście lat później (w 1886 r.) rozpoczęto w Niemczech wytwarzanie magnezu stosując modyfikację wanny Bunsena. Produkcja magnezu na skalę przemysłową została podjęta wspólnie przez Chemische Fabrik Griesheim-Elektron oraz Aluminium und Magnesium Fabrik w 1896 roku. Do lat 1914-1915 był to jedyny, liczący się producent magnezu na świecie [2].

Światowa produkcja magnezu wynosiła w 1900 roku ok. 10 ton. W 1915 roku zwiększyła się do 350 ton. Magnez zaczęto wytwarzać także w innych krajach, w tym w Stanach Zjednoczonych. Produkcja magnezu wzrosła w czasie pierwszej wojny światowej do ponad 3000 ton, a po jej zakończeniu obniżyła się do poziomu przedwojennego – 330 ton w 1920 roku. W ciągu następnych lat następuje zwiększenie produkcji magnezu do 32000 (1939 r.). W czasie drugiej wojny światowej produkcja magnezu wzrosła prawie dziesięciokrotnie, i podobnie jak po pierwszej wojnie światowej, zmniejszyła się znacznie po jej zakończeniu. Następne dziesięciolecia charakteryzowały się stopniowym zwiększeniem produkcji magnezu. W roku 1990 wytworzono już 250 000 ton magnezu, co stanowiło ok. 90% zdolno-

ści produkcyjnej przemysłu. W Chinach, w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia, rozpoczęto produkcję magnezu w oparciu o proces redukcji rud dolomitowych, proces Pidgeon. Duże zasoby rud magnezu, niskie koszty produkcji, a także niskie nakłady inwestycyjne (konieczne do uruchomienia produkcji metodą Pidgeon) spowodowały, że chiński przemysł metalurgiczny wytwarzał magnez taniej niż w oparciu o powszechnie stosowany na świecie proces elektrochemiczny. Już w 2002 roku ilość magnezu wytwarzana w Chinach, ok. 230 000 ton, stanowiła połowę światowej produkcji magnezu. Dynamiczny rozwój przemysłu metalurgicznego w Chinach spowodował, że ich udział w globalnej produkcji magnezu wynosił prawie 80% w roku 2007 [3]. Dzięki rosnącej produkcji w Chinach występuje gwałtowny wzrost światowej podaży magnezu w ostatnim dziesięcioleciu. W 2009 roku wyprodukowano na świecie 615 000 ton magnezu [3]. Konkurencyjna cena chińskiego magnezu spowodowała, że dotychczasowi jego producenci stosujący elektrochemiczny proces wytwarzania: USA, Kanada, Rosja i Izrael ustabilizowali, lub obniżyli w ciągu ostatnich lat produkcję magnezu. Norwegia i Francja w 2003 r. oraz Kanada w 2008 r. zaprzęstały natomiast jego wytwarzania. W efekcie, obok dynamicznego wzrostu produkcji magnezu w Chinach, obserwuje się zmniejszanie ilości tego metalu wytwarzanego w innych krajach.

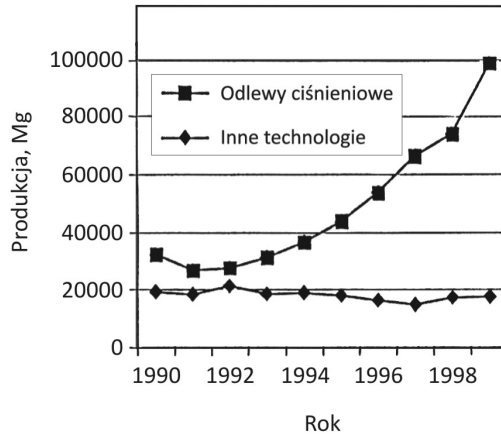
Podkreślić należy, że na początku lat 90. ubiegłego wieku tylko kilkanaście procent magnezu znajdowało zastosowanie w wytwarzaniu jego stopów. Ponad połowa wytworzonego magnezu przeznaczana była do produkcji stopów aluminium, w których magnez był pierwiastkiem stopowym. Ponadto magnez stosowano do odsiarczania stali, podczas wytwarzania żeliwa sferoidalnego, w przemyśle chemicznym oraz elektrochemicznym. W ciągu ostatnich 20 lat obserwuje się stopniowe odwracanie się tych proporcji; magnez staje się materiałem konstrukcyjnym (rys. 1).



* w tym wyroby obrabiane plastycznie i odlewy kokilowe

Rys. 1. Zastosowanie magnezu w: a) 1991 r. [2], b) 1997 r. [4] i c) 2007 r. [5]

Wśród gatunków stopów magnezu zdecydowanie przeważają te, które są stosowane na odlewy ciśnieniowe (rys. 2). Na stopy do obróbki plastycznej przeznaczają się zaledwie kilka procent produkcji magnezu.



Rys. 2. Produkcja stopów magnezu w latach 90. [6]

Analiza zapotrzebowania na stopy magnezu wskazuje, że głównym ich odbiorcą jest przemysł samochodowy. W latach 60. ubiegłego stulecia ze stopów magnezu wykonywano kilkanaście elementów konstrukcji samochodu, w latach 1981-1992 już ok. 80 [7]. Zwiększa się łączna masa detali wytwarzanych z magnezu. Na przykład w Stanach Zjednoczonych zużycie stopów magnezu na potrzeby motoryzacji zwiększyło się od 30 000 ton do ponad 50 000 ton w latach 1998-2002 [8]. Stosowanie magnezu w budowie samochodu ma swoją długą historię [9]. Produkcję elementów konstrukcji samochodów ze stopów magnezu rozpoczęły firmy niemieckie już w latach 20. ubiegłego stulecia. Firma Adlerwerke stosowała odlewy, a także elementy prasowane ze stopów magnezu w produkowanych od 1927 roku autach, w ilości 20 tysięcy sztuk. Masa tych elementów w samochodzie z silnikiem 6. cylindrowym i 8. cylindrowym wynosiła odpowiednio 73,8 kg i 86,8 kg. Stopy magnezu stosowano wówczas także w luksusowych samochodach włoskich firm Bugatti i Maserati. Po II wojnie światowej najczęściej stopów magnezu zastosowano w Volkswagencie Beetle. Wprowadzenie karteru (skrzyni korbowej) o masie 17 kg ze stopu magnezu pozwoliło zastąpić skrzynię żeliwną o masie 50 kg [4]. Zaprzestanie produkcji silników chłodzonych powietrzem spowodowało jednak znaczne zmniejszenie zastosowania magnezu w światowym przemyśle samochodowym. Spowodowane ono było także między innymi przejściowym wzrostem ceny magnezu, który utrzymywał się do roku 1985 [8]. Stopy magnezu były wciąż, choć już w mniejszym stopniu, stosowane przez wiele wytwórni samochodów: GM, Chylera, Forda, VW, BMW, Daimlera-

Benza. Dopiero w latach 90. obserwuje się powrót do koncepcji szerokiego wykorzystania stopów magnezu w budowie samochodów.

Obecnie zasadniczym problemem przemysłu samochodowego jest zmniejszenie zużycia paliwa przez silnik, a w konsekwencji także obniżenie ilości CO₂ emitowanego do atmosfery. Jedną z dróg osiągnięcia tego celu jest zmniejszenie masy samochodu, stąd tendencja do zwiększenia ilości elementów ze stopów magnezu w jego konstrukcji. Mówi się w związku z tym o nowej erze magnezu (*a new age of magnesium*) w przemyśle samochodowym [10], oraz prognozuje wykorzystanie nawet ponad 100 kg magnezu w nowoczesnym samochodzie [9, 10]. Już obecnie wykonuje się ze stopów magnezu wiele odpowiedzialnych elementów samochodowych [4, 9, 10]: tablicę przyrządów Opla Vectry, BMW i w Rolls-Royce Phantom, w wielu modelach metalową konstrukcję szkieletu fotela, koła, wewnętrzną część drzwi, kolumnę kierownicy (Ford). Obecnie ok. 85% samochodów wytwarzanych w Europie ma kierownicę wykonaną ze stopu magnezu. Firma BMW szeroko stosuje stopy magnezu na obudowy i wsporniki. Jako pierwsza firma na świecie wprowadziła także do seryjnej produkcji magnezowo-aluminiowy karter w silniku chłodzonym wodą [9].

2 Zarys metalurgii magnezu

Obecnie stosowane są dwie podstawowe, zdecydowanie różne metody wytwarzania magnezu: elektroliza stopionego, bezwodnego chlorku magnezowego MgCl_2 oraz proces redukcji cieplnej tlenku magnezu MgO .

Uzyskanie chlorku magnezowego z rudy jest pierwszym etapem wytwarzania magnezu metodą elektrolizy. W Australii opracowano metodę, w której chlorek magnezu otrzymuje się w wyniku reakcji magnezytu z kwasem solnym: $\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [11]. Po odwodnieniu uzyskuje się chlorek magnezu w postaci proszku. Alternatywna metoda [12] polega na chlorowaniu magnezytu po jego wcześniejszym wyprażeniu celem utworzenia tlenku MgO . Proces chlorowania odbywa się w piecu szybowym napełnianym od góry kawałkami wyprażonego magnezytu i koks. Gazowy chlor doprowadza się do wsadu dyszami od dołu pieca. W temperaturze $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ zachodzą reakcje: $\text{MgO} + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}$ oraz $2\text{MgO} + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{CO}_2$. Chlorek magnezu pobiera się okresowo przez otwór spustowy w trzonie pieca. Podobnie przebiega proces przemiany dolomitu na chlorek magnezowy. Karnalit zawiera MgCl_2 w stanie naturalnym. Rudę miesza się z wodą rozpuszczając chlorek magnezu, oddziela na filtrach części nierozpuszczalne i odparowuje wodę. Główną trudnością jest przeprowadzenie uwodnionego chlorku magnezu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w chlorek bezwodny. Stąd stosowane są w procesie wytwarzania magnezu różne technologie. Elektroliza bezwodnego, stopionego chlorku magnezu polega na jego rozpadzie pod wpływem prądu stałego wg reakcji $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{Cl}_2$. Jony magnezu oddają ładunek elektryczny na katodzie, a metaliczny magnez wypływa na powierzchnię elektrolitu. Na anodzie natomiast odbierany jest chlor, który często jest stosowany do wytwarzania kwasu solnego. Proces elektrolizy prowadzi się w temperaturze $700\text{-}800^\circ\text{C}$ przy napięciu $5\text{-}7\text{ V}$ (natężenie prądu $40\text{-}70\text{ kA}$) jednocześnie w kilkudziesięciu wannach elektrolitycznych połączonych szeregowo. Elektrolit ma zawartość MgCl_2 $10\text{-}25\%$. Składnikami elektrolitu są ponadto CaCl_2 , KCl i NaCl wprowadzane celowo lub pochodzące z karnalitu. Ciekły magnez wypływający na powierzchnię elektrolitu zbierany jest do kadzi i zabezpieczany przed utlenianiem. Może być także mieszanym z innymi pierwiastkami w celu uzyskania odpowiednich stopów magnezu. Przygotowany w ten sposób ciekły magnez lub jego stopy są następnie odlewane.

Proces elektrolizy magnezu charakteryzuje ustabilizowana technologia, dopracowywana przez dziesięciolecia powszechnego stosowania na świecie. Proces ten przebiega w sposób stacjonarny, łatwy do kontroli i nie jest intensywny. Urucho-

mienie produkcji wymaga jednak wysokich kosztów inwestycyjnych. Duży jest także koszt przeróbki rud na chlorek magnezu [13].

W początkowym etapie procesu cieplnego [11, 13, 14] prowadzi się kalcynację dolomitu w temperaturze ok. 1200°C według reakcji $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + \text{ciepło} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow$. Produkt kalcynacji dolomitu niekiedy jest wzbogacany kalcynowanym magnezytem (MgO). Właściwy proces metalurgiczny polega na redukcji tlenków magnezu za pomocą krzemu (żelazokrzemu). Uzyskuje się magnez w postaci gazowej zgodnie z reakcją: $2(\text{MgO} \cdot \text{CaO}) + \text{FeSi} \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{Mg} \uparrow + \text{Fe}$. Reakcja redukcji jest endotermiczna (entalpia swobodna $\Delta G = 210 \text{ kJ/mol}$). Pary magnezu krystalizują na chłodzonym kondensatorze. Proces prowadzony jest w próżni, co obniża temperaturę reakcji do 1200-1500°C, a jednocześnie zabezpiecza magnez przed utlenianiem. Zbierany okresowo z kondensatora magnez jest przetapiany i odlewany w postaci gąsek, albo poddawany rafinacji w celu usunięcia zanieczyszczeń i domieszek.

Istnieją trzy odmiany technologiczne procesu cieplnego:

1. **Pidgeon**, opracowany w 1940 r. przez kanadyjskiego chemika Lloyda M. Pidgeona. Cechą charakterystyczną tej najstarszej technologii jest prowadzenie procesu redukcji tlenków magnezu w retortach ogrzewanych z zewnątrz (umieszczanych w piecach). Wstępnie wyprażony dolomit jest mielony, mieszany z żelazokrzemem i brykietowany. Przygotowany wsad ładuje się do retorty i poddaje wygrzewaniu w próżni w temperaturze 1200°C. Retortę otwiera się, gdy reakcja redukcji dobiegnie końca. Magnez osadzony na chłodzonym wodą kondensatorze jest zbierany, przetapiany w kadzi i odlewany do gąsek. Metodą tą można uzyskać magnez o dużej czystości 99,95-99,98%. Metalurgia magnezu w Chinach polega przede wszystkim na wykorzystaniu procesu Pidgeona. Oceniany jest on jako łatwy do prowadzenia, możliwy do uruchomienia bez dużych nakładów finansowych, lecz pracochłonny i energochłonny. Wyprodukowanie jednej tony magnezu wymaga zużycia energii o wartości 354 MJ, podczas gdy w metodzie elektrolitycznej zużywa się tylko 97 MJ [11]. Dodatkowo, piece, w których umieszcza się retorty, ogrzewane są w Chinach węglem, co powoduje wysoką emisję CO_2 towarzyszącą prowadzonej produkcji magnezu.
2. **Bolzano**, w którym redukcja tlenków magnezu (w próżni, w temperaturze 1200°C) odbywa się w reaktorze z wewnętrznym ogrzewaniem elektrycznym. Pary magnezu zbierane są w kondensatorze. Uzyskany magnez o czystości 99,98-99,99% poddawany jest topnieniu. Metoda jest ekologiczna. Technologia ta stosowana jest w Brazylii.
3. **Magnetherm**, technologia wprowadzona w latach 60. w Stanach Zjednoczonych. Reakcja redukcji tlenków magnezu zachodzi w nagrzewanym elektrycznie od wewnątrz reaktorze, do którego wsad podawany jest w sposób ciągły. Pary magnezu krystalizują w połączonym z reaktorem kondensatorze. Cechą charak-

terystyczną procesu jest wysoka temperatura 1550-1600°C, przy której wsad topi się częściowo, oraz stosowanie dodatku Al_2O_3 obok żelazokrzemu do reakcji redukcji tlenków magnezu. Proces obecnie nie jest stosowany. We Francji wytwarzano magnez tą metodą do 2001 r.

W celu podniesienia czystości magnezu, zwłaszcza uzyskanego metodą elektrolizy, poddaje się go procesowi rafinacji. Metal można oczyścić albo przez przetopienie z dodatkiem odpowiednich soli, uzyskując czystość handlową 99,5-99,85% Mg, lub przez sublimację, co pozwala uzyskać czystość 99,96-99,99% Mg. Należy dodać, że metoda termicznej redukcji tlenku magnezu pozwala otrzymać magnez o czystości 99,95-99,99%.

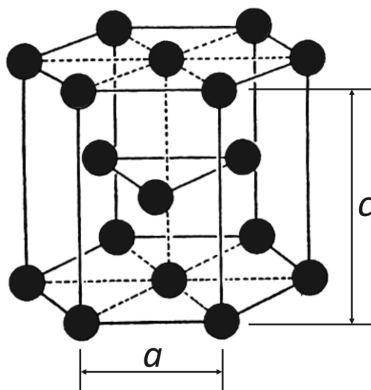
3 Właściwości fizyczne magnezu

3.1. Atom magnezu

Magnez należy do metali ziem alkalicznych. W tablicy układu okresowego pierwiastków znajduje się w II grupie i 3 okresie. W grupie II występują także: beryl, wapń, stront, bar i rad. Magnez ma liczbę atomową 12 i masę atomową 24,305. Ma trzy trwałe izotopy: Mg^{24} , o masie atomowej 23,98504 i udziale 78,99%, Mg^{25} (odpowiednio 24,98584 i 10,00%), oraz Mg^{26} (25,98259 i 11,01%) [15]. Istnieją także izotopy radioaktywne magnezu. Atom magnezu ma następującą budowę elektronową $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Dwa elektrony z podpowłoki 3s są elektronami wartościowości. Pozostałych 10 tworzy trwałą konfigurację neonową. Budowa atomu determinuje silnie elektrododatni charakter magnezu.

3.2. Struktura krystaliczna

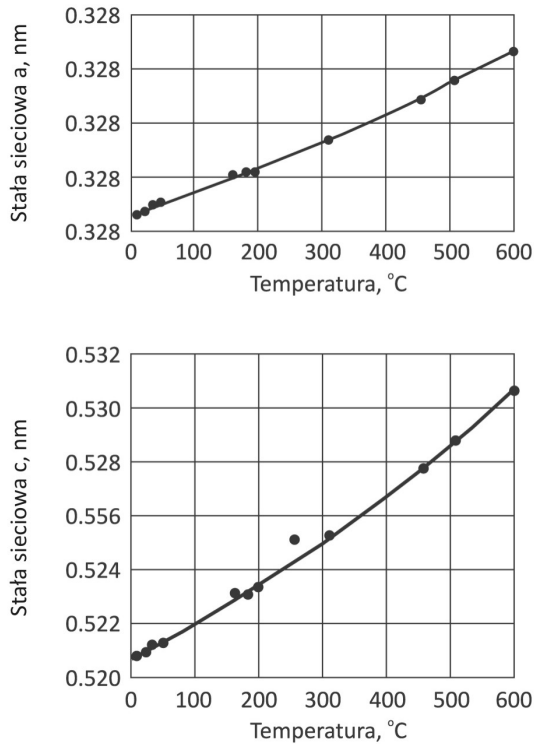
Magnez krystalizując tworzy strukturę heksagonalną A3 o sieci zwartej (rys. 3).



Rys. 3. Komórka elementarna magnezu

Wartości stałych sieciowych czystego magnezu w temperaturze 25°C wynoszą: $a = 0,32092$ nm, $c = 0,52105$ nm [2]. Iloraz parametrów $c/a = 1,6236$ jest bardzo bliski wartości teoretycznej c/a wynoszącej 1,633. Dla innych metali o strukturze heksagonalnej wartość c/a różni się od wartości teoretycznej w większym stopniu i jest niższa np. c/a Ti α = 1,587, c/a Zr α = 1,592, c/a Be = 1,568, lub wyższa np. c/a

$Z_n = 1,8563$ i c/a dla $Cd = 1,8858$. Z podwyższeniem temperatury wartości a i c magnezu zwiększają się liniowo (rys. 4), [16].



Rys. 4. Zmiany stałych sieciowych a i c czystego magnezu w zależności od temperatury [16]

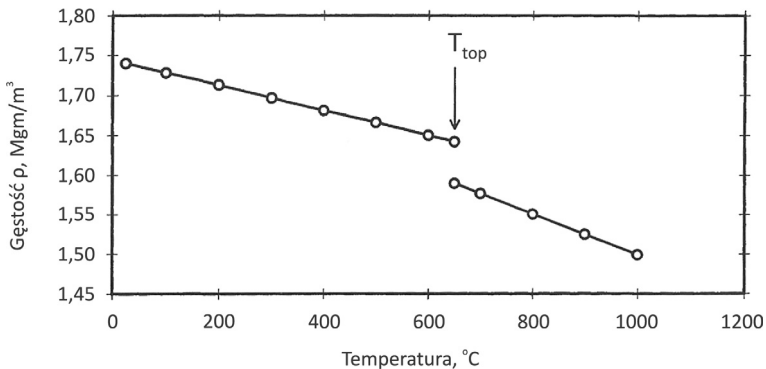
Promień atomowy magnezu $r_{at} = 0,160$ nm przy liczbie koordynacyjnej $k = 12$ według Goldschmidta [17]. Utrata dwóch elektronów $3s^2$ powoduje, że efektywny promień jonowy magnezu staje się równy $0,090$ nm [18].

3.3. Wygląd i gęstość

Magnez w temperaturze pokojowej jest metalem srebrzystym, przypominającym swoją barwą aluminium. Podobieństwo jest tym większe, że obydwa metale należą do grupy metali lekkich, stąd, bez bezpośredniego porównania, różnica ich gęstości może nie być zauważona.

Gęstość magnezu wynosi w temperaturze pokojowej $1,738$ Mg/m^3 [2, 19]. Wartość ta jest zgodna z wartością gęstości magnezu wyliczoną przez Buska [20] na podstawie parametrów sieci i ciężaru atomowego. Gęstość magnezu zmniejsza się z podwyższeniem temperatury (rys. 5). W temperaturze zbliżonej do tempera-

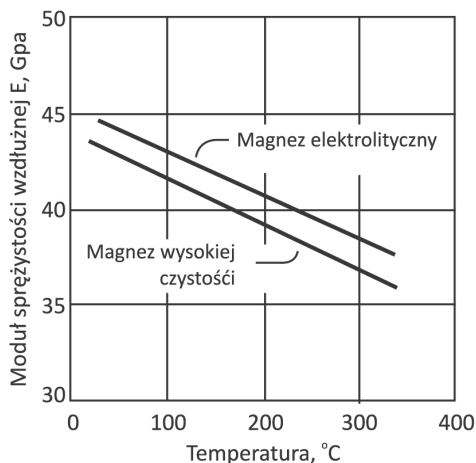
tury topnienia $\rho = 1,650 \text{ Mg/m}^3$. W stanie ciekłym, nieco powyżej temperatury topnienia, wartość $\rho = 1,58 \text{ Mg/m}^3$ [21].



Rys. 5. Gęstość magnezu w funkcji temperatury [22, 23]

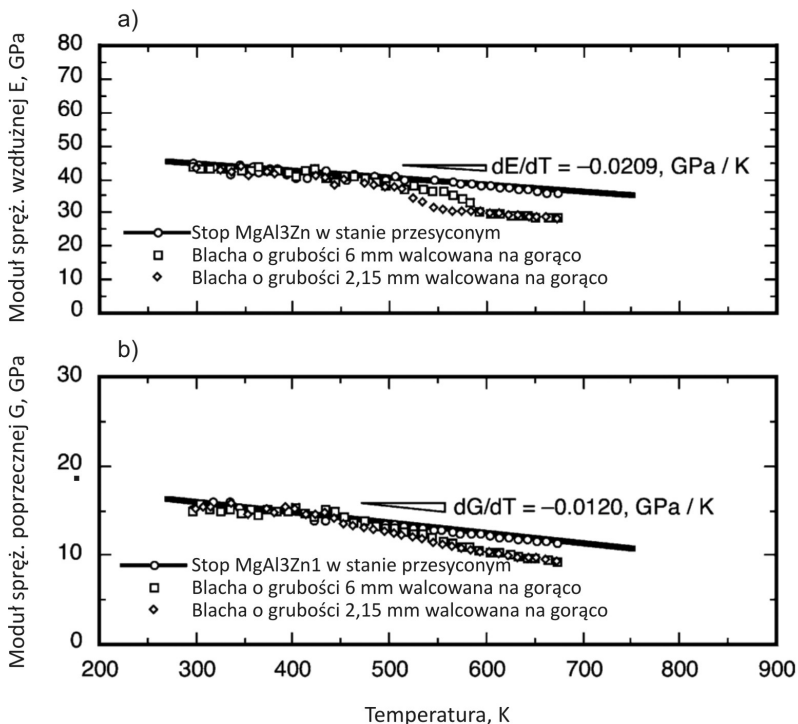
3.4. Moduł sprężystości i tłumienie drgań

Maksymalny moduł sprężystości wzdłużnej (moduł Younga) monokryształu magnezu $E = 51,4 \text{ GPa}$, natomiast minimalny $E = 43,7 \text{ GPa}$ [24]. Anizotropia modułu Younga magnezu jest mała w porównaniu z innymi metalami o strukturze heksagonalnej [24]. Wartość modułu sprężystości wzdłużnej magnezu polikrystalicznego $E = 45 \text{ GPa}$ [24, 25], natomiast modułu sprężystości poprzecznej (modułu Kirchhoffa), $G = 18 \text{ GPa}$ [24]. Współczynnik Poissona magnezu $\nu = 0,35$ [25]. Wartość modułu sprężystości magnezu zależy od jego czystości i temperatury (rys. 6). Na przykład w temperaturze pokojowej dla Mg 99,98% $E = 44 \text{ GPa}$ i dla Mg 99,80% $E = 45 \text{ GPa}$ [2].



Rys. 6. Zależność modułu sprężystości wzdłużnej magnezu od temperatury [2]

Większość stopów magnezu ma moduł sprężystości wzdłużnej $E \approx 45$ GPa. W zależności od rodzaju i zawartości dodatków stopowych wartość $E < 45$ GPa (o ok. 2 GPa), lub $E > 45$ GPa (o ok. 3 GPa). Podwyższenie temperatury powoduje zmniejszenie wartości modułów sprężystości stopów magnezu. Według Watanabe i in. [26, 27] stopień zmniejszenia wartości modułów sprężystości stopów magnezu zależy od przeróbki plastycznej oraz obróbki cieplnej. Na przykład stop MgAl3Zn1 przesycony, o przypadkowej orientacji ziarn, charakteryzuje liniowa zależność wartości modułu sprężystości wzdłużnej (modułu Younga) i modułu sprężystości poprzecznej (modułu Kirchhoffa) od temperatury (rys. 7). Podczas przeróbki plastycznej – walcowania materiał uzyskuje teksturę odkształcenia prowadzącą do uzyskania zależności nieliniowej ze wzrostem stopnia odkształcenia (rys. 7).



Rys. 7. Zależność modułu sprężystości wzdłużnej a) i modułu sprężystości poprzecznej b) stopu MgAl3Zn1 od temperatury [27]

Magnez cechuje duża zdolność tłumienia drgań. Zdolność tłumienia drgań określa wartość ilorazu energii zaabsorbowanej w czasie cyklu drgania i energii całkowitej przypadającej na cykl drgania materiału. Tłumienie drgań zwykle określa się przez ustalenie dekrementu (ubytku) energii drgań w funkcji amplitudy drgań wzbudzonych w materiale. Największą zdolność tłumienia drgań ma czysty

magnez w stanie lanym. Według Emley'a [28] stop magnezu z dodatkiem Zr – 0,5% cyrkonu (cyrkon rozdrabnia ziarno) w stanie lanym cechuje zdolność tłumienia drgań od kilkunastu do kilkudziesięciu procent, w zależności od ich amplitudy. Dla większych wartości amplitudy uzyskano większy efekt tłumienia. Czysty magnez tłumia drgania o wiele skuteczniej niż żeliwo szare. Natomiast zdolność tłumienia drgań przez stopy magnezu jest niższa. Stopy magnezu z zawartością krzemu lub stopy magnezu z zawartością metali ziem rzadkich, np. $MgAl_2Si_1Mn_0,5$ i $MgRE_3Zn_2Zr_0,5$ (RE – metale ziem rzadkich) tłumia drgania podobnie jak żeliwo szare. W stopniu najmniejszym (gorzej niż żeliwo szare) tłumia drgania stopy magnezu z dodatkiem aluminium [28]. Należy podkreślić jednak zdecydowanie większą zdolność tłumienia drgań stopów magnezu w porównaniu ze stopami aluminium. Stwierdzono, że zdolność tłumienia drgań stopów magnezu, podobnie jak i innych metali, zależy od rozmiarów ziarn i metody odkształcania magnezu [29] oraz od koncentracji atomów stopowych w osnowie stopu [30]. Na zdolność tłumienia drgań zarówno przez magnez, jak i przez stopy magnezu, duży wpływ ma efekt oddziaływania defektów punktowych i dyslokacji. Czysty magnez ma dużą zdolność tłumienia drgań ze względu na łatwość przemieszczania się dyslokacji w jego sieci krystalicznej. W stopach magnezu dyslokacje te są blokowane [31]. Wyżarzanie stopu magnezu z aluminium powoduje rozpuszczanie dużych cząstek fazy $Mg_{17}Al_{12}$ i przejście aluminium do roztworu stałego. Prowadzi to do zwiększenia stężenia aluminium w osnowie (w roztworze stałym) i z kolei do zmniejszenia zdolności tłumienia drgań [32]. Występuje blokowanie dyslokacji wskutek tworzenia atmosfer Cottrella przez atomy aluminium. Starzenie stopu przesyconego zwiększa efekt blokowania dyslokacji przez wydzielane cząstki faz umacniających o dużej dyspersji. Zmniejsza się więc zdolność stopu do tłumienia drgań. Podobny wpływ ma odkształcanie plastyczne, które zmniejsza zdolność magnezu do tłumienia drgań [28]. Z kolei podwyższenie temperatury stopu $MgAl_9Zn_1$ do $300^\circ C$ powoduje zwiększenie jego zdolności do tłumienia drgań [33].

Analiza wyników badań wielu prac [27-33] wskazuje, że dobrą zdolność tłumienia drgań (cechującą czysty magnez) zmniejszają (w różnym stopniu) dodatki stopowe, umocnienie roztworowe oraz procesy obróbki cieplnej i przeróbki plastycznej (umocnienie wydzieleniowe i odkształceniowe).

3.5. Właściwości cieplne

Temperatura topnienia magnezu zależy od stopnia jego czystości, tj. zawartości zanieczyszczeń. Temperatura topnienia magnezu według Massalskiego [34] $T_t = 650,0 \pm 0,5^\circ C$. Wartości temperatury topnienia magnezu wg danych literaturowych znajdują się w zakresie od $649^\circ C$ do $651^\circ C$ [24, 35]. Najczęściej przyjmuje się wartość temperatury $650^\circ C$ [12, 19, 28, 36, 37].

Duże różnice występują między zawartymi w literaturze wartościami temperatury wrzenia. Według Roberta [19] $T_{wrz} = 1107^{\circ}\text{C}$, Emleya [28] 1105°C , Massalskiego [34] 1090°C , innych materiałów źródłowych 1093°C [35]. Raynor [36] podaje wartości temperatury wrzenia magnezu w przedziale od 1086 do 1107°C . Różnice związane są ze zmianą ciśnienia par magnezu w zależności od temperatury.

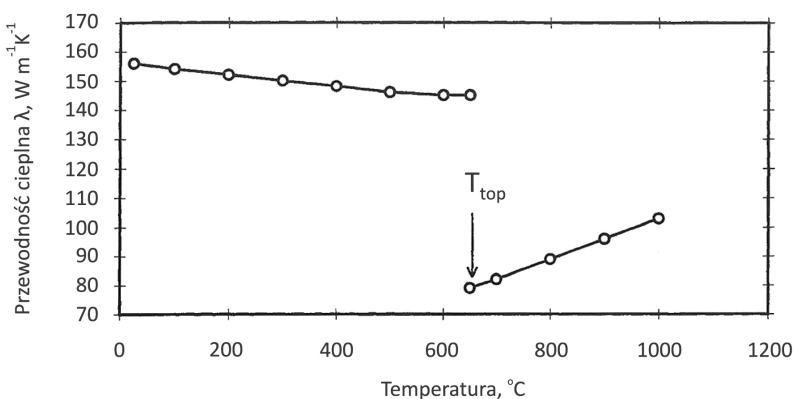
Ciepło topnienia magnezu wynosi $8,799$ kJ/mol [38] lub $8,967$ kJ/mol [39].

Ciepło parowania magnezu wynosi 5150 - 5400 kJ/kg (125 - 131 kJ/mol), ciepło sublimacji 6113 - 6238 kJ/kg (148 - 151 kJ/mol) [40].

Ciepło właściwe (molowe) magnezu w temperaturze 25°C wynosi $C_p = 24,84$ J/mol K [19], $24,89$ J/mol K [35] i $24,86$ J/mol K [40].

Rozszerzalność cieplna magnezu, ze względu na jego krystaliczną strukturę heksagonalną o sieci zwartej, ma charakter anizotropowy. Wartości współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej monokryształu magnezu wg Touloukiana i współautorów [41] w temperaturze 27°C : kierunek równoległy do osi $a - \alpha_a = 24,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, kierunek równoległy do osi $c - \alpha_c = 25,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Natomiast w temperaturze 527°C : kierunek równoległy do osi $a - \alpha_a = 29,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, kierunek równoległy do osi $c - \alpha_c = 30,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Współczynnik cieplnej rozszerzalności liniowej polikrystalicznego magnezu w temperaturze 27°C , $\alpha = 25,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, oraz w temperaturze 527°C , $\alpha = 30,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.

Magnez charakteryzuje się więc dużą rozszerzalnością cieplną w porównaniu do innych metali, np. dla aluminium $\alpha = 22,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, dla tytanu $\alpha = 8,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Różnica między wartościami współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej monokryształu magnezu w kierunku osi a i osi c wynosi ok. 5%. Jest ona mała w porównaniu do tytanu, dla którego różnica ta wynosi od 10 do 20% [42].



Rys. 8. Współczynnik przewodności cieplnej magnezu w funkcji temperatury [43]

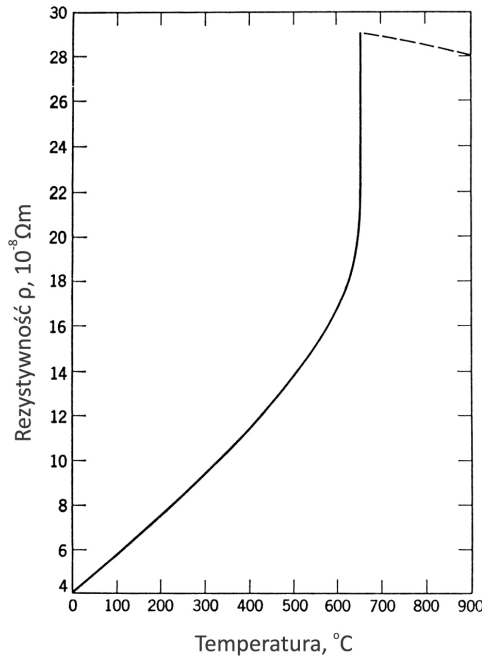
Współczynnik przewodności cieplnej magnezu zależy od temperatury (rys. 8). W temperaturze pokojowej $\lambda = 156 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [41], co jest dość dużą wartością

w porównaniu z innymi metalami konstrukcyjnymi (λ magnezu stanowi ok. 65% wartości współczynnika przewodności cieplnej aluminium i ok. 40% dla miedzi). Wartość współczynnika przewodności cieplnej magnezu jest natomiast dwukrotnie większa w porównaniu z żelazem i ok. dziewięćkrotnie większa niż dla tytanu.

Wartość współczynnika przewodności cieplnej można wyznaczyć także z zależności między przewodnością cieplną i przewodnością elektryczną. Dla magnezu i jego stopów odpowiednie relacje tych wielkości podali Powell [44] oraz Bungardt i Kallenbach [45].

3.6. Rezystywność elektryczna

Monokryształ magnezu wykazuje anizotropię rezystywności elektrycznej. Dla monokrystalicznego magnezu o czystości 99,99 wartość ilorazu rezystywności elektrycznej w kierunku równoległym do osi c i rezystywności w kierunku prostopadłym do osi c wynosi 0,845. Wartość rezystywności elektrycznej ρ w temperaturze pokojowej w kierunku równoległym do osi c wynosi $3,89 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$, a kierunku równoległym do osi a $4,60 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ [36].



Rys. 9. Rezystywność elektryczna magnezu w funkcji temperatury [19]

Rezystywność elektryczna magnezu polikrystalicznego w temperaturze pokojowej $\rho = 4,46 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ [25, 46]. Jest trzy razy większa od rezystywności elektrycznej

miedzi i ok. dwa razy większa od rezystywności aluminium. Rezystywność elektryczna polikrystalicznego magnezu zmienia się w przypadku uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej ziarn. Zależy ona także w dużym stopniu od temperatury (rys. 9).

Zależność rezystywności elektrycznej magnezu od temperatury nie jest prostoliniowa dla całego zakresu jej wartości. Odchylenie od liniowości dotyczy wartości temperatury zbliżonej do temperatury topnienia magnezu. Powyżej temperatury topnienia magnez cechuje zmniejszenie rezystywności elektrycznej (tab. 1).

Tabela 1. Wpływ temperatury na rezystywność elektryczną ciekłego magnezu [36]

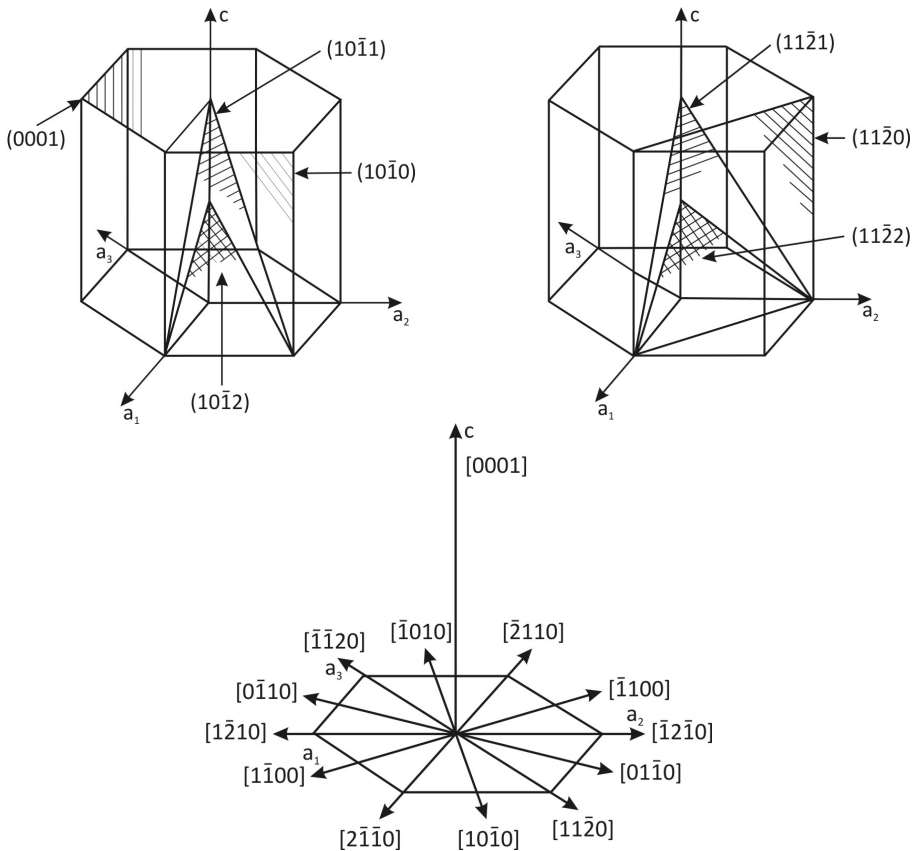
Temperatura °C	Rezystywność elektryczna $10^{-8} \Omega\text{m}$
700	28,8
750	28,6
800	28,4
850	28,2
900	28,0

Najniższą wartość rezystywności elektrycznej magnezu stwierdzono w temperaturze ciekłego helu [47, 48].

Magnez jest metalem paramagnetycznym.

4 Odształcenie plastyczne magnezu

Charakterystyczną cechą odkształcanych kryształów o strukturze heksagonalnej jest aktywność mechanizmu poślizgu i bliźniakowania, które oddziałują wzajemnie na siebie w procesie odkształcania. Płaszczyzna krystalograficzna (0001) charakteryzuje się największym upakowaniem atomów, stąd niska wartość krytycznego naprężenia poślizgu w tej płaszczyźnie.



Rys. 10. Podstawowe płaszczyzny i kierunki w kryształach heksagonalnych

Poza systemem (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, który dla magnezu, jak i wielu innych metali heksagonalnych, jest systemem łatwego poślizgu, odkształcenie plastyczne przez

poślizg możliwe jest także w systemach pryzmatu i piramidy. Bliźniakowanie magnezu, podobnie jak innych metali o strukturze heksagonalnej, zachodzi w płaszczyznach piramidy. Różnorodność potencjalnych płaszczyzn i kierunków poślizgu i bliźniakowania w metalach heksagonalnych (rys. 10) związana jest z geometrią kryształu, a także z wartością ilorazu stałych sieciowych c/a .

4.1. Poślizg

Mechanizm odkształcenia plastycznego magnezu w temperaturze pokojowej określono w latach 30. ubiegłego stulecia [19]. Stwierdzono występowanie poślizgu w systemie $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$. Schmid [49] dokonał pierwszej, podstawowej obserwacji poślizgu w magnezie w systemie niezwiązanym z płaszczyzną (0001) . Stwierdził, że odkształcanie magnezu w temperaturze 225°C dokonuje się w systemie piramidnym $\{10\bar{1}1\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$. Obecność tego systemu poślizgu potwierdzono także w pracy Bakariana i Mathewsona [50]. Przekonanie, że magnez do temperatury 225°C odkształca się przez poślizg tylko w systemie $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ utrzymywało się przez kilkanaście lat. Hauser [51] w 1955 roku ustalił, że mechanizm odkształcenia plastycznego polikrystalicznego magnezu jest bardziej złożony. Założył, że obserwowane ślady linii na wypolerowanej przed odkształcaniem powierzchni próbki są efektem poślizgu podwójnego (*duplex slip*) zachodzącego jednocześnie w dwu systemach, w płaszczyznach (0001) i $\{10\bar{1}0\}$ [52]. Obecność poślizgu podwójnego stwierdzono również podczas odkształcania magnezu monokrystalicznego [53]. Ponadto, stwierdzono pasma poślizgu zachodzącego w płaszczyźnie $\{11\bar{2}2\}$ w monokryształe odkształcanym w temperaturze -190°C [54].

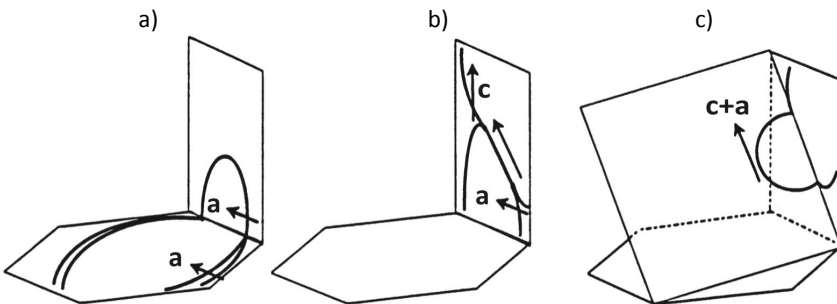
Tabela 2. Krytyczne naprężenie poślizgu magnezu MPa [49, 50, 53]

System poślizgu	Temperatura odkształcania, °C			
	-190	25	150	286
$(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$		0,46 - 0,83		0,66
$\{10\bar{1}1\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$			14,0	1,1 - 4,0
$\{10\bar{1}0\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$	100,0	40,0	16,0	1,3

Wyniki pomiarów krytycznego naprężenia stycznego dokonywane podczas odkształcania monokryształów wskazują na wyraźny wpływ temperatury na mechanizm odkształcenia plastycznego magnezu (tab. 2). Analiza wyników pozwala stwierdzić, że w temperaturze pokojowej system $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ jest podstawowym systemem

poślizgu magnezu. Wzrost temperatury prowadzi jednak do zmiany relacji pomiędzy naprężeniem krytycznym systemów poślizgu magnezu, co może uaktywnić odkształcanie w innych systemach. Wpływ temperatury na wartość naprężenia krytycznego w systemie $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ oraz systemach piramidy i pryzmatu potwierdzają późniejsze prace. Wartość ilorazu naprężenia krytycznego w systemie $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ do naprężenia krytycznego w tych dwóch systemach wynosi w temperaturze 20°C ok. 80 i spada do około 2,5 w temperaturze 200°C [55, 56].

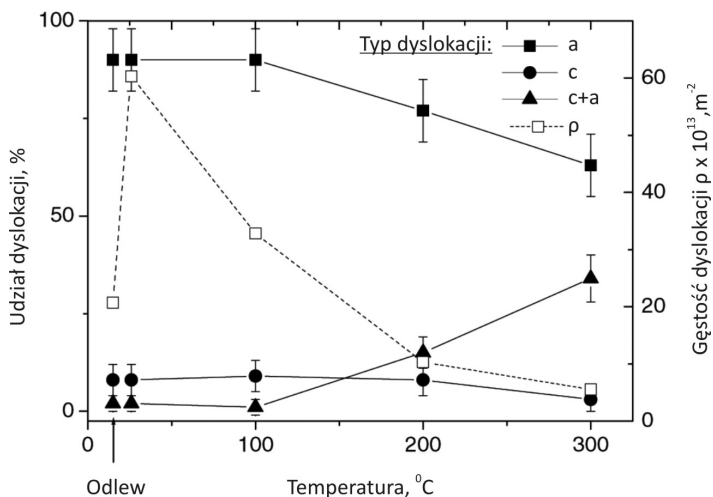
Poślizg zachodzący tylko w systemie podstawowym, w płaszczyźnie podstawy (0001) , nie zapewnia homogenicznego odkształcania plastycznego magnezu polikrystalicznego. Wektory kierunków (wektory Burgersa), zwartego wypełnienia atomami $\mathbf{a}_1 = 1/3[\bar{1}\bar{1}20]$, $\mathbf{a}_2 = 1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$ i $\mathbf{a}_3 = 1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$ są prostopadłe do osi c , uniemożliwiając odkształcanie w kierunku tej osi. Dyslokacja typu c , o wektorze Burgersa $[0001]$, jest dyslokacją osiadłą (nie może się przemieszczać przez poślizg). Niezbędna jest aktywacja dyslokacji typu $c + a$ (o wektorze Burgersa $1/3[\bar{1}\bar{1}23]$) przemieszczających się w innej, niż (0001) płaszczyźnie. Warunkiem zapoczątkowania takiego poślizgu jest orientacja ziarn, których oś c jest równoległa do kierunku naprężeń zewnętrznych. Mechanizm generowania dyslokacji $c + a$ przemieszczających się w systemie $(11\bar{2}2) \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ (piramidy II rzędu) sieci heksagonalnej zwartej przedstawiono na rysunku 11 [57].



Rys. 11. Schemat powstawania źródła dyslokacji typu $c + a$: a) poślizg poprzeczny dyslokacji typu a , b) tworzenie się progu dyslokacji, c) poślizg poprzeczny dyslokacji typu $c + a$ [57]

W proponowanym mechanizmie odkształcenia (rys. 11) założono występowanie poślizgu poprzecznego dyslokacji a płaszczyzny podstawy (0001) na płaszczyznę pryzmatyczną $(10\bar{1}0)$ – rys. 11a, oraz oddziaływanie dyslokacji aktywnej (poślizgowej) z dyslokacją osiadłą c w płaszczyźnie pryzmatu. W wyniku oddziaływania tych dyslokacji tworzy się próg o orientacji śrubowej (rys. 11b). Przyjęto, że dyslokacja osiadła należy do początkowej struktury dyslokacyjnej. Poślizg poprzeczny dyslokacji śrubowej $c + a$ z płaszczyzny pryzmatycznej na płaszczyznę piramidальną $(11\bar{2}2)$ jest końcowym etapem odkształcenia (rys. 11c).

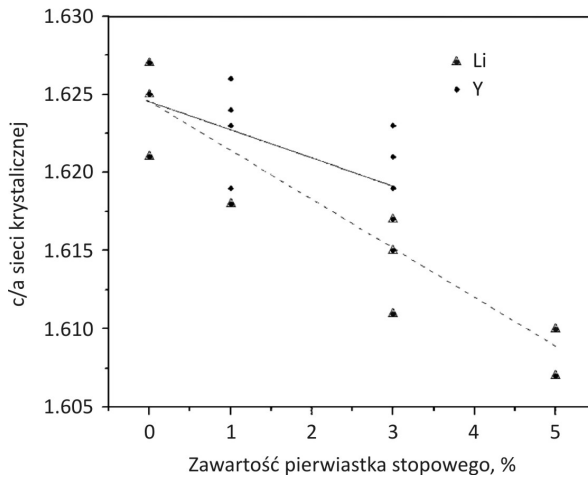
Dyslokacje **c + a** zidentyfikowano przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego podczas analizy cienkich folii odkształconego magnezu [58-60]. Aktywność systemu piramidalnego zależy jednak silnie od temperatury. Krytyczne naprężenie styczne, konieczne do poślizgu w tym systemie w temperaturze pokojowej, jest kilkadziesiąt razy większe niż dla poślizgu w systemie podstawy. Różnica wartości tych naprężeń zmniejsza się z podwyższeniem temperatury odkształcania i w temperaturze ok. 300°C ich wartości stają się porównywalne (tab. 2). Należy więc oczekiwać zwiększenia gęstości dyslokacji w systemie piramidalnym podczas odkształcania magnezu w podwyższonej temperaturze. Określono udział dyslokacji typu **a** i **c** oraz typu **c + a** w strukturze dyslokacyjnej polikrystalicznego magnezu podczas statycznej próby rozciągania w zakresie temperatury 20-300°C [61] (rys. 12). Należy dodać, że gęstość dyslokacji ρ wyznaczono dla odkształcenia odpowiadającego maksymalnej sile na krzywej rozciągania.



Rys. 12. Gęstość dyslokacji ρ , udział dyslokacji typu **a**, **c** i **a + c** w strukturze dyslokacyjnej magnezu w zależności od temperatury odkształcania [61]

Analiza uzyskanych wyników (rys. 12) pozwala stwierdzić, że dyslokacje typu **a** dominują w temperaturze od 20 do 100°C. W wyższej temperaturze udział dyslokacji **a** zmniejsza się, natomiast zwiększa się udział dyslokacji typu **c + a**. Udział dyslokacji typu **c** praktycznie nie zależy od temperatury odkształcania. Gęstość dyslokacji wszystkich trzech typów zmniejsza się z wzrostem temperatury odkształcania, co jest efektem dynamicznego zdrowienia magnezu (rys. 12).

Interesujące są relacje między systemami poślizgu w stopach magnezu. Dodatki litu, wapnia oraz pierwiastków ziem rzadkich: Ce, Y, La, Nd, Sm, Gd powodują zmniejszenie wartości c/a sieci krystalicznej magnezu [20, 62, 63] (rys. 13).



Rys. 13. Wpływ zawartości litu i itru na wartość c/a sieci krystalicznej stopów magnezu [63]

Ogólnie przyjęto, że w metalach o strukturze heksagonalnej wartość współczynnika c/a determinuje różnicę między krytycznym naprężeniem stycznym w płaszczyźnie podstawy (0001) a krytycznymi naprężeniami stycznymi w innych systemach (pryzmatu i piramidy). Zmniejszenie wartości stałej sieciowej c powinno spowodować wzrost sił Peierlsa-Nabarro w płaszczyźnie (0001). Dlatego efektem zmniejszenia wartości c/a jest zwiększenie aktywności poślizgu w systemach pryzmatu i piramidy. Aktywność tych systemów poślizgu powoduje, że stopy magnezu, w szczególności z litem o budowie polikrystalicznej, uzyskują możliwość większego odkształcenia plastycznego w temperaturze pokojowej niż magnez [63-65]. Dużą plastyczność tych stopów, w porównaniu z czystym magnezem, przypisuje się głównie poślizgowi piramidalnemu dyslokacji typu $c + a$. Stwierdzono także duży udział poślizgu w płaszczyznach innych niż (0001) podczas plastycznego odkształcania stopów magnezu z aluminium i cynkiem, np. $MgAl_3Zn_1$ i $MgAl_6Zn_1$. Obserwacja struktury dyslokacyjnej stopu $MgAl_3Zn_1$ odkształcanego w temperaturze pokojowej wykazała, że gęstość dyslokacji nie biorących udziału w poślizgu w systemie podstawy (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ stanowi 40% całkowitej gęstości dyslokacji. Ponadto pozwoliła ustalić, że podstawowym mechanizmem odkształcenia plastycznego jest poślizg dyslokacji typu $c + a$ [66]. Stwierdzono również, że próbki stopu $MgAl_6Zn_1$ wycięte z blachy o określonej teksturze, podczas rozciągania uzyskiwały wydłużenie $A = 8\%$ dla systemu poślizgu (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ i wydłużenie $A = 20\%$, gdy dominował poślizg dyslokacji $c + a$ systemie piramidальnym [67]. Dużą rolę dyslokacji typu $c + a$ w odkształcaniu plastycznym stopu $MgAl_3Zn_1$ podkreślano także w pracach [68] i [69]. Styczyński [69] prowadził badania poślizgu polikrystalicznego magnezu z udziałem bliźniakowania w systemie $\{01\bar{1}2\} \langle 01\bar{1}\bar{1} \rangle$.

Ustalił, że dla zapewnienia ciągłości homogenicznego odkształcania polikryształu magnezu poślizg piramidalny dyslokacji $c + a$ ma znaczenie decydujące. Stwierdzono również, że poślizg dyslokacji $c + a$ uaktywnia się podczas odkształcanie stopu MgAl₃Zn₁ w warunkach hydrostatycznego ciśnienia [70].

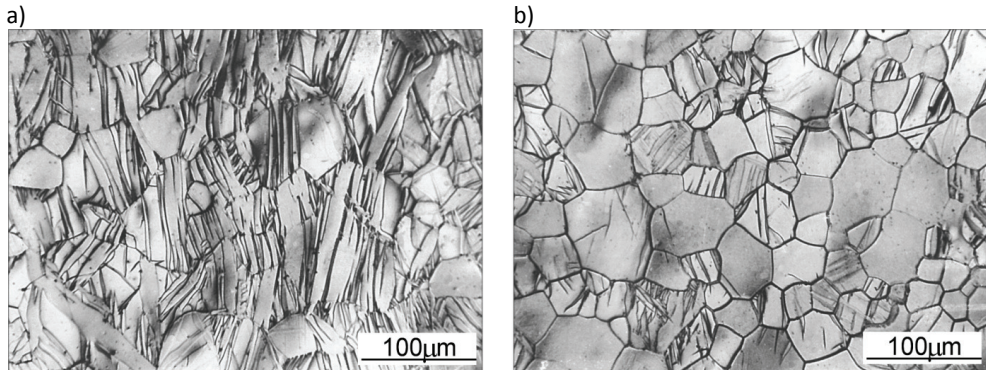
4.2. Bliźniakowanie

Ograniczona liczba systemów poślizgu powoduje, że istotną rolę w odkształcaniu plastycznym magnezu odgrywa mechanizm bliźniakowania. Według Robertsa [19] bliźniaki odkształcenia w magnezie mogą tworzyć się w ośmiu różnych płaszczyznach piramidy. Stwierdza jednak jednocześnie, że eksperymenty w pełni weryfikują tylko jedną płaszczyznę $\{10\bar{1}2\}$. Christian i Mahajan [71] podają cztery możliwości bliźniakowania odkształcanego magnezu: $\{10\bar{1}1\} <10\bar{1}\bar{2}>$, $\{10\bar{1}2\} <10\bar{1}\bar{1}>$, $\{11\bar{2}1\} <11\bar{2}\bar{6}>$ i $\{11\bar{2}2\} <11\bar{2}\bar{3}>$. Obecnie występuje pogląd, że zarówno w magnezie, jak i w stopach magnezu dominują dwa systemy bliźniakowania: $\{10\bar{1}2\} <10\bar{1}\bar{1}>$ i $\{10\bar{1}1\} <10\bar{1}\bar{2}>$, przy czym pierwszemu z nich przypisuje się większe znaczenie [72-78]. Bliźniakowanie zachodzące w płaszczyznach piramidy w obydwu przypadkach umożliwia (wspomagając poślizg) odkształcanie magnezu w kierunku osi c . Może to być rozciąganie lub skracanie w kierunku tej osi. Bliźniaki typu $\{10\bar{1}2\} <10\bar{1}\bar{1}>$ (*extension twins*) wiążą się z rozciąganiem w kierunku osi c , natomiast bliźniaki typu $\{10\bar{1}1\} <10\bar{1}\bar{2}>$ (*contraction twins*) ze ściskaniem [74, 76, 77, 79, 80].

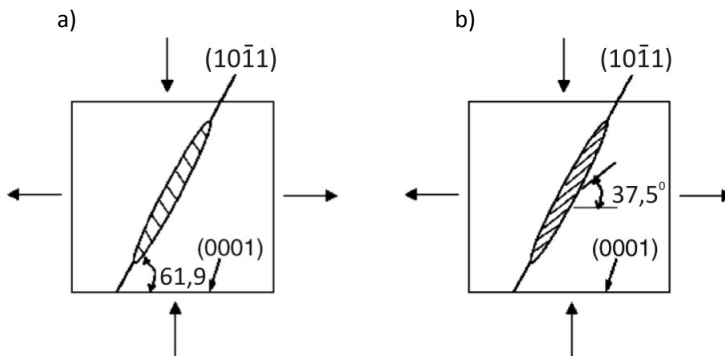
Obserwacja mikrostruktury uzyskanej podczas odkształcenia plastycznego próbek magnezu wyciętych z blachy pozwala stwierdzić większą tendencję do formowania bliźniaków podczas ściskania w kierunku zgodnym z kierunkiem walcowania w porównaniu do ściskania w kierunku prostopadłym do powierzchni blachy (rys. 14). Ziarna magnezu podczas walcowania blachy ulegają charakterystycznemu obrotowi. Płaszczyzna podstawy (0001) staje się równoległa do powierzchni blachy, a oś c prostopadła do powierzchni blachy. Ściskanie w kierunku walcowania – równoległym do powierzchni blachy wymusza wydłużanie próbki w kierunku osi c , jak podczas rozciągania w kierunku tej osi. Natomiast ściskanie wzdłuż osi c powoduje skracanie się próbki wzdłuż tej osi. Należy dodać, że w przypadku ściskania połączonego z intensywnym bliźniakowaniem stwierdzono znacznie niższą wartość granicy plastyczności magnezu.

Uzupełnieniem bliźniakowania pierwotnego (*primary twinning*) magnezu, jest bliźniakowanie wtórne (*secondary twinning, double twinning*) [73, 77-79, 82-84]. Zachodzi wewnątrz bliźniaków pierwotnych. Bliźniaki te, poprzez zmianę orientacji sieci krystalicznej w porównaniu do orientacji nieodkształconej osnowy, stają się obszarami ułatwionego tworzenia się bliźniaków w innej, niż pierwotna, płaszczyź-

nie krystalicznej. Mechanizm bliźniakowania wtórnego $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ w magnezie przedstawiono schematycznie na rysunku 15. Płaszczyzna bliźniakowania pierwotnego należy do rodziny płaszczyzn $\{10\bar{1}1\}$, płaszczyzną bliźniakowania wtórnego jest płaszczyzna rodziny $\{10\bar{1}2\}$. W wyniku bliźniakowania wtórnego, płaszczyzna (0001) w bliźniaku $\{10\bar{1}2\}$ ulega obrotowi o kąt $37,5^\circ$ względem jej położenia w osnowie.



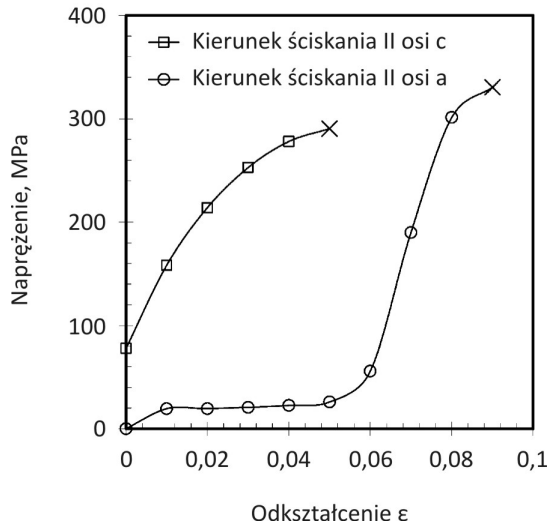
Rys. 14. Mikrostruktura blachy magnezu po ścisnaniu: a) kierunku ścisnania równoległy do powierzchni blachy, b) kierunku ścisnania prostopadły do powierzchni blachy. Widoczne bliźniaki odkształcenia. Próbkę polerowano elektrolitycznie [81]



Rys. 15. Schemat procesu bliźniakowania wtórnego $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$: a) bliźniakowanie na płaszczyźnie $(10\bar{1}1)$ – zmiana kąta orientacji płaszczyzny (0001) w bliźniaku o $61,9^\circ$; b) bliźniakowanie na płaszczyźnie $(10\bar{1}2)$ – płaszczyzna (0001) bliźniaka uzyskuje nachylenie $37,5^\circ$ do płaszczyzny (0001) osnowy [79]

Analiza wyników wielu prac wskazuje na istotny wpływ bliźniakowania na plastyczność metali o strukturze heksagonalnej. Magnez, dla którego płaszczyzna (0001) pozostaje (przynajmniej w temperaturze pokojowej), podstawową płasz-

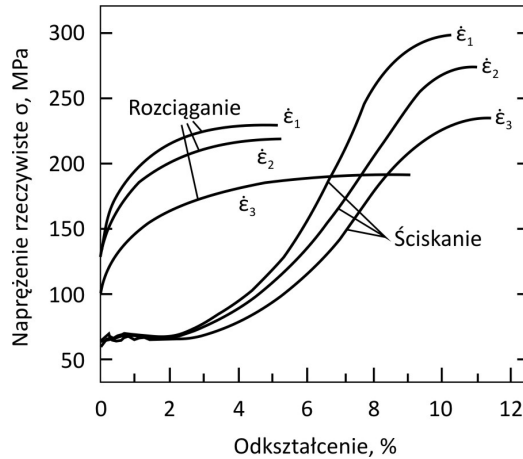
czyzną poślizgu, może uzyskać dzięki bliźniakowaniu większą wartość odkształcenia plastycznego. Barnett [80] analizował proces odkształcania plastycznego monokryształu magnezu przez ściskanie (rys. 16). W odpowiednio zorientowanym monokryształe tworzą się bliźniaki typu $\{10\bar{1}2\} <10\bar{1}\bar{1}>$. Monokryształ podczas ściskania ulega wydłużaniu w kierunku osi c . Naprężenie cechuje stała wartość podczas bliźniakowania, natomiast zwiększa się ono gwałtownie, gdy bliźniakowanie ustaje. Zupełnie inną krzywą naprężenie – odkształcenie uzyskuje się podczas ściskania monokryształu magnezu o orientacji eliminującej bliźniakowanie $\{10\bar{1}2\} <10\bar{1}\bar{1}>$.



Rys. 16. Wpływ orientacji monokryształu magnezu na krzywe naprężenie-odkształcenie. Bliźniakowanie w systemie $\{10\bar{1}2\} <10\bar{1}\bar{1}>$ powoduje wydłużenie próbki w kierunku osi c wynoszące około 0,06 [80]

Podobne zjawisko obserwowano w polikrystalicznym magnezie [85], lub w stopach magnezu, w których przez odkształcenie plastyczne uzyskano uprzywilejowaną orientację ziarn [73, 77, 80]. Tekstura walcowania i wyciskania sprzyja bliźniakowaniu w systemie $\{10\bar{1}2\} <10\bar{1}\bar{1}>$ jeżeli kierunek ściskania jest zgodny z kierunkiem walcowania lub wyciskania (podczas próby ściskania próbki wydłużają się w kierunku osi c). Natomiast nie sprzyja bliźniakowaniu $\{10\bar{1}2\} <10\bar{1}\bar{1}>$ gdy próbki są rozciągane w tym kierunku. Stąd asymetria krzywych ściskania i rozciągania próbek blachy magnezu. Odształcenie plastyczne magnezu rozpoczyna się przy znacznie mniejszym naprężeniu podczas ściskania niż podczas rozciągania (rys. 17). Różnica między krzywymi ściskania i rozciągania polikrystalicznego magnezu spowodowana jest bliźniakowaniem zachodzącym podczas próby ściskania.

Próby prowadzono dla różnych prędkości odkształcania. Przebieg krzywych odkształcenia jest zbliżony do uzyskanych dla monokryształu magnezu (rys. 16).



Rys. 17. Krzywe ściskania i krzywe rozciągania blachy magnezu posiadającej teksturę walcowania. Prędkość odkształcania $\dot{\epsilon}_1 > \dot{\epsilon}_2 > \dot{\epsilon}_3$ [85]

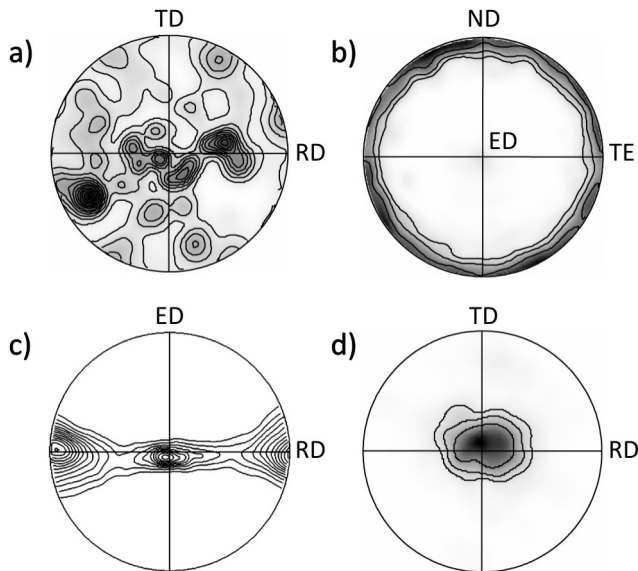
Analiza wielu prac wskazuje, że bliźniakowanie $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$ odgrywa istotną rolę w odkształcaniu magnezu i jego stopów w temperaturze pokojowej [72, 73, 74, 76, 79, 80, 82, 86, 87]. Dotyczy to szczególnie materiałów mających teksturę utrudniającą poślizg w systemie $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$. Aktywność bliźniakowania cechuje szczególnie początkowy okres odkształcania. Duży udział bliźniakowania w odkształcaniu plastycznym magnezu (wg Browna [74] dla odkształcenia $\epsilon = 8\%$ wynosi ok. 40%) powoduje istotną zmianę tekstury [73, 74, 76, 86, 87]. Zmiana orientacji sieci krystalicznej wewnątrz bliźniaków umożliwia poślizg w systemie $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ [74, 83]. Odkształcenie w kierunku osi c od momentu zaniku bliźniakowania realizowane jest przez poślizg dyslokacji typu $c + a$ w systemie piramidy [74].

4.3. Tekstura odkształcenia

Intensywne odkształcanie plastyczne polikrystalicznego magnezu w określonym kierunku powoduje powstawanie tekstury odkształcenia (rys. 18). Na przykład w prętach wyciskanych magnezu tworzy się tekstura $\langle 11\bar{0}0 \rangle$ symetryczna względem osi. Większość ziarn przyjmuje położenie cechujące się orientacją krystaliczną, w której oś c jest prostopadła, lub prawie prostopadła, do kierunku wyciskania pręta [72, 78, 86]. Bardziej złożona jest tekstura odkształcenia rur wyciskanych ze stopów magnezu. Część ziarn przyjmuje położenie, w którym oś c jest

równoległa do promienia rury, w innych ziarnach oś c staje się prostopadła do kierunku wyciskania [76, 77, 79]. Należy dodać, że metale ziem rzadkich: itr, cer i neodym wprowadzone do magnezu jako dodatki stopowe wpływają na zmniejszenie uporządkowania orientacji w polikryształe – osłabienie tekstury tworzącej się podczas wyciskania [64].

W procesie walcowania blach ziarna magnezu uzyskują położenie, w którym płaszczyzna (0001) jest równoległa do powierzchni blachy, natomiast kierunek $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ jest równoległy do kierunku walcowania. Stąd, tekstura (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ jest typową teksturą odkształcenia blach magnezu oraz większości gatunków stopów magnezu, walcowanych zarówno na zimno, jak i na gorąco [73, 78, 82, 87, 88].

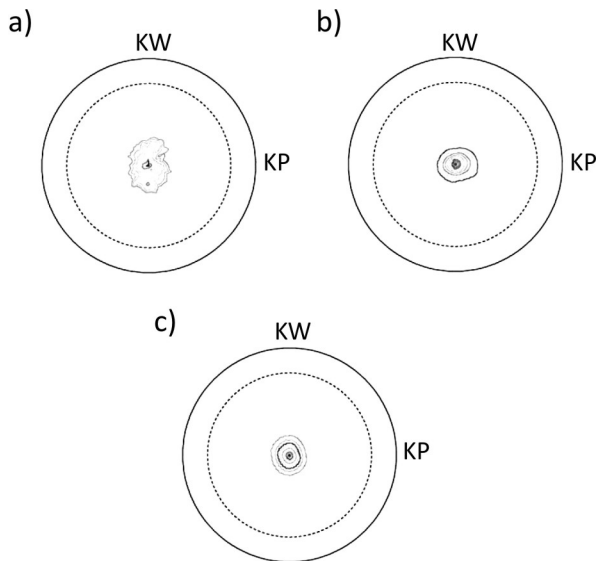


Rys. 18. Figury biegunowe płaszczyzny (0001): a) odlewu i b) pręta wyciskanego ze stopu $MgAl3Zn1$ [78], c) rury wyciskanej ze stopu $MgAl3Mn$ [76] oraz d) blachy ze stopu $MgAl3Zn1$ [78]

Większość ziarn mikrostruktury blachy magnezu walcowanej na gorąco o teksturze (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ma orientację krystaliczną niekorzystną dla odkształcania plastycznego przez poślizg w systemie (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Dlatego blachy magnezu cechuje mała zdolność do odkształcania w procesie obróbki plastycznej w temperaturze pokojowej ograniczając w dużym stopniu jej zastosowanie. Odkształcanie plastyczne mechanizmem poślizgu silnie sterowanej blachy, podczas którego dochodzi do zmniejszenia jej grubości, możliwe jest jedynie w systemie (11 $\bar{2}$ 2) $\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ (piramidy II rzędu). W temperaturze pokojowej system ten charakteryzuje jednak duża wartość naprężenia krytycznego poślizgu. Udział systemu pira-

midy w procesie odkształcenia plastycznego powoduje zwiększenie wartości współczynnika umocnienia (większy jest przyrost wartości naprężenia dla uzyskania określonego przyrostu wartości odkształcenia) [89]. W blachach, w których tekstura (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ jest ukształtowana w mniejszym stopniu, możliwy jest także poślizg w systemie (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

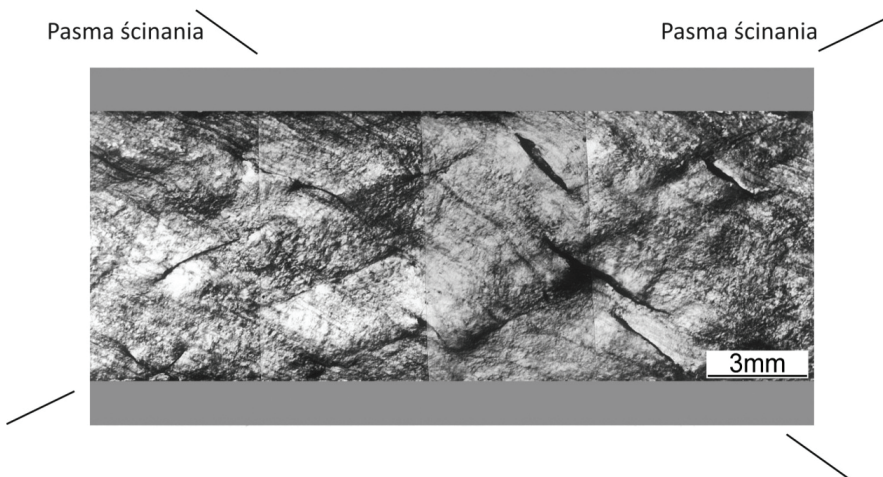
Kształtowanie tekstury stopu MgAl₃Zn₁ podczas walcowania na gorąco przebiega stopniowo, wraz ze wzrostem stopnia odkształcenia (rys. 19). Tekstura (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ powstaje już podczas odkształcenia plastycznego powodującego zmniejszenie grubości blachy o 20% (rys. 19a). Tworzenie tekstury walcowania wiąże się z aktywacją systemu poślizgu (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. W procesie walcowania występuje stopniowa zmiana orientacji płaszczyzny (0001). Jednocześnie prowadzona obserwacja mikrostruktury odkształcanej blachy wskazuje, że w początkowym stadium odkształcenia plastycznego znaczący udział ma także mechanizm bliźniakowania [90]. Bliźniaki obserwowano do stopnia odkształcenia wynoszącego ok. 20%. Dalszy proces walcowania na gorąco stopów magnezu z aluminium i cynkiem prowadzi do rekrytalizacji dynamicznej. Powstające nowe ziarna mają orientację krystaliczną umożliwiającą kontynuację walcowania przez poślizg w płaszczyźnie (0001) [90, 91]. W efekcie uzyskuje się drobnoziarnistą mikrostrukturę, pozbawioną bliźniaków odkształcenia o silnie wykształconej teksturze (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.



Rys. 19. Figury biegunowe blachy stopu MgAl₃Zn₁ po walcowaniu w temperaturze 420°C ze stopniem odkształcenia: a) 20%, b) 50%, c) 83% [90]

4.4. Pasma ścinania

Stan jednorodnego odkształcania się zbioru ziarn stanowiących polikryształ (przy niehomogeniczności odkształcania poszczególnych ziarn), utrzymuje się dla większości metali tylko do pewnego stopnia odkształcania plastycznego. Nieuniknioną konsekwencją stosowania wysokich stopni deformacji materiału jest lokalizowanie się odkształcenia plastycznego w pasmach ścinania. Fakt, że pojawienie się pasm ścinania poprzedzone jest zwykle odkształceniem, które w skali polikryształu można uważać za homogeniczne, jest przesłanką do stwierdzenia, że zjawisko to stanowi alternatywną formę procesu odkształcania plastycznego i zachodzi wtedy, gdy wartość odkształcenia homogenicznego osiągnie pewien krytyczny poziom. Cechą charakterystyczną pasm ścinania jest, że podczas przemieszczania się przez wiele kolejnych ziarn zachowują w nich ten sam kierunek. Stwarza to pozorne wrażenie odkształcania „niekrystalograficznego”. Pasma ścinania propagowane jest od ziarna do ziarna makroskopowo w tym samym kierunku, jednak poślizg wewnątrz pasma dokonuje się wzdłuż określonych płaszczyzn krystalicznych (jest krystalograficzny). Przyczyną takiego odkształcania się metalu są generowane lokalnie grupy dyslokacji o dużej energii kinetycznej, które wymuszają w kolejnych ziarnach polikryształu odkształcenie plastyczne przebiegające w sposób dynamiczny, z zachowanym kierunkiem odkształcania z poprzedniego ziarna. Pasma ścinania przenoszą duże odkształcenie plastyczne. Dystrybucja dyslokacji wewnątrz pasm zależy natomiast od wartości energii błędu ułożenia metalu.

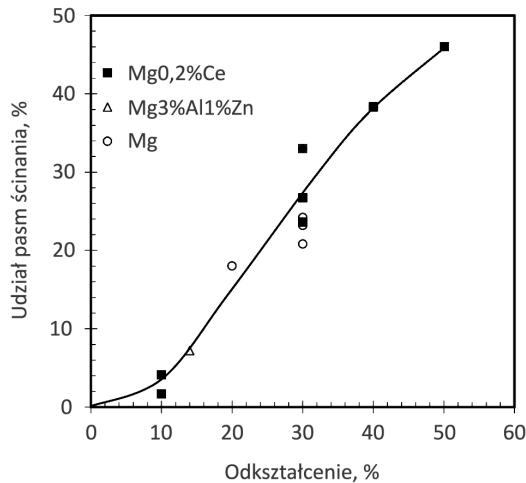


Rys. 20. *Obraz bocznej powierzchni blachy magnezu po walcowaniu – widoczne pasma ścinania [81]*

Odształcenie plastyczne magnezu i jego stopów przebiega początkowo przez poślizg i bliźniakowanie, które zwykle ma w nim udział znaczący. Kontynuacja

procesu, a zwłaszcza stosowanie dużych stopni odkształcenia prowadzi do tworzenia pasm ścinania. Pasma ścinania obserwowane są na przykład na bocznych powierzchniach walcowanych blach i taśm w postaci dwóch systemów przecinających się wzajemnie linii, nachylonych do płaszczyzny walcowania (rys. 20).

Udział pasm ścinania w odkształceniu plastycznym magnezu oraz jego stopów jest zjawiskiem znanym od dawna [92-94]. Jest to jednak zagadnienie wciąż aktualne, znajdujące odbicie we współczesnych badaniach [65, 82, 84, 88]. Pasma ścinania obserwowano w walcowanych na zimno blachach magnezu po odkształceniu 20%. Natomiast w stopach magnezu – już po odkształceniu ok. 10% [82]. Dalszy proces walcowania prowadzi do wzrostu udziału pasm ścinania w mikrostrukturze odkształcenia (rys. 21).



Rys. 21. Udział pasm ścinania w funkcji stopnia odkształcenia magnezu i jego stopów w procesie walcowania [82]

5 Rekrystalizacja

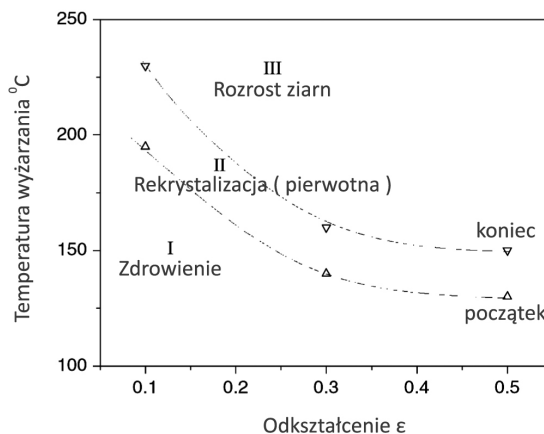
Rekrystalizację nazywamy statyczną jeżeli zachodzi podczas obróbki cieplnej, której poddaje się materiał odkształcony plastycznie. Natomiast rekrystalizacja dynamiczna jest procesem zachodzącym podczas odkształcania plastycznego w podwyższonej temperaturze. Zarówno rekrystalizacja statyczna jak i dynamiczna charakteryzują się podobnymi zjawiskami zachodzącymi w mikrostrukturze – tworzeniem zarodków nowych ziarn w odkształconej osnowie materiału i ich wzrostem. Inna jest jednak kinetyka tych procesów, co w efekcie różnicuje mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne uzyskiwane w procesach statycznych i dynamicznych.

5.1. Rekrystalizacja statyczna

Wyżarzanie rekrystalizujące odkształconego plastycznie magnezu lub jego stopów ma duże znaczenie zarówno ze względów technologicznych, jak i kształtowania mikrostruktury i właściwości mechanicznych. W pierwszym przypadku wyżarzanie rekrystalizujące jest operacją technologiczną przywracającą materiałowi właściwości plastyczne i warunkującą jego dalszą przeróbkę plastyczną. Natomiast w drugim przypadku, właściwy dobór warunków przeróbki plastycznej, a także parametrów wyżarzania rekrystalizującego, umożliwia uzyskanie mikrostruktury o równoosowych, drobnych i jednorodnych pod względem rozmiarów ziarnach oraz uzyskanie odpowiednich właściwości mechanicznych. Kryterium drobnoziarnistości mikrostruktury jest tu szczególnie istotne. Właściwości mechaniczne magnezu i jego stopów zależą bowiem w większym stopniu od średniej średnicy ziarna w porównaniu do metali o strukturze regularnej. Wartość współczynnika w równaniu Halla-Petcha dla magnezu $k_y = 280 \text{ MPa } \mu\text{m}^{1/2}$ jest większa czterokrotnie w porównaniu do aluminium – $k_y = 68 \text{ MPa } \mu\text{m}^{1/2}$ [95]. Niejednorodność rozmiarów poszczególnych ziarn w mikrostrukturze jest konsekwencją nierównomiernego rozmieszczenia zarodków rekrystalizacji i nierównomiernej prędkości ich wzrostu. Zarodkowanie nowych ziarn w procesie rekrystalizacji jest w swej naturze heterogeniczne. W przypadku magnezu miejsce powstawania zarodków jest praktycznie ograniczone do granic ziarn odkształconych oraz pasm ścinania [19, 28, 96]. Pewną, mniejszą rolę w tworzeniu zarodków rekrystalizacji spełniają granice bliźniacze [19, 28]. Ograniczenie zarodkowania tylko do granic ziarn powoduje, że w początkowym stadium wyżarzania proces rekrystalizacji obejmuje tylko obszary przygraniczne. Natomiast we wnętrzu ziarn zachodzą jeszcze procesy zdrowienia. W efekcie występuje selektywny rozrost ziarn;

niektóre ziarna osiągną podczas wyżarzania znacznie większe rozmiary od pozostałych [96]. Dlatego szczególnie istotna jest rola pasm ścinania. Dostarczają one dodatkowych miejsc zarodkowania, szczególnie we wnętrzu odkształconych ziarn. Równomierne rozmieszczenie zarodków rekrytalizacji sprzyja uzyskaniu jednorodnej wielkości ziarn w całej objętości zrekrystalizowanego magnezu. Ukształtowanie homogenicznej mikrostruktury o drobnych, równoosiowych ziarnach może więc wymagać powtórnego procesu odkształcania ze znacznym stopniem deformacji plastycznej i następnie powtórnej rekrytalizacji [96].

W procesie przemian mikrostruktury odkształconego plastycznie magnezu i jego stopów, wyróżnia się, podobnie jak w większości innych metali, etapy zdrowienia, rekrytalizacji pierwotnej i rozrostu ziarn. Początkiem rekrytalizacji pierwotnej jest pojawienie się zarodków rekrytalizacji. Natomiast jej końcem jest całkowita transformacja zdefektowanej w czasie odkształcania plastycznego mikrostruktury i utworzenie nowych, równoosiowych ziarn o zredukowanej gęstości dyslokacji. Podczas dalszego wyżarzania zachodzi rozrost ziarn. Temperaturą rekrytalizacji danego metalu lub stopu jest najniższa temperatura wyżarzania, w której mikrostruktura uzyskana podczas odkształcania plastycznego jest całkowicie zastąpiona przez mikrostrukturę utworzoną z nowych ziarn o kształcie równoosiowym i małej (jak przed odkształceniem) gęstości dyslokacji. Wartości temperatury rekrytalizacji stopów magnezu mieszczą się w zakresie 100-400°C [28]. Dodatki stopowe istotnie wpływają na wartość temperatury rekrytalizacji. Na przykład wapń i tor znacznie podwyższają temperaturę rekrytalizacji – natomiast aluminium tylko nieznacznie wpływa na jej wartość [28, 97]. Magnez (99,9% Mg) rekrytalizuje w temperaturze 150°C w ciągu kilku minut, w temperaturze 65°C w ciągu 10 godzin [97]. Magnez o dużej czystości może rekrytalizować już w temperaturze 25°C [19, 28, 82]. Temperatura rekrytalizacji obniża się wraz ze wzrostem stopnia odkształcenia magnezu i jego stopów.



Rys. 22. Zależność temperatury rekrytalizacji stopu MgAl₃Zn₁ od stopnia odkształcenia. Czas wyżarzania 1 h [96]

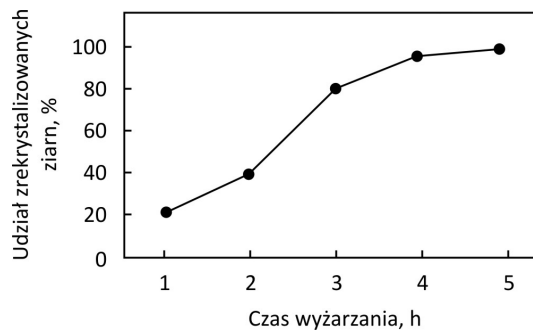
Rysunek 22 przedstawia wpływ temperatury oraz stopnia odkształcenia na procesy zdrowienia, rekrytalizacji pierwotnej i rozrostu ziarn zachodzące podczas wyżarzania stopu MgAl3Zn1 o jednofazowej mikrostrukturze.

Kinetykę procesu rekrytalizacji pierwotnej determinuje prędkość zarodkowania i prędkość wzrostu zarodków, i jest ona opisana równaniem:

$$V_x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

gdzie: V_x – część materiału zrekrystalizowanego, t – czas wyżarzania, K – stała, n – wykładnik Avramiego [98].

Zwykle w badaniach kinetyki procesu rekrytalizacji określa się objętość zrekrystalizowanych ziarn w mikrostrukturze w zależności od temperatury i czasu wyżarzania (rys. 23) [95, 99]. Kinetykę rekrytalizacji badano także stosując analizę przebiegu krzywych ściskania wyżarzonych próbek stopu magnezu [100].



Rys. 23. Udział ziarn zrekrystalizowanych w stopie MgAl3Zn1 w zależności od czasu wyżarzania w temperaturze 350°C [99]

Kontynuacja wyżarzania po zakończeniu procesu rekrytalizacji pierwotnej prowadzi do rozrostu ziarn. Energia granic ziarn stymuluje ich rozrost. Większe ziarna mają mniejszą sumaryczną powierzchnię ich granic. Stąd mniejsza wartość energii polikryształu odniesiona do jego objętości. Ziarna mają tym większą tendencję do wzrostu, im niższy jest stopień odkształcenia i wyższa temperatura wyżarzania. Inne czynniki wpływające na wielkość ziarn to: skład chemiczny stopów magnezu, obecność cząstek drugiej fazy, a także historia metalurgiczna odkształcanego materiału (odlew lub wyrób po przeróbce plastycznej i rekrytalizacji, ponownie odkształcany). Cząstki drugiej fazy, także atomy obce tworzące z magnezem roztwór stały, utrudniają migrację granic ziarn i hamują ich rozrost. Ogólnie rzecz ujmując, tendencja do rozrostu ziarna podczas wyżarzania stopów magnezu zwiększa się dla małej zawartości dodatków stopowych, gdy wartość temperatury wyżarzania umożliwia rozpad cząstek drugiej fazy i przejście tworzących ją pierwiastków do roztworu stałego, oraz gdy roztwór stały jest bardziej homogeniczny [19].

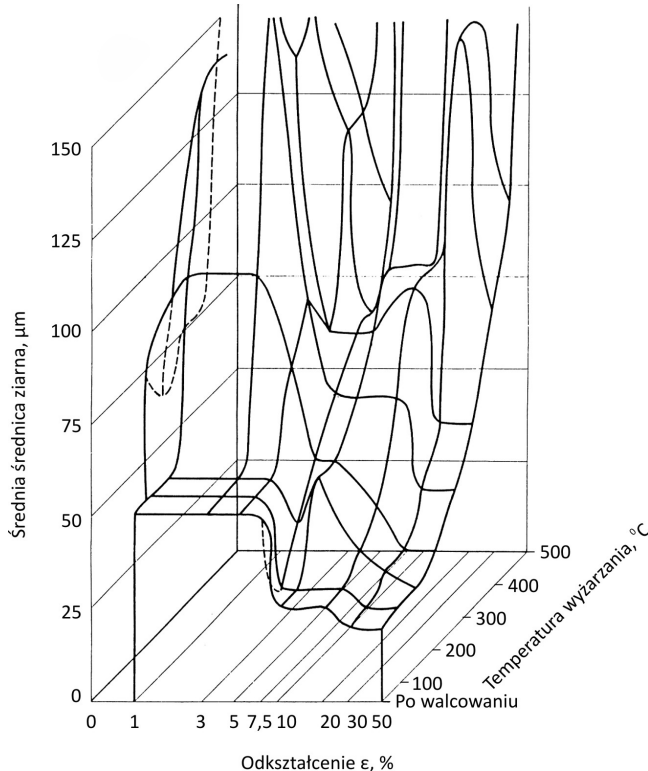
Kinetykę rozrostu zrekrystalizowanych ziarn opisuje równanie Burkego i Turnbulla [96]:

$$D^n - D_0^n = c_1 t \quad (2)$$

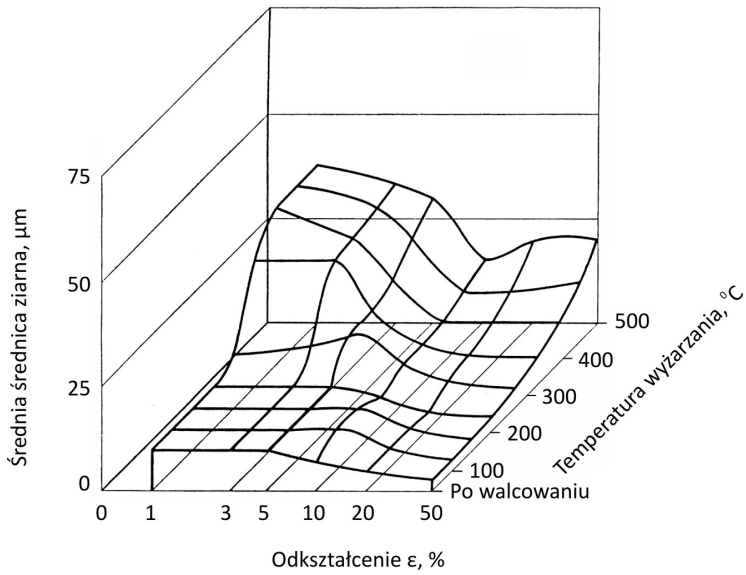
gdzie: D – średnia średnica rozrośniętego ziarna, D_0 – średnia średnica ziarna pierwotnego, n – wykładnik potęgowy wzrostu ziarn, t – czas wyżarzania, $c_1 = c_0 \exp(-Q/RT)$, gdzie: c_0 – wartość stała dla danego materiału, Q – energia aktywacji procesu rozrostu ziarn, R – stała gazowa, T – temperatura.

Wartość współczynnika n dla wielu materiałów stosowanych w technice wynosi od 2 do 5. Na przykład przyjmuje się wartość 2,4 dla stopu $MgAl_3Zn_1$, któremu nadano odkształcenie $\varepsilon = 0,5$ i wyżarzano w temperaturze 200°C , natomiast $n = 3,8$ dla temperatury wyżarzania 400°C [96].

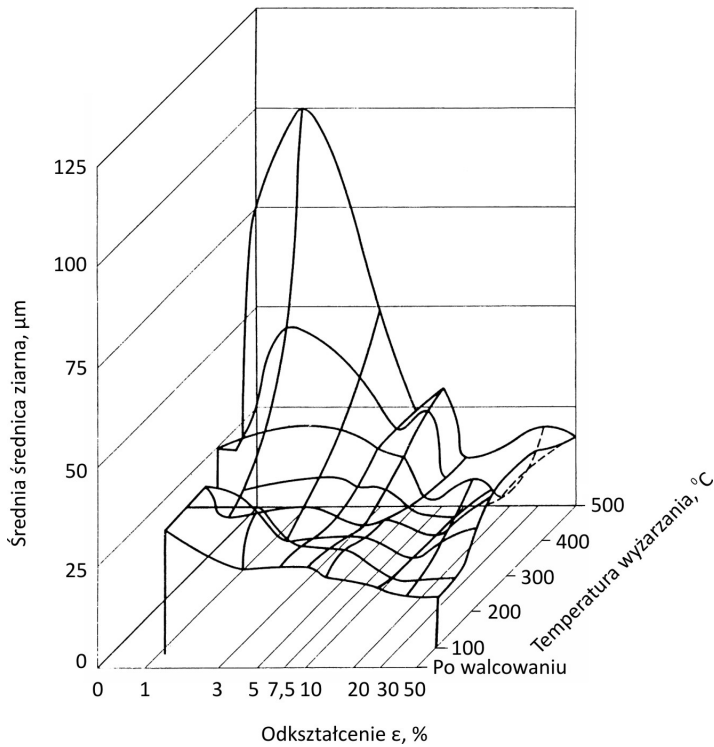
Średnia średnica ziarna zrekrystalizowanego magnezu i jego stopów zależy więc przede wszystkim od składu chemicznego, temperatury wyżarzania i stopnia odkształcenia plastycznego (rys. 24-26). Przedstawione wykresy rekrytalizacji dotyczą magnezu oraz jego dwóch stopów odkształczanych plastycznie w procesie walcowania w temperaturze pokojowej, a następnie wyżarzonych w czasie jednej godziny.



Rys. 24. Wykres rekrytalizacji magnezu [19]



Rys. 25. Wykres rekrytalizacji stopu Mg – 1,8% Mn [19]



Rys. 26. Wykres rekrytalizacji stopu MgAl₃Zn₁ [19]

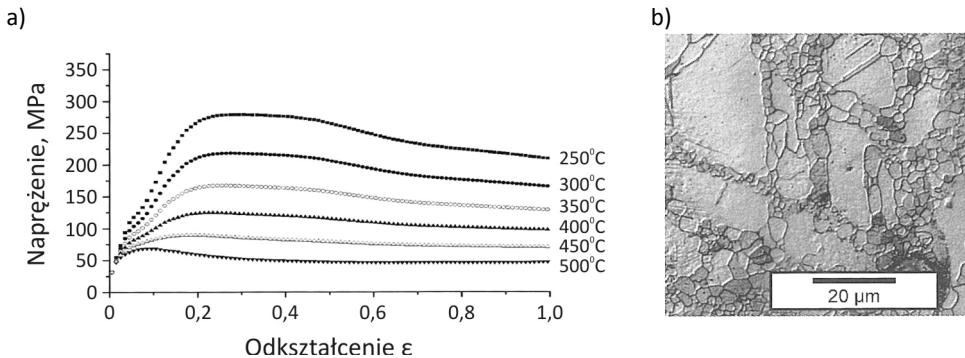
Czysty magnez ma skłonność do rozrostu ziarna, zwłaszcza podczas wyżarzania w wysokiej temperaturze (rys. 24). Trudności z uzyskaniem drobnego ziarna występują nawet dla dużych wartości odkształcenia. Inaczej przebiega proces rekrytalizacji stopów magnezu, na przykład stopu MgAl₃Zn₁. Drobnodziarnistość tego stopu można uzyskać w szerokim zakresie wartości temperatury wyżarzania i stopni odkształcenia. Umożliwia to elastyczny dobór parametrów technologicznych zapewniający dobre właściwości mechaniczne stopu. Możliwe jest uzyskanie drobnego ziarna w gatunkach stopu Mg-Mn, pod warunkiem prowadzenia procesu odkształcania plastycznego z małymi gniotami i stosowania niskich temperatur wyżarzania.

Przeróbka plastyczna magnezu i większości jego stopów w temperaturze pokojowej jest zwykle nieefektywna ze względu na konieczność stosowania małego stopnia odkształcenia. Spowodowane to jest małą plastycznością magnezu w temperaturze pokojowej. Ograniczona jest wartość gniotu, po osiągnięciu którego konieczne jest wyżarzanie rekrytalizujące. Na przykład wyżarzanie rekrytalizujące jest stosowane zwykle po walcowaniu ze zmniejszeniem grubości blachy o 20-30% [101].

5.2. Rekrytalizacja dynamiczna

Rekrytalizacja dynamiczna zachodzi w magnezie i jego stopach podczas odkształcania na gorąco. W odkształcanym materiale tworzą się nowe ziarna o mniejszej gęstości dyslokacji, powodujące zmniejszenie jego umocnienia – zmiękczenie. Rekrytalizacja dynamiczna ma duże znaczenie w procesie przeróbki plastycznej magnezu i jego stopów ze względu na ograniczoną liczbę systemów poślizgu, także w podwyższonej temperaturze. Krytyczne naprężenie poślizgu magnezu w systemach $\{10\bar{1}1\} <1\bar{2}10 >$ i $\{10\bar{1}0\} <1\bar{2}10 >$ dopiero w temperaturze ok. 300°C zbliża się do wartości naprężenia krytycznego w systemie $(0001) <11\bar{2}0 >$ (tab. 2). Ponadto, rekrytalizacja dynamiczna umożliwia istotne rozdrobnienie ziarna magnezu i stopów magnezu [64, 89, 102-108]. Rekrytalizacja dynamiczna magnezu o dużej czystości zachodzi już w temperaturze pokojowej [19, 28, 82]. W stopie o małej zawartości aluminium (MgAl_{0,8}) proces rekrytalizacji dynamicznej przebiega w zakresie temperatury 150-250°C [102]. Rekrytalizację dynamiczną stopu MgAl₃Zn₁ stwierdzono podczas odkształcania plastycznego z prędkością $\dot{\epsilon} = 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ w temperaturze 300°C [109]. Natomiast przy prędkości odkształcenia $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ zachodzi już w temperaturze 250°C [103]. Stop MgAl₆Zn₁ odkształcany z prędkością $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ całkowicie rekrytalizuje w temperaturze 300°C [105]. Stop MgZn_{5,5}Zr_{0,5} w temperaturze 400°C, podczas odkształcania z prędkością $\dot{\epsilon} = 10^0 \text{ s}^{-1}$ [110]. Proces walcowania blach stopu MgAl₃Zn₁ prowadzony w temperaturze 400°C umożliwia uzyskanie zrekrystalizowanej mikrostruktury o drobnym ziarnie [64]. Podwyższenie temperatury walcowania tego stopu do 420°C powoduje, że pierwsze, nowe, zrekrystalizowane ziarna pojawiły się już przy gnioście $G = 20\%$ [90].

Analiza wyników badań rekrystalizacji dynamicznej stopów magnezu odkształczanych plastycznie w podwyższonej temperaturze wskazuje, że zarodkowanie nowych ziarn rozpoczyna się na granicach ziarn odkształczanych [103, 105, 107, 109], granicach bliźniaczych [90, 107, 110, 111] i pasmach poślizgu [112]. Zarodki rekrystalizacji powstają w wyniku przegrupowania dyslokacji spiętrzonych na przeszkodach. Dyslokacje te, pod wpływem aktywacji cieplnej tworzą podziarna o granicach małego kąta. Na przykład w stopie MgAl3Zn1 odkształczanym w temperaturze 250°C z prędkością $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ zarodki nowych ziarn powstają na granicach ziarn już przy odkształceniu ok. 20% [103]. Dalsze odkształcanie powoduje zwiększenie liczby nowych ziarn o znacznie mniejszych rozmiarach; średnia średnica ziarna zmniejsza się od 25 μm (ziarno początkowe) do 6,5 μm . Odkształcenie ok. 60% umożliwia uzyskanie mikrostruktury, w której zdecydowaną większość zrekrystalizowanych ziarn stanowią ziarna drobne. Ziarna, które wykazują tendencję do rozrostu, są w sposób ciągły zastępowane ziarnami nowymi. Yin i in. [110] określili trzy następujące po sobie fazy ewolucji morfologii mikrostruktury podczas odkształcania stopu MgAl3Zn1 w temperaturze 200°C z prędkością $\dot{\epsilon} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Są to: intensywne bliźniakowanie, powstawanie zarodków rekrystalizacji na granicach bliźniaków i kształtowanie stabilnej mikrostruktury złożonej z drobnych, równoosiowych ziarn o małej gęstości dyslokacji. W mikrostrukturze tej nie obserwowano już bliźniaków. Odkształcanie plastyczne stopu MgAl4Zn1 z dużymi wartościami prędkości odkształcania ($\dot{\epsilon}$ od 10 do 150 s^{-1}) w zakresie wartości temperatury 250-500°C (rys. 27) powoduje, że granice bliźniaków są głównym miejscem powstawania zarodków rekrystalizacji [111].



Rys. 27. Krzywe odkształcania stopu MgAl4Zn1 w zakresie temperatury 250-500°C dla prędkości odkształcania $\dot{\epsilon} = 10 \text{ s}^{-1}$ (a), mikrostruktura stopu MgAl4Zn1 po odkształceniu w temperaturze 300°C z prędkością $\dot{\epsilon} = 100 \text{ s}^{-1}$ (b) [111]

Dla określonej wartości odkształcenia plastycznego na granicach bliźniaczych tworzą się ciągła „warstwa” zarodków rekrystalizacji (rys. 27b). Zarodki stopniowo prze-

kształcą się w drobne ziarna wypełniające całą objętość odkształcanego na gorąco stopu. Dodać należy, że próbki stopu MgAl₄Zn₁ wycięto z blachy i ściskano w kierunku prostopadłym do powierzchni blachy. Ponieważ ziarna w walcowanej blasze cechuje równoległość płaszczyzny (0001) do płaszczyzny blachy, praktycznie eliminuje się podczas ściskania próbek odkształcenie przez poślizg w systemie (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

6 Korozja magnezu

Magnez jest metalem o dużej aktywności chemicznej. Cechuje go duża wartość entalpii reakcji chemicznej z tlenem. Wartość entalpii tworzenia tlenku magnezu MgO w temperaturze 25°C wynosi – 1142 kJ/mol [113], natomiast w temperaturze 0°C – 1162 kJ/mol [114]. Dlatego magnez łatwo pali się w powietrzu. Skłonność do zapalania się magnezu zależy jednak istotnie od stopnia rozwinięcia jego powierzchni. Proszek magnezu łączy się z tlenem wybuchowo. Wióry powstające podczas obróbki skrawaniem zapalają się po ich nagraniu. Suche wióry palą się spokojnym płomieniem: w obecności wody lub wilgoci spalanie to ma charakter wybuchowy, gdyż woda rozkłada się na tlen i wodór, powodując gwałtowne przyspieszenie spalania. Natomiast magnez w postaci wyrobów masywnych zapala się z trudem. Można wyciąć palnikiem otwór w płycie magnezu, lokalnie tylko wypalając materiał w miejscu oddziaływania płomienia gazowego.

Nie ustalono korelacji między wartością energii wydzielanej podczas reakcji magnezu z tlenem i prędkością utleniania, rozumianą jako czas potrzebny do wytworzenia warstwy tlenku MgO o określonej grubości na powierzchni magnezu wygrzewanego w powietrzu. Czas utleniania magnezu na głębokość 0,1 mm w temperaturze $0,7 T_{top}$ [K] wynosi ok. 10^5 godzin. Dłuższy czas utleniania cechuje złoto, srebro i aluminium, natomiast krótszy chrom (1600 h), nikiel (600 h), miedź (25 h) i żelazo (24 h) oraz tytan (< 6 h) [114].

Atmosfera przemysłowa, a szczególnie wilgoć, zwiększa prędkość korozji magnezu. W suchym powietrzu na powierzchni magnezu tworzy się warstewka tlenku MgO. W wilgotnym powietrzu tlenek MgO reaguje z wodą i tworzy wodorotlenek Mg(OH)₂. Reakcja ta gwałtownie zwiększa swoją kinetykę, gdy wilgotność powietrza przekracza 90%. Z wytworzoną warstwą wodorotlenku Mg(OH)₂ reaguje dwutlenek węgla (CO₂) lokalnie tworząc uwodniony węglan magnezu. Dodatkowo, w atmosferze zanieczyszczonego powietrza tworzy się niewielka ilość siarczanu magnezu [28]. Utworzona warstwa powierzchniowa nie jest szczelna, jak w przypadku tytanu lub aluminium. Podobnie jednak, jak w przypadku innych metali, chroni magnez przed dalszym postępowaniem korozji. Często powoduje, że magnez w pewnych warunkach ma większą odporność na korozję niż stal niskowęglowa [28, 115, 116] (tab. 3).

Magnez zachowuje się podobnie w wodzie. W obecności czystej, zimnej wody na powierzchni magnezu przebiega powoli reakcja chemiczna i tworzy się cienka warstwa wodorotlenku Mg(OH)₂. Chroni ona magnez przed dalszym rozwojem korozji [28]. Prędkość korozji stopu MgAl9Zn1 w czystej, wrzącej wodzie wynosi 0,25-0,5 mm/rok [117].

Tabela 3. Prędkość korozji stopu aluminium i magnezu oraz stali niskowęglowej w zależności od środowiska [116]

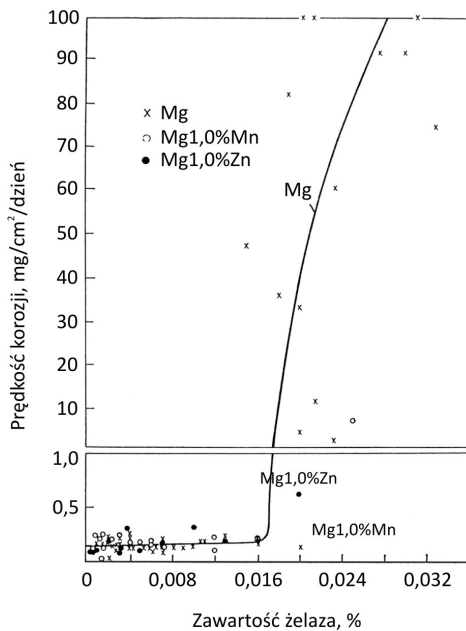
Stop	Prędkość korozji mm/rok	
	Atmosfera przemysłowa	Atmosfera morska
AlCu4Mg1	0,002	0,002
MgAl3Zn1	0,028	0,018
stal niskowęglowa	0,025	0,150

Korozja katastroficzna magnezu zachodzi wówczas, gdy utworzona warstwa ochronna na jego powierzchni ulega rozpuszczaniu, lub zostanie w inny sposób uszkodzona. Wartość pH nasyconego roztworu wodorotlenku magnezu wynosi 10,5 [28]. Warstwa ochronna, która powstaje na powierzchni magnezu w atmosferze powietrza zbudowana jest głównie z $Mg(OH)_2$, a warstwa utworzona w czystszej wodzie jest całkowicie wodorotlenkiem $Mg(OH)_2$. Dlatego magnez narażony jest na atak korozji w środowiskach o wartości pH < 10,5. Wszystkie kwasy wywołują więc gwałtowną korozję magnezu. Wyjątkiem są kwas chromowy H_2CrO_4 i fluorowodorowy HF. Kwas fluorowodorowy tworzy na powierzchni magnezu ochronną warstwę MgF_2 , która nie rozpuszcza się w tym kwasie [118]. Powoduje ona wzrost odporności magnezu na korozję w środowisku większości innych kwasów. Magnez natomiast jest odporny na środowisko o wartości pH > 10,5, a więc alkaliczne. Wytworzona warstwa ochronna wodorotlenku $Mg(OH)_2$ jest chroniona przed rozpuszczaniem.

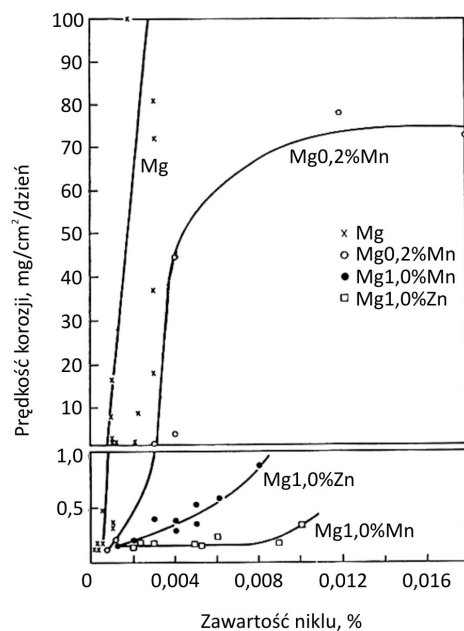
Magnez szczególnie szybko koroduje w wodnych, rozcieńczonych roztworach chlorków. Stąd powszechnie stosowaną próbą jest ocena odporności na korozję stopów magnezu w 3% roztworze NaCl. Magnez jest również nieodporny, choć w mniejszym stopniu, na działanie siarczanów, azotanów i fosforanów. Jednocześnie fosforany i chromiany są stosowane do wytwarzania powłok chroniących elementy wykonane z magnezu przed korozją. Do powszechnie stosowanych związków organicznych reagujących z magnezem należą: alkohol metylowy, gliceryna i glikol. Natomiast magnez jest odporny na działanie alkoholu etylowego, związków aromatycznych, olejów i tłuszczów, paliwa do silników spalinowych oraz rozpuszczalników [28]. Ponadto, magnez i jego stopy, w odróżnieniu od stopów aluminium, wykazują odporność na korozję międzykrystaliczną – wnętrza ziarn zachowują się jak anoda, granice ziarn jak katoda [4].

Podkreślić należy, że magnez charakteryzuje się najniższą, wśród metali konstrukcyjnych, wartością potencjału normalnego -2,37 V względem elektrody wodorowej. Aluminium i tytan położone bezpośrednio obok magnezu w szeregu napięciowym metali mają wartość potencjału odpowiednio -1,662 V i -1,630 V. Sól

ma mniejszy potencjał $-2,70$ V, lit jeszcze niższy $-3,045$ V. Wprowadzenie do stopu magnezu pierwiastków o większej wartości potencjału normalnego, zwłaszcza żelaza ($-0,440$ V), niklu ($-0,250$ V) i miedzi (jest elektrododatnia) pogarsza jego odporność na korozję. Pierwiastki te i ich związki międzymetaliczne w środowisku sprzyjającym korozji stają się katodami w ogniwach mikrogalwanicznych. Anodą w tych ogniwach jest bardziej elektroujemny magnez. W efekcie działania mikroogniw anoda, którą jest bogata w magnez osnowa stopu, ulega korozji. Dlatego odporność na korozję magnezu zmniejsza się ze wzrostem zawartości zanieczyszczeń. Przekroczenie określonej zawartości krytycznej żelaza, niklu lub miedzi zmniejsza zdecydowanie odporność na korozję magnezu prowadząc do korozji katastroficznej (rys. 28 i 29).

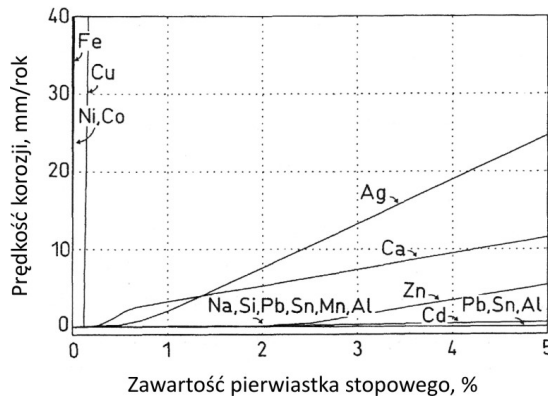


Rys. 28. Wpływ zawartości żelaza na prędkość korozji magnezu, stopu Mg-Mn i stopu Mg-Zn w 3% roztworze wodnym NaCl [119]



Rys. 29. Wpływ zawartości niklu na prędkość korozji magnezu i jego stopów z manganem i cynkiem w 3% roztworze wodnym NaCl [119]

Wprowadzenie do magnezu manganu lub cynku zmniejsza prędkość korozji oraz powoduje, że tendencja do korozji pojawia się przy większej zawartości żelaza. Miedź również niekorzystnie wpływa na odporność na korozję magnezu. Podobnie, choć już w mniejszym stopniu niż żelazo, nikiel i miedź, oddziałuje srebro i wapń (rys. 30).



Rys. 30. Wpływ domieszek i/lub dodatków stopowych na prędkość korozji magnezu i jego stopów w 3% roztworze wodnym NaCl [119]

Zawartość żelaza w technicznych stopach magnezu, zwłaszcza odlewniczych, jest największym problemem. Żelazo przedostaje się do ciekłego stopu magnezu z tygli stalowych podczas topnienia, lub podczas odlewania z form stalowych. Wprowadzenie manganu do stopów magnezu jest jednym ze sposobów przeciwdziałania szkodliwej roli żelaza – zmniejszającego w szczególności dużym stopniu ich odporność na korozję. Wartość potencjału normalnego manganu wynosi $-1,180$ V. W szeregu napięciowym zajmuje więc miejsce w pobliżu magnezu. Różnica wartości potencjałów magnezu i manganu jest mniejsza niż pomiędzy magnezem i żelazem. Obecność żelaza w postaci wtrąceń metalicznych w magnezie lub jego stopach pogarsza ich odporność na korozję. Stąd przypuszcza się, że mangan segreguje do tych wtrąceń i otaczając je izoluje od osnowy. Homogenicznie rozmieszczone atomy żelaza w roztworze stałym nie są szkodliwe. Prowadzą nawet do pasywacji powierzchni elementów wykonanych z magnezu [120]. Mangan, w praktyce przemysłowej, wprowadza się do ciekłego stopu przed odlewaniem w postaci chlorku $MgCl_2$. Nie jest on dodatkiem stopowym zwiększającym odporność magnezu i jego stopów na korozję. Rolą manganu jest usuwanie ze stopów magnezu szkodliwego żelaza i ewentualnie innych metali o wysokiej wartości potencjału normalnego. Tworzy z żelazem i magnezem związki międzymetaliczne magnezowo-żelazowo-manganowe, które opadają na dno kąpeli. Zmniejsza więc efekt katodowy spowodowany obecnością żelaza. Ustalono, że proporcja zawartości Fe : Mn nie powinna jednak przekraczać wartości 0,032 [4]. Stopy magnezu Mg-Al-Zn i Mg-Al są szczególnie podatne na obecność zanieczyszczeń. Dlatego wytwarzane są także ich gatunki o dobrej odporności na korozję. Odporność tę uzyskuje się dzięki dużej czystości stosowanych składników stopowych. Cyrkon także zwiększa odporność na korozję magnezu i jego stopów. Podobnie, odporność na korozję magnezu poprawiają dodatki metali ziem rzadkich, w szczególności itru. Potencjał normalny metali ziem rzadkich, także ich związków

międzymetalicznych z magnezem, jest zbliżony do wartości potencjału normalnego magnezu. Odlewnicze stopy magnezu z dodatkami metali ziem rzadkich stają się bardziej odporne na korozję, gdy proces ich krystalizacji odbywa się z dużą prędkością, gdyż duża prędkość krystalizacji prowadzi do wzbogacenia warstwy powierzchniowej odlewów w metale ziem rzadkich [121].

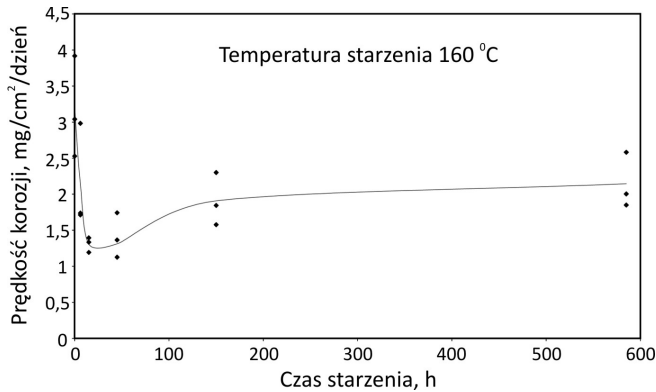
Odporność na korozję stopów magnezu zależy w dużym stopniu od warunków obróbki cieplnej oraz od średnicy ziarna (tab. 4). Największa prędkość korozji cechuje stop MgAl9Zn1 w stanie przesyconym, natomiast najmniejsza po starzeniu – zmniejszenie prędkości korozji o rząd wielkości. Odporność na korozję tego stopu w stanie lanym jest pomiędzy odpornością stanu przesyconego i starzonego. Niekorzystne oddziaływanie dużego ziarna na zmniejszenie odporności na korozję dotyczy przede wszystkim stopu przesyconego.

Tabela 4. Wpływ obróbki cieplnej i średnicy ziarna na prędkość korozji stopu MgAl9Zn1 [122]

Zawartość, %		Średnica ziarna, μm	Prędkość korozji, mm/rok		
Mn	Fe		Lany	Przesycony 410°C /16 h/ woda	Starzony 215°C/4 h
0,23	0,008	146	0,64	4	0,12
0,26	0,008	78	2,2	1,7	0,12
0,33	0,004	160	0,35	3	0,12
0,35	0,004	72	0,72	0,82	0,1

Badania korozji stopu MgAl9Zn1 po starzeniu w niższej temperaturze (160°C) przeprowadzone przez Songa i współpracowników [123] wykazały różnicę w prędkości tego procesu w zależności od czasu starzenia. W początkowym stadium starzenia prędkość korozji zmniejsza się. Dalszy, kilkudniowy czas starzenia stopu powoduje zwiększenie prędkości korozji. Odlewniczy stop MgAl9Zn1 wykonany ze składników o dużej czystości oraz ograniczonej zawartości domieszek sprzyjających korozji (Fe 0,01%, Ni<0,002%, Cu<0,002%) wygrzewano w temperaturze 413°C w czasie 24 h i przesycono w celu uzyskania budowy jednofazowej. Prędkość korozji stopu określono stosując 5% roztwór wodny NaCl (rys. 31).

Podczas starzenia wydzielają się z roztworu stałego cząstki fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ wzdłuż granic ziarn. Jednocześnie z procesem wydzielania stwierdzono zmniejszenie prędkości korozji stopu. Wydzielające się na granicach ziarn cząstki fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ tworzą „bariery” hamujące rozwój korozji. Zmniejszenie odporności na korozję stopu ze zwiększeniem czasu starzenia do 45 h spowodowane jest wydzielaniem się cząstek $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ wewnątrz ziarn, z jednoczesnym zmniejszaniem się zawartości aluminium w osnowie stopu. Prędkość korozji stopu MgAl9Zn1 zwiększa się w mikroobszarach o szczególnie małej zawartości Al.



Rys. 31. Prędkość korozji stopu MgAl9Zn1 w 5% roztworze wodnym NaCl [123]

Zjawisko korozji metali ma związek z energią wiązań międzyatomowych. Energia atomów w płaszczyznach krystalicznych zwarcie wypełnionych jest większa niż atomów położonych na innych płaszczyznach. Obserwacje mikroskopowe wypolerowanej i poddanej działaniu HCl powierzchni ujawniły, że ukształtowana podczas korozji topografia poszczególnych ziarn magnezu zależy od ich orientacji krystalograficznej. Ziarna magnezu o orientacji krystalicznej bliskiej (0001) mają większą odporność na korozję w porównaniu do ziarn o orientacji (11 $\bar{2}$ 0) lub (01 $\bar{1}$ 0) [124].

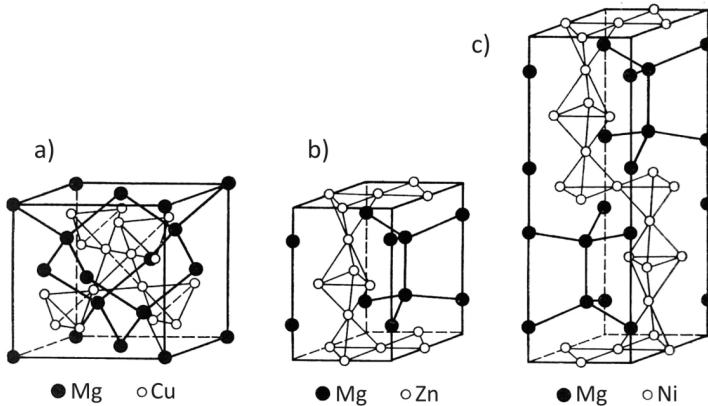
Podkreślić należy, że bezpośredni kontakt magnezu z mniej elektroujemnym metalem powoduje korozyjne niszczenie magnezu jako anody. Dlatego istotną rolę w zabezpieczeniu magnezu przed korozją odgrywa także właściwe projektowanie konstrukcji maszyn i urządzeń złożonych z elementów wykonanych z magnezu lub jego stopów. Magnez natomiast może być stosowany jako anoda protektorowa w ochronie katodowej konstrukcji wykonanych z elektroujemnych stopów metali.

7 Układy równowagi fazowej

Skład fazowy stopów magnezu determinowany jest wieloma czynnikami. Do istotnych należy struktura heksagonalna i typ sieci krystalicznej magnezu, różnica wartości między średnicami atomowymi magnezu i pierwiastków stopowych, a także położenie magnezu i pierwiastka stopowego w układzie okresowym pierwiastków. Tworzenie przez magnez roztworów stałych ciągłych jest możliwe tylko z pierwiastkami o strukturze heksagonalnej. W rzeczywistości, spośród metali krystalizujących w układzie heksagonalnym, jedynie kadm tworzy z magnezem roztwór o nieograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym. Rozpuszczalność cynku, tytanu i berylu w magnezie jest w temperaturze pokojowej bliska zeru, a cynkonu wynosi dziesiąte części procenta. Czynnikiem różnicy średnicy atomowej magnezu i pierwiastka stopowego determinuje rozpuszczalność tego pierwiastka w stanie stałym w magnezie, a także efekt umocnienia roztworowego. Atom magnezu ma średnicę 0,320 nm, średnice atomów głównych dodatków stopowych są następujące: aluminium – 0,286 nm, cynku – 0,274 nm, srebra – 0,288 nm, krzemu – 0,264 nm, miedzi – 0,256 nm, manganu – 0,224 nm. Rozpuszczalność graniczna w magnezie tych pierwiastków w temperaturze eutektycznej wynosi w % masowych [125]: srebra 15,3%, aluminium 12,6%, cynku 6,4%, miedzi 2,5%, natomiast manganu w temperaturze perytektycznej 2,5%. Krzem praktycznie nie rozpuszcza się w magnezie w stanie stałym. Magnez, jako pierwiastek elektrododatni, wykazuje silną tendencję do tworzenia związków międzymetalicznych z metalami mniej elektrododatnimi, oraz z takimi pierwiastkami, jak krzem lub węgiel, z którymi tworzy fazy Mg_2Si , Mg_2C_3 i MgC_2 [126]. Fazy międzymetaliczne magnezu podzielić można na trzy grupy:

1. Fazy Zintl'a o wzorze ogólnym AB o sieci regularnej typu CsCl. Na przykład: MgTl, MgAg, SnMg, CeMg, PrMg.
2. Fazy Lavesa o wzorze ogólnym AB_2 . Czynnikiem decydującym o tworzeniu faz Lavesa jest wartość ilorazu promieni atomowych $r_A/r_B = 1,225$ pierwiastków A oraz B tworzących te struktury, w rzeczywistości różnice promieni atomowych wynoszą 20-30%. Fazy Lavesa dzieli się na typy: $MgCu_2$, $MgZn_2$ oraz $MgNi_2$ [17, 127] (rys. 32). Fazy międzymetaliczne typu $MgCu_2$ krystalizują w układzie regularnym o sieci ściennie centrowanej. Zawierają w komórce sieciowej 24 atomy o sekwencji ułożenia *abcabc*. Fazy typu $MgZn_2$ mają strukturę heksagonalną o warstwach atomów ułożonych w porządku *ababab*. Natomiast fazy typu $MgNi_2$ są również heksagonalne, lecz o sekwencji ułożenia atomów *abacabac*.

3. Fazy typu CaF_2 o sieci RSC. Tworzy je magnez z pierwiastkami grupy IVA. Na przykład Mg_2Si i Mg_2Sn oraz Mg_2Ge i Mg_2Pb .

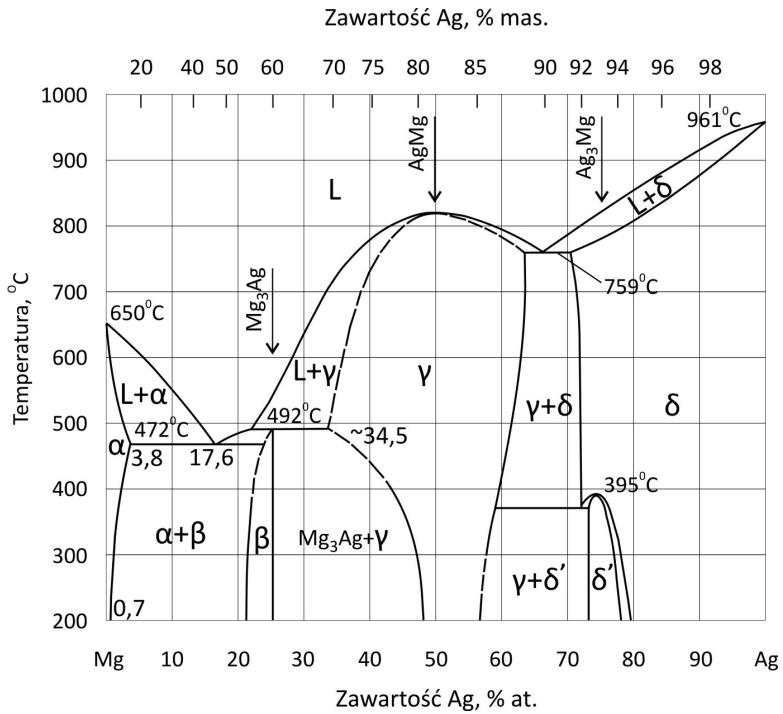


Rys. 32. Struktura faz Lavesa: a) typ MgCu_2 , b) typ MgZn_2 , c) typ MgNi_2 [17]

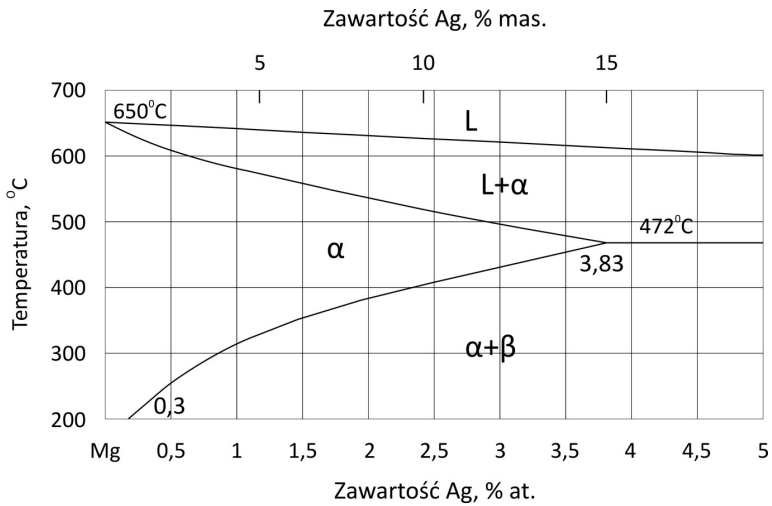
Wykresy równowagi fazowej układów dwuskładnikowych o znaczeniu technicznym przedstawiono w oparciu o dane pochodzące z 1998 roku – pracę Landolta-Börsteina [35].

Układ równowagi fazowej magnez-srebro (Mg-Ag)

Rozpuszczalność srebra w magnezie w temperaturze 472°C wynosi 3,83% at, co odpowiada 15,3% mas. Z obniżeniem temperatury rozpuszczalność srebra w magnezie zmniejsza się znacznie i wynosi 0,3% at w temperaturze 200°C (rys. 34). Natomiast magnez dobrze rozpuszcza się w stanie stałym w srebrze (rys. 33). W układzie równowagi fazowej występują trzy fazy międzymetaliczne: Mg_3Ag (β) powstaje w wyniku przemiany perytektycznej w temperaturze 492°C i wzbogaca się podczas obniżania temperatury w magnez, MgAg krystalizuje z roztworu ciekłego i zmienia z obniżeniem temperatury proporcje zawartości Mg : Ag – (faza γ), oraz faza Ag_3Mg (faza δ') powstająca podczas chłodzenia roztworu stałego magnezu w srebrze zawierającego ok. 25% at magnezu. Przemiana eutektyczna zachodzi w temperaturze 472°C dla zawartości magnezu 17,6% at. Eutektyka jest mieszaniną kryształów roztworu stałego srebra w magnezie i fazy międzymetalicznej β . Faza β ma strukturę heksagonalną. Komórka elementarna fazy β ma parametry $a = 0,4884$ nm, $c = 0,7786$ nm. Faza γ krystalizuje w układzie regularnym w sieci RPC i jest nadstrukturą typu CsCl. Faza Ag_3Mg (lub δ') ma strukturę typu Cu_3Au . Do zawartości 25% at Mg ma sieć typu RSC. Przy wyższej zawartości magnezu krystalizuje w sieci tetragonalnej. Podczas powolnego chłodzenia tworzy nadstrukturę.



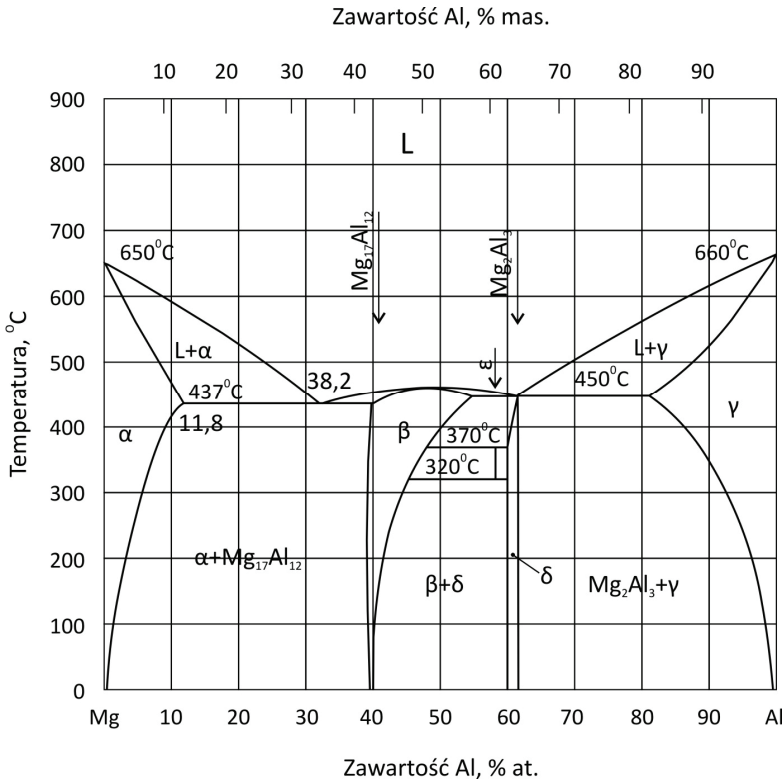
Rys. 33. Wykres równowagi fazowej Mg-Ag [35]



Rys. 34. Fragment wykresu równowagi fazowej Mg-Ag [35]

Układ równowagi fazowej magnez-aluminium (Mg-Al)

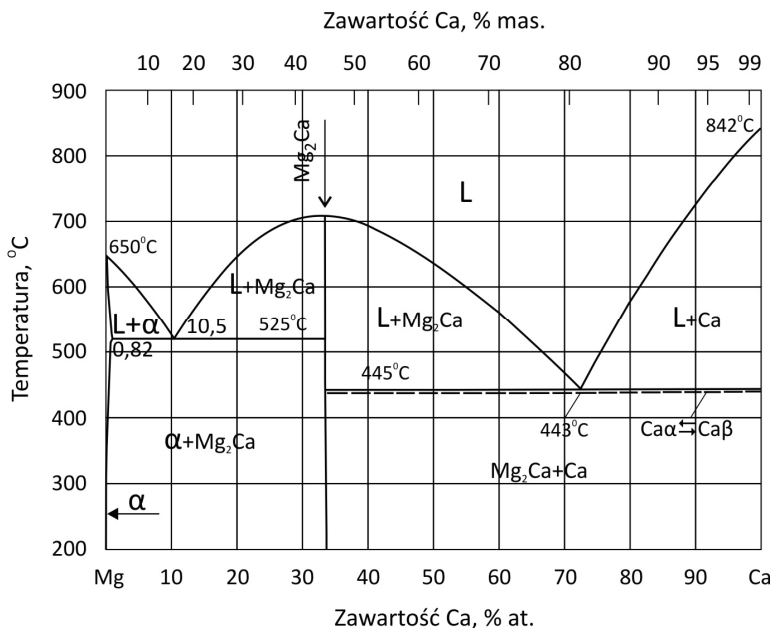
Układ równowagi fazowej Mg-Al (rys. 35) charakteryzuje się dużą rozpuszczalnością aluminium w magnezie w stanie stałym. Wynosi ona w temperaturze 437°C 11,8% at, co odpowiada 12,6% mas. Rozpuszczalność aluminium w magnezie zmniejsza się prawie do zera w temperaturze pokojowej. W układzie równowagi fazowej Mg-Al występują dwie fazy międzymetaliczne $Mg_{17}Al_{12}$ i Al_3Mg_2 . Przy zawartości magnezu ok. 58% at powstaje faza międzymetaliczna ϵ trwała w zakresie temperatury 370-320°C. Faza $Mg_{17}Al_{12}$ krystalizuje w układzie tetragonalnym, parametry sieci $a = 1,0501$ nm, $c = 1,0184$ nm, lub w układzie regularnym o sieci przestrzennie centrowanej typu Mn- α , o parametrze $a = 1,0469$. Faza Al_3Mg_2 – układ regularny, sieć złożona ściennie centrowana typu Cd₂Na o parametrze $a = 2,823$ nm. Faza ϵ krystalizuje w układzie trygonalnym o stałych sieciowych: $a = 1,0362$, kąt $\alpha = 76,46^\circ$. Z ciekłego stopu Mg-Al o zawartości aluminium 38,2% at powstaje w temperaturze 437°C eutektyka – mieszanina roztworu stałego aluminium w magnezie (fazy α) i fazy $Mg_{17}Al_{12}$.



Rys. 35. Wykres równowagi fazowej Mg-Al [35]

Układ równowagi fazowej magnez-wapń (Mg-Ca)

Rozpuszczalność graniczna wapnia w magnezie wynosi 0,82% at w temperaturze 525°C i zmniejsza się z obniżaniem temperatury (rys. 36). Faza międzymetaliczna Mg_2Ca tworzy się z fazy ciekłej w temperaturze 715°C podczas przemiany kongruentnej. Faza ta krystalizuje w układzie heksagonalnym. Posiada sieć typu $MgZn_2$ o parametrach: $a = 0,623$ nm, $c = 1,012$ nm. W temperaturze 525°C zachodzi przemiana eutektyczna. Z cieczy o zawartości 10,5% at magnezu tworzy się mieszanina eutektyczna roztworu stałego wapnia w magnezie (faza α) i fazy Mg_2Ca . Stwierdzono, że stopy o zawartości wapnia ok. 50% podczas szybkiego chłodzenia przechodzą w stan amorficzny [128].

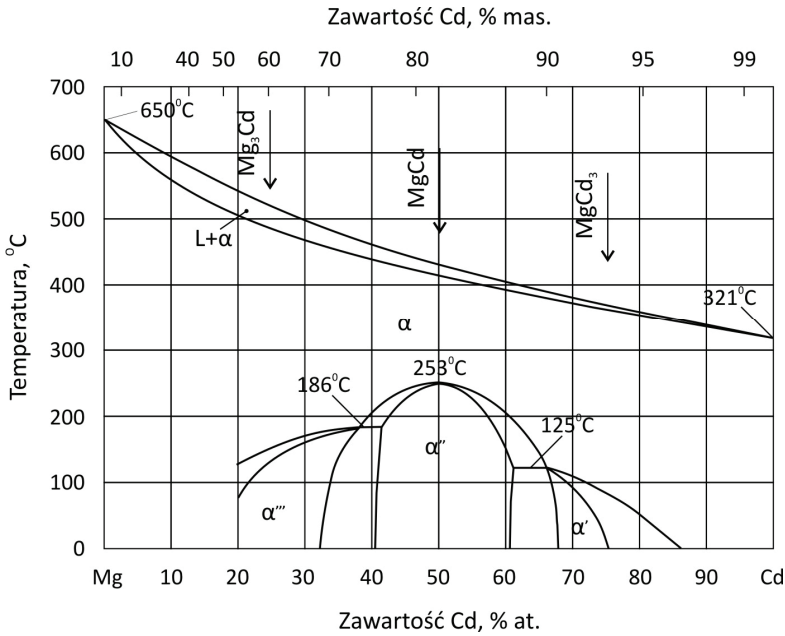


Rys. 36. Wykres równowagi fazowej Mg-Ca [35]

Układ równowagi fazowej magnez-kadm (Mg-Cd)

Kadm tworzy z magnezem układ równowagi o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności składników w stanie stałym (rys. 37). Podczas krystalizacji tworzy się roztwór stały α o strukturze heksagonalnej. Poniżej temperatury 253°C w wyniku przemiany kongruentnej powstaje uporządkowana faza α'' ($MgCd$). W niższej temperaturze zachodzą przemiany perytektoidalne między fazą α i α'' . W temperaturze 186°C wskutek reakcji perytektoidalnej tworzy się faza α''' (Mg_3Cd), a w 125°C faza α' ($MgCd_3$). Dla stopów niepodlegających przemianie perytektoidalnej wartość temperatury przemiany nieporządek-porządek zależy od zawarto-

ści magnezu. Na przykład przy zawartości magnezu 25% at proces tworzenia nadstruktury α''' kończy się w temperaturze 147°C, a dla stopu Mg-Cd o zawartości 30% at magnezu w 174°C [129].



Rys. 37. Wykres równowagi fazowej Mg-Cd [35]

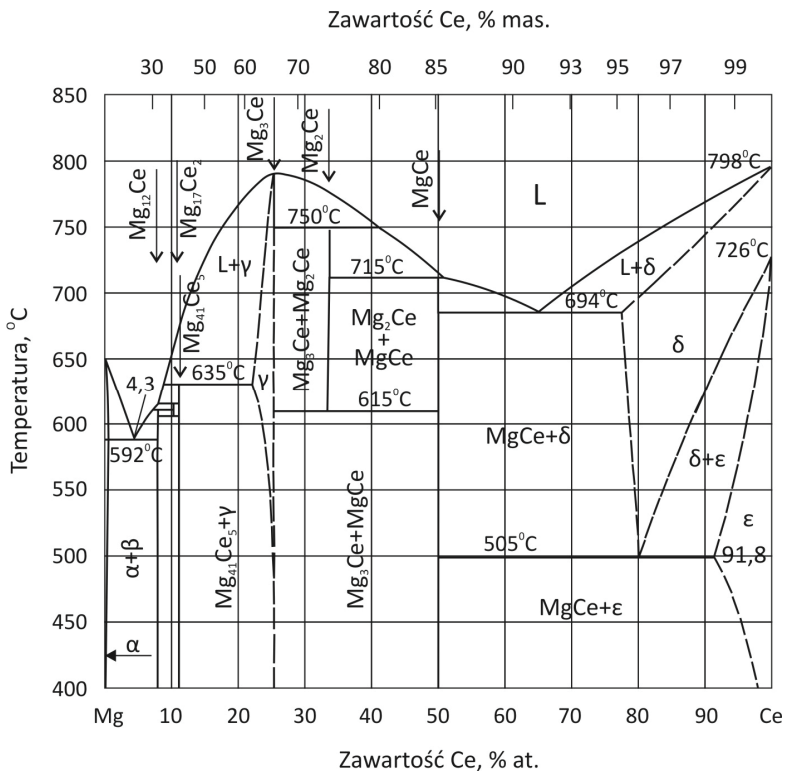
Faza α' (Mg_3Cd) posiada strukturę heksagonalną o sieci typu Ni_3Sn . Stałe sieciowe: $a = 0,6313 \text{ nm}$, $c = 0,5074 \text{ nm}$. Faza α'' (MgCd) – struktura rombowa o sieci typu AuCu . Stałe sieciowe: $a = 0,5005 \text{ nm}$, $b = 0,3221 \text{ nm}$, $c = 0,5270 \text{ nm}$. Faza α''' (MgCd_3) – struktura heksagonalna o sieci typu Ni_3Sn . Stałe sieciowe: $a = 0,6313 \text{ nm}$, $c = 0,5074 \text{ nm}$.

Układ równowagi fazowej magnez-cer (Mg-Ce)

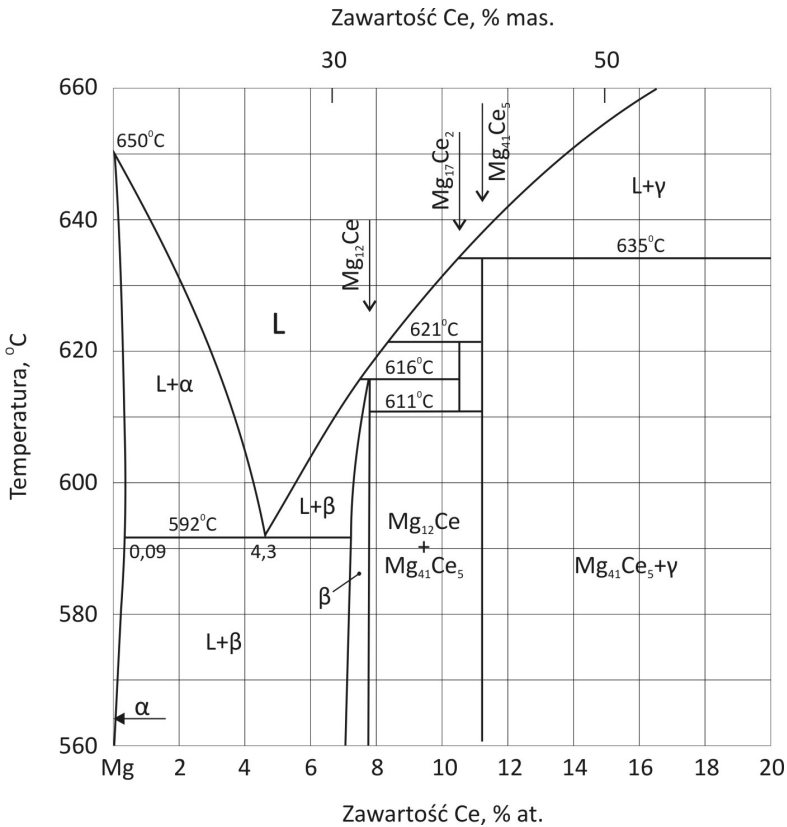
W układzie równowagi fazowej Mg-Ce występuje szereg przemian fazowych zachodzących zarówno z udziałem cieczy, jak i w fazie stałej (rys. 38). Rozpuszczalność graniczna ceru w magnezie wynosi w temperaturze 592°C 0,09% at (rys. 39) [130]. W temperaturze 796°C z ciekłego stopu krystalizuje Mg_3Ce . Z obniżeniem temperatury zwiększa się zawartość magnezu w tej fazie (faza γ). W stopach zawierających do 50% at ceru występują metastabilne fazy $\text{Mg}_{17}\text{Ce}_2$ i Mg_2Ce (rys. 38 i 39) oraz trwale do temperatury pokojowej fazy $\text{Mg}_{41}\text{Ce}_5$ i MgCe (rys. 38).

Fazy te powstają podczas przemiany perytektycznej zachodzącej odpowiednio w temperaturze 621 i 750°C oraz 635 i 714°C. Stopy bogate w magnez krystalizując tworzą eutektykę składającą się z fazy α – roztworu stałego ceru w magnezie – i z fazy międzymetalicznej β (Mg_{12}Ce). Mg_{12}Ce ma strukturę tetragonalną o stałych sieciowych $a = 1,033 \text{ nm}$, $c = 0,596 \text{ nm}$.

Charakterystyka krystalograficzna pozostałych struktur jest następująca [35]: $\text{Mg}_{17}\text{Ce}_2$ – struktura heksagonalna, sieć typu $\text{Ni}_{17}\text{Th}_2$. Stałe sieciowe: $a = 1,035 \text{ nm}$, $c = 4,026 \text{ nm}$. $\text{Mg}_{41}\text{Ce}_5$ – struktura tetragonalna, sieć $\text{Mg}_{41}\text{Ce}_5$. Stałe sieciowe: $a = 0,1478 \text{ nm}$, $c = 1,0431 \text{ nm}$. Mg_3Ce – struktura regularna, sieć typu BiF_3 . Stała sieciowa: $a = 0,7443$. Mg_2Ce – struktura regularna, sieć typu Cu_2Mg . Stała sieciowa $a = 0,8733$. MgCe – struktura regularna, sieć typu CsCl . Stała sieciowa $a = 0,3908$.



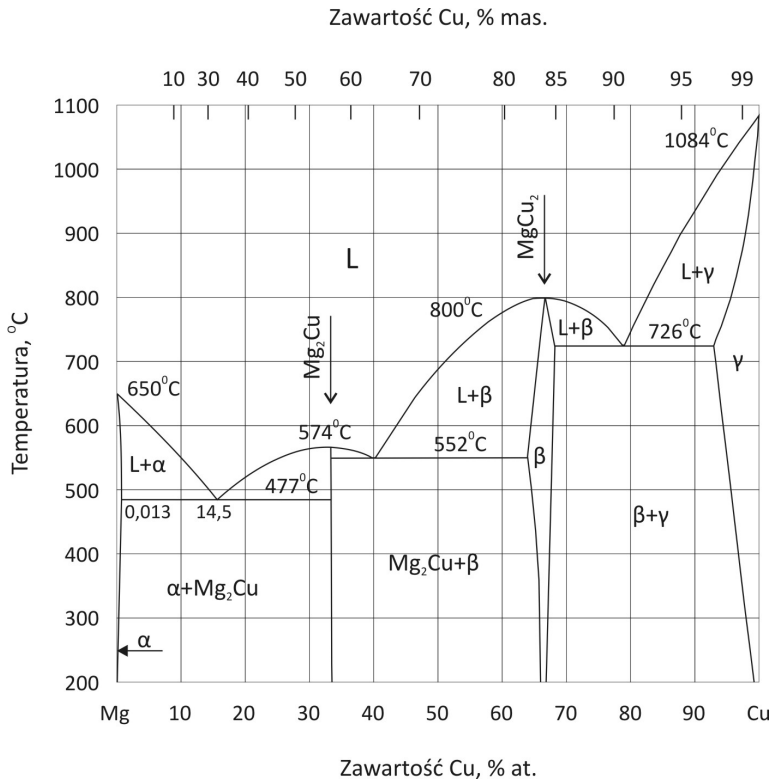
Rys. 38. Wykres równowagi fazowej Mg-Ce [35]



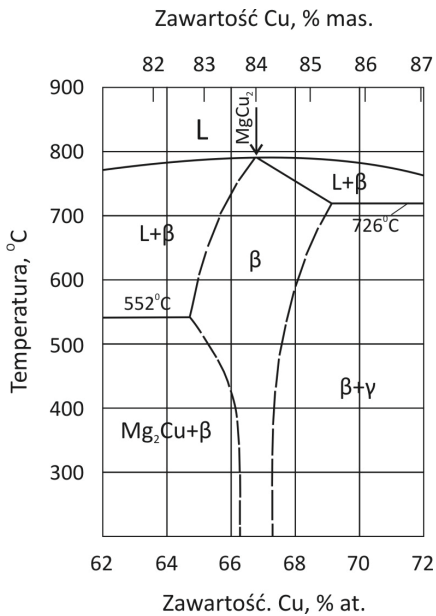
Rys. 39. Fragment wykresu równowagi fazowej Mg-Ce dla zawartości Ce 0-20% at [130]

Układ równowagi fazowej magnez-miedź (Mg-Cu)

Rozpuszczalność miedzi w magnezie w stanie stałym jest niewielka. Według Yue [131] wynosi 0,2% at. Nowsze badania wskazują, że jest o rząd mniejsza i tę wartość uważa się obecnie za rzeczywistą. Roztwór stały miedzi w magnezie (faza α) zawiera w temperaturze 477°C 0,013% at miedzi [132]. Z obniżeniem temperatury rozpuszczalność w stanie stałym miedzi w magnezie maleje. Z fazy ciekłej powstają podczas przemiany kongruentnej fazy międzymetaliczne Mg_2Cu i $MgCu_2$ (rys. 40). Faza Mg_2Cu zachowuje stałą proporcję atomów magnezu i miedzi od temperatury 574°C do temperatury pokojowej. Natomiast skład chemiczny fazy $MgCu_2$ (β) zmienia się w zależności od temperatury (rys. 41). Pozostałe przemiany w układzie równowagi fazowej magnez-miedź są przemianami eutektycznymi. W temperaturze 477°C, 552°C i 726°C tworzą się eutektyki odpowiednio: $\alpha + Mg_2Cu$, $Mg_2Cu + \beta$ oraz $\beta + \gamma$.



Rys. 40. Wykres równowagi fazowej Mg-Cu [35]

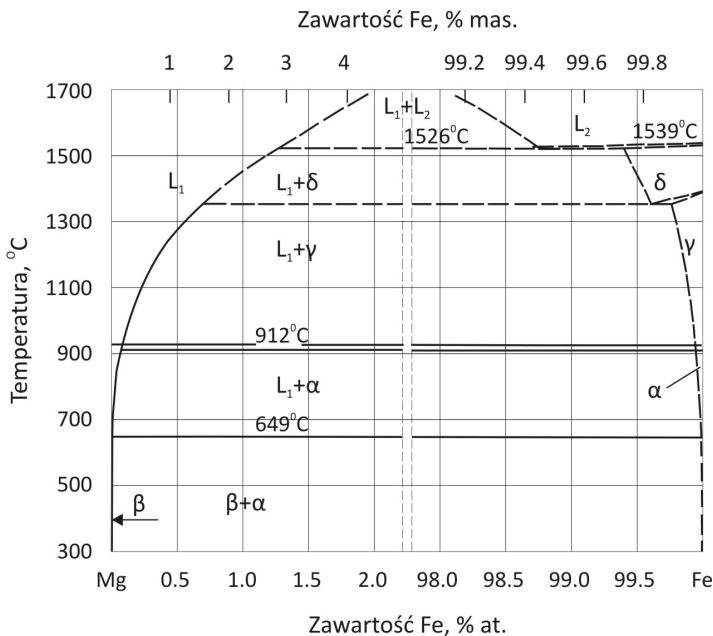


Rys. 41. Fragment wykresu równowagi fazowej Mg-Cu w zakresie 28-38% at Mg [35]

Faza międzymetaliczna Mg_2Cu ma strukturę rombowa. Stałe sieciowe Mg_2Cu : $a = 0,907 \text{ nm}$, $b = 0,5284 \text{ nm}$, $c = 1,825 \text{ nm}$. Faza międzymetaliczna $MgCu_2$ (β) ma strukturę regularną. Komórka elementarna $MgCu_2$ ma stałą sieciową $a = 0,721 \text{ nm}$.

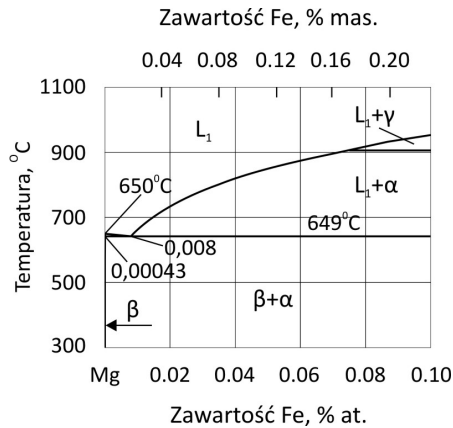
Układ równowagi fazowej magnez-żelazo (Mg-Fe)

Dotychczas nie uzyskano wystarczająco zgodnych wyników dla opracowania pełnego wykresu równowagi fazowej Mg-Fe. W wielu pracach stwierdzono, że w zakresie zawartości składników (odpowiadającej środkowej części układu) występuje obszar ograniczonej rozpuszczalności w stanie ciekłym. Układ równowagi Mg-Fe przedstawiony na rysunku 42 jest układem częściowym, obejmującym stopy bogate w magnez (powyżej 98% at Mg) i stopy bogate w żelazo (powyżej 98% at Fe) [35, 133].



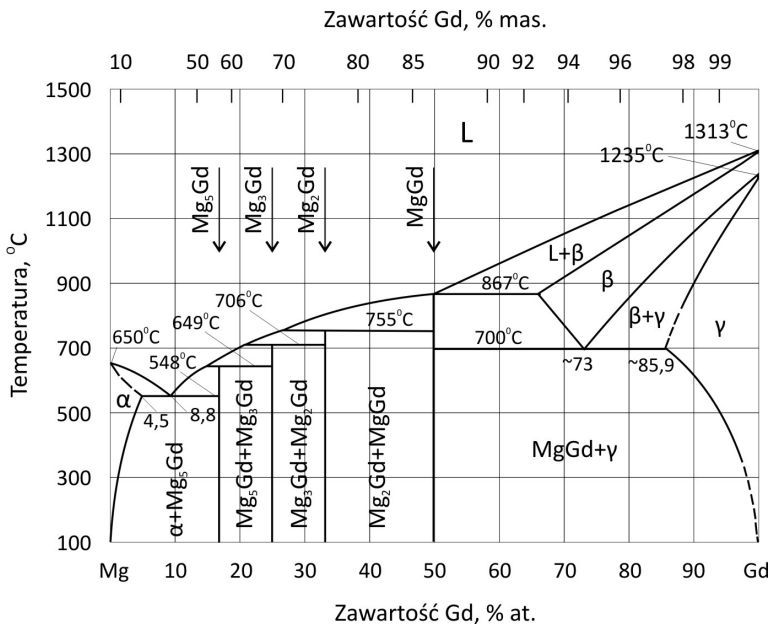
Rys. 42. Wykres równowagi fazowej Mg-Fe dla zawartości żelaza 0-2% at i 98-100% at [35]

Graniczna rozpuszczalność żelaza w magnezie w stanie stałym jest bardzo mała – 0,00043% at w temperaturze 649°C [133]. Przy bardzo małej zawartości żelaza (0,008% at), w temperaturze bliskiej temperatury topnienia magnezu tworzy się eutektyka. Mieszanina eutektyczna składa się z ziarn roztworu stałego żelaza w magnezie (o zawartości żelaza 0,00043% at – faza β) i roztworu stałego magnezu w żelazie α – fazy α (rys. 43).



Rys. 43. Fragment wykresu równowagi fazowej Mg-Fe dla zawartości Fe 0-0,10% at [35]

Układ równowagi fazowej magnez-gadolin (Mg-Gd)



Rys. 44. Wykres równowagi fazowej Mg-Gd [35]

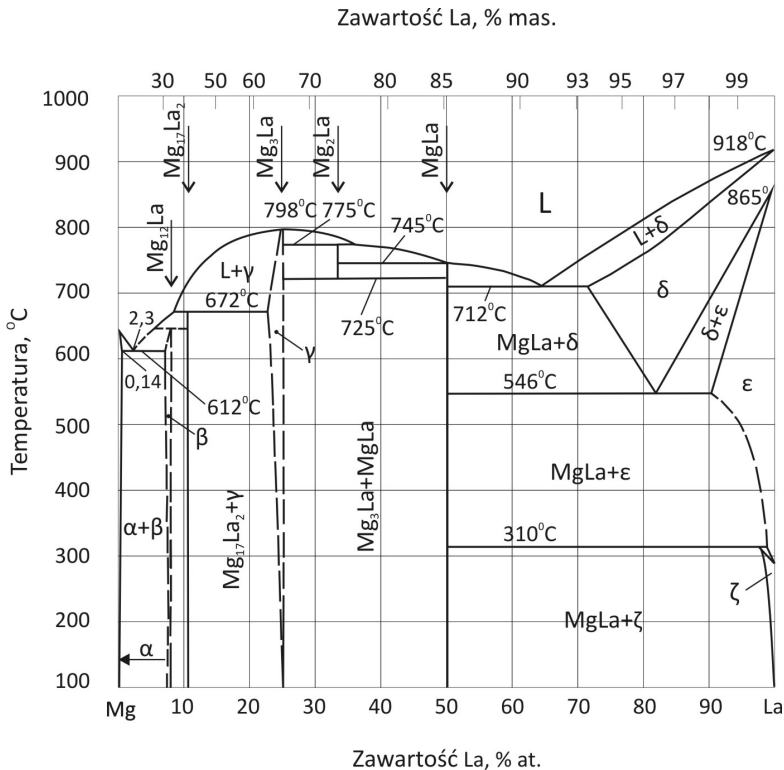
Układ równowagi fazowej magnez-gadolin (rys. 44) charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w stanie stałym gadolinu w magnezie. W temperaturze 548°C w magnezie rozpuszcza się 4,53% at (23,5% mas.) gadolinu. Rozpuszczalność gadolinu w magnezie zmniejsza się znacznie z obniżaniem temperatury. Magnez tworzy z gadolinem cztery fazy międzymetaliczne: Mg₅Gd, Mg₃Gd, Mg₂Gd, MgGd. Fazy te

powstają w wyniku przemiany perytektycznej i zachowują stechiometrię do temperatury pokojowej. Podczas przemiany eutektycznej z fazy ciekłej zawierającej 8,8% at gadolinu powstaje mieszanina ziarn roztworu stałego gadolinu w magnezie (faza α) i fazy międzymetalicznej Mg_5Gd .

Wszystkie fazy międzymetaliczne występujące w układzie równowagi faz Mg-Gd krystalizują w układzie regularnym. Stała sieciowa tych struktur: Mg_5Gd $a = 2,2344$ nm, Mg_3Gd $a = 0,7326$ nm, $MgGd_2$ $a = 0,8576$ nm, $MgGd$ $a = 0,3818$ nm.

Układ równowagi fazowej magnez-lantan (Mg-La)

Magnez tworzy z lantanem pięć faz międzymetalicznych: cztery ($Mg_{12}La$, $Mg_{17}La_2$, Mg_2La i $MgLa$) powstają w wyniku przemiany perytektycznej, natomiast faza Mg_3La krystalizuje kongruentnie bezpośrednio z roztworu ciekłego (rys. 45).



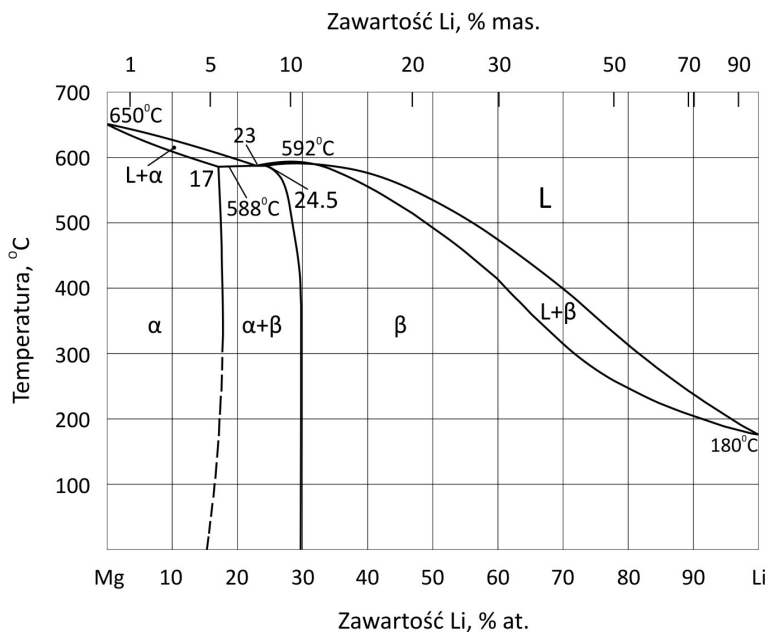
Rys. 45. Wykres równowagi fazowej Mg-La [35]

Faza Mg_3La , oraz faza $Mg_{12}La$ wzbogacają się w magnez podczas obniżania temperatury. Faza Mg_2La jest trwała do temperatury 725°C . Rozpuszczalność graniczna lantanu w magnezie wynosi w temperaturze 612°C 0,14% at [134]. W temperaturze

612°C zachodzi przemiana eutektyczna. Z cieczy o zawartości 2,3% at lantanu tworzy się mieszanina eutektyczna roztworu stałego lantanu w magnezie (faza α) i fazy międzymetalicznej β . Struktura krystalograficzna, typ sieci i stałe sieciowe faz międzymetalicznych występujących w układzie równowagi fazowej magnez-lantan: $Mg_{17}La_2$ – struktura heksagonalna, sieć typu $Ni_{17}Th_2$, stałe sieciowe $a = 1,035$ nm, $c = 1,028$ nm; Mg_3La – struktura regularna, sieć typu BiF_3 , stała sieciowa $a = 0,7478$ nm; Mg_2La – struktura regularna, sieć typu Cu_2Mg , stała sieciowa $a = 0,8774$ nm; $MgLa$ – struktura regularna, sieć typu $CsCl$, stała sieciowa $a = 0,3970$ nm.

Układ równowagi fazowej magnez-lit (Mg-Li)

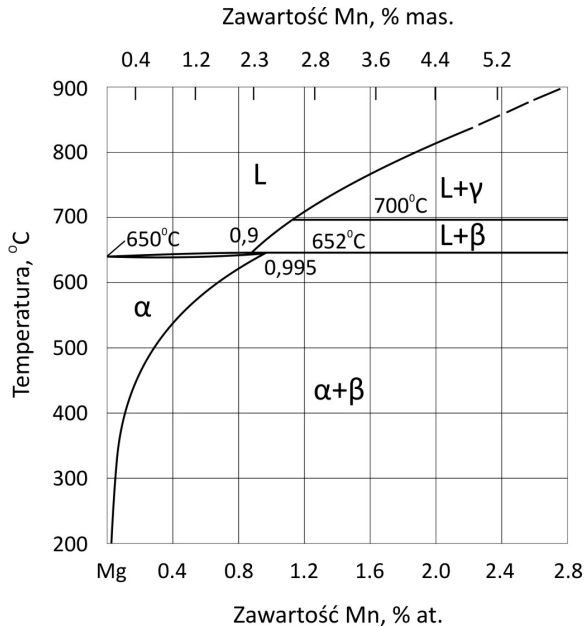
Charakterystyczną cechą układu Mg-Li (rys. 46) jest wysoka rozpuszczalność w stanie stałym litu w magnezie i magnezu w litie oraz brak faz międzymetalicznych. W układzie równowagi występują dwie fazy stałe: roztwór stały litu w magnezie o strukturze heksagonalnej oraz roztwór stały magnezu w litie – struktura regularna o sieci przestrzennie centrowanej. Rozpuszczalność litu w magnezie w stanie stałym jest duża i wynosi 17% at (ok. 5,5% mas.). Struktura eutektyczna występuje w wąskim zakresie stężenia składników (17-24,5% at Li). W temperaturze 588°C z ciekłego stopu zawierającego 23% at litu krystalizuje eutektyka – mieszanina ziarn roztworu stałego litu w magnezie (faza α) oraz magnezu w litie (faza β).



Rys. 46. Wykres równowagi fazowej Mg-Li [35]

Układ równowagi fazowej magnez-mangan (Mg-Mn)

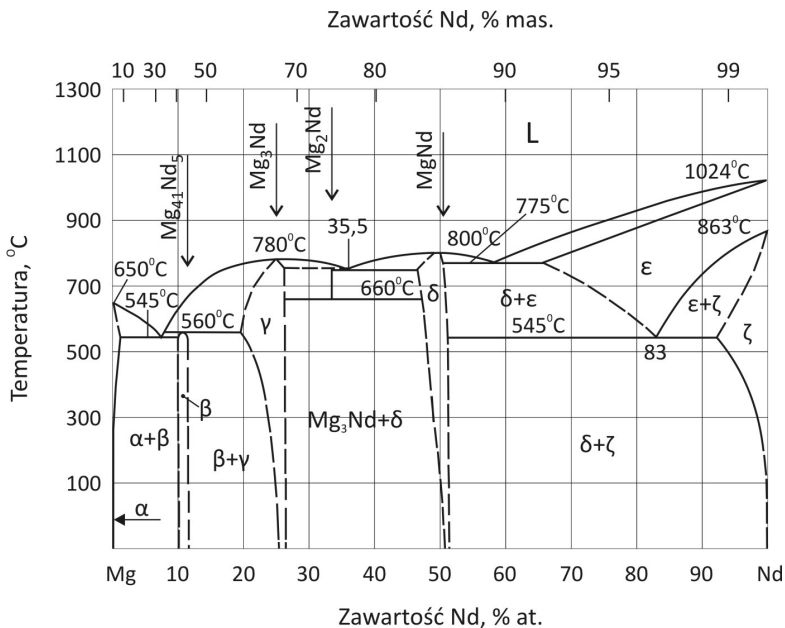
Rozpuszczalność graniczna manganu w magnezie wynosi w temperaturze przemiany perytektycznej (652°C) 0,995% at (rys. 47). Zmniejsza się ona znacznie z obniżaniem temperatury. W temperaturze 300°C roztwór stały manganu w magnezie – faza α zawiera tylko 0,05% at Mg [135].



Rys. 47. Fragment wykresu równowagi fazowej Mg-Mn dla zawartości Mn 0-2,8% at [35]

Układ równowagi fazowej magnez-neodym (Mg-Nd)

Rozpuszczalność w stanie stałym neodymu w magnezie w temperaturze eutektycznej (545°C) wynosi według różnych autorów 0,1-0,5% at i zmniejsza się do ok. 0,01% at w temperaturze 200°C [136]. W temperaturze 545°C krystalizuje eutektyka składająca się z roztworu stałego neodymu w magnezie (rys. 48 – faza α) i fazy międzymetalicznej β ($\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$). Neodym tworzy z magnezem kilka faz międzymetalicznych. Fazy Mg_3Nd i MgNd krystalizują kongruentnie z roztworu ciekłego w temperaturach odpowiednio 780°C i 800°C , natomiast fazy $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ i Mg_2Nd powstają podczas przemiany perytektycznej. Faza Mg_2Nd jest trwała do temperatury 660°C . Skład chemiczny pozostałych faz międzymetalicznych w zależności od temperatury (fazy β , γ , δ).

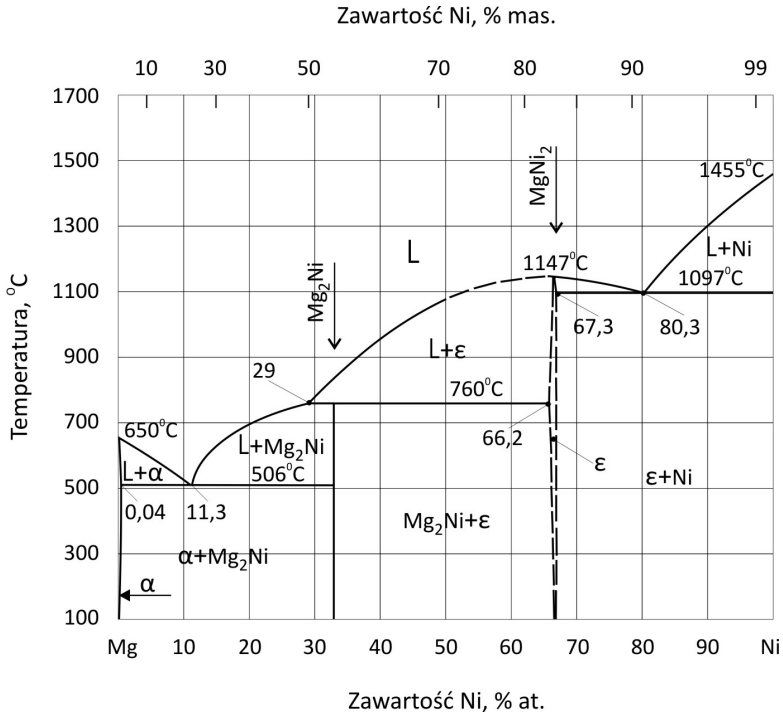


Rys. 48. Wykres równowagi fazowej Mg-Nd [35]

Struktura krystalograficzna, typ sieci i stałe sieciowe faz międzymetalicznych: $Mg_{41}Nd_5$ – struktura tetragonalna, sieć typu $Mg_{41}Ce_5$, stałe sieciowe $a = 1,4741$ nm, $c = 1,0396$ nm; Mg_3Nd – struktura regularna, sieć typu BiF, stała sieciowa $a = 0,7413$ nm; Mg_2Nd – struktura regularna, sieć typu $MgCu_2$, stała sieciowa $a = 0,8671$ nm; $MgNd$ – struktura regularna, sieć typu CsCl, stała sieciowa $a = 0,3869$ nm.

Układ równowagi fazowej magnez-nikiel (Mg-Ni)

Rozpuszczalność niklu w magnezie w stanie stałym jest niewielka. Wynosi 0,04% at w temperaturze 506°C i maleje prawie do zera ze zmniejszaniem temperatury [137]. W układzie równowagi fazowej magnez-nikiel (rys. 49) występują dwie fazy międzymetaliczne Mg_2Ni i $MgNi_2$ (faza ϵ). Krystalizują one w układzie heksagonalnym. Faza Mg_2Ni tworzy się podczas przemiany perytektycznej w temperaturze 760°C , natomiast faza $MgNi_2$ powstaje podczas przemiany kongruentnej w temperaturze 1147°C . Stałe sieciowe fazy Mg_2Ni : $a = 0,5212$ nm, $c = 1,3247$ nm. Stałe sieciowe fazy $MgNi_2$: $a = 0,4833$ nm, $c = 1,5855$ nm. W temperaturze 506°C z cieczy zawierającej 11,3% at niklu tworzy się eutektyka składająca się z ziarn fazy α (roztwór stały niklu w magnezie) i fazy międzymetalicznej Mg_2Ni .



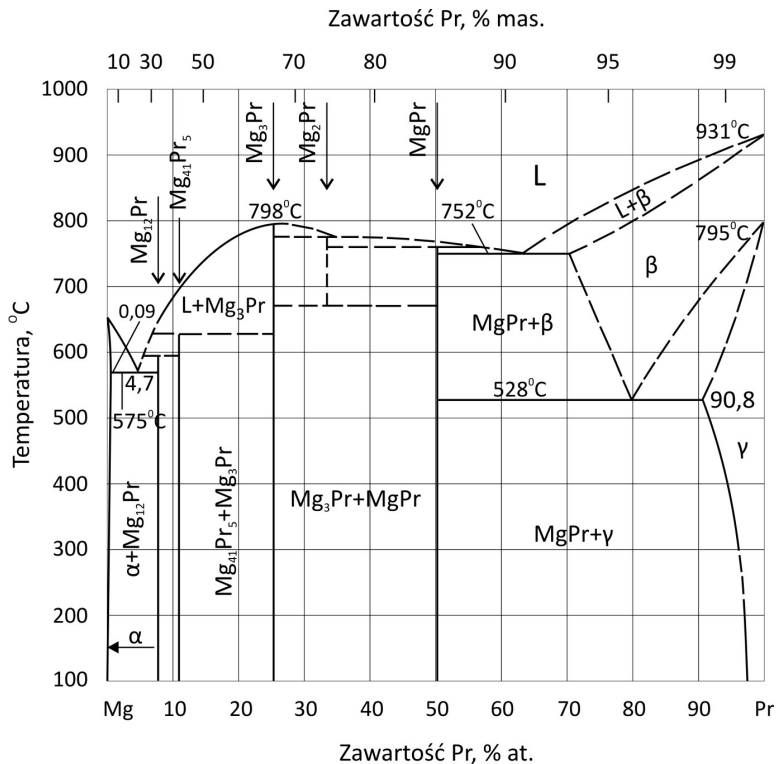
Rys. 49. Wykres równowagi fazowej Mg-Ni [35]

Należy dodać, że przy gwałtownym chłodzeniu stopów o zawartości niklu od 8 do 25% at uzyskać można strukturę amorficzną. Przy podgrzewaniu struktura amorficzna przechodzi w krystaliczną strukturę równowagową tworząc w stadium pośrednim metastabilną fazę międzymetaliczną [35].

Układ równowagi fazowej magnez-prazeodym (Mg-Pr)

Rozpuszczalność w stanie stałym prazeodymu w magnezie wynosi w temperaturze 575°C 0,09% at i maleje z obniżaniem temperatury [138]. Podczas przemiany eutektycznej z cieczy o zawartości 4,7% at prazeodymu powstaje w temperaturze 575°C mieszanina ziarn roztworu stałego prazeodymu w magnezie (faza α) i fazy międzymetalicznej $Mg_{12}Pr$ (rys. 50). Magnez tworzy z prazeodymem pięć faz międzymetalicznych: $Mg_{12}Pr$, $Mg_{41}Pr_5$, Mg_3Pr , Mg_2Pr , i $MgPr$. Tylko Mg_3Pr krystalizuje bezpośrednio z cieczy, pozostałe powstają w wyniku przemiany perytektycznej. Wszystkie te fazy zachowują stechiometrię podczas obniżania temperatury. Charakterystyka struktury krystalicznej, typu sieci oraz parametrów komórki elementarnej faz międzymetalicznych występujących w układzie równowagi fazowej magnez – prazeodym jest następująca: $Mg_{12}Pr$ – struktura tetragonalna, sieć typu

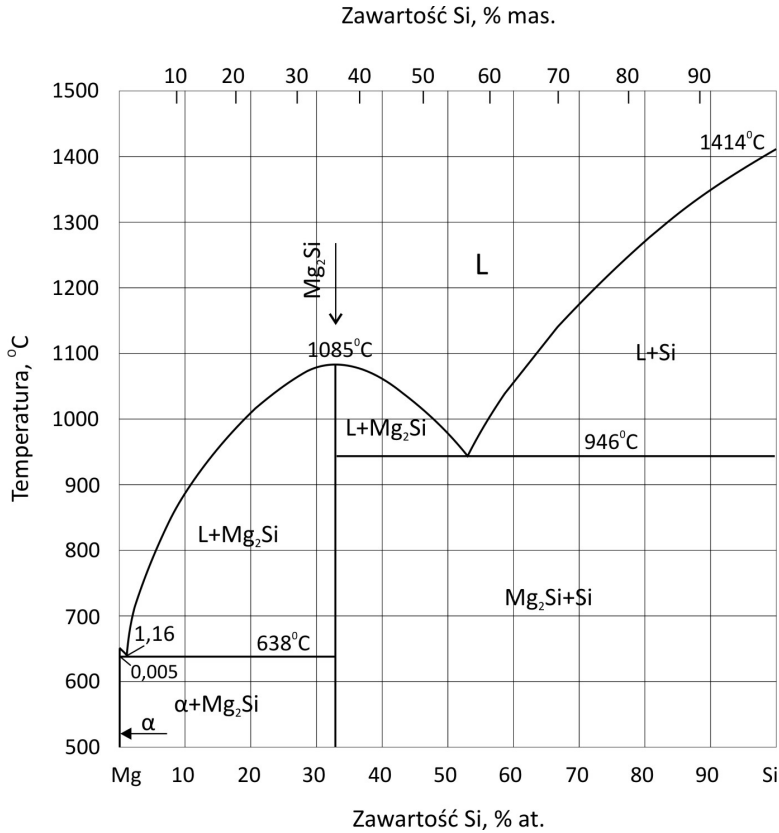
$Mn_{12}Th$ o stałych sieciowych $a = 1,034$ nm, $c = 0,598$ nm; $Mg_{41}Pr_5$ – struktura tetragonalna, sieć typu $Mg_{41}Ce_5$ o stałych sieciowych $a = 1,475$ nm, $c = 1,041$ nm; Mg_3Pr – struktura regularna, sieć typu $BiLi_3$ o stałej sieciowej $a = 0,7415$ nm; Mg_2Pr – struktura regularna, sieć typu Cu_2Mn o stałej sieciowej $a = 0,8688$ nm; $MgPr$ – struktura regularna, sieć typu $CsCl$ o stałej sieciowej $a = 0,3888$ nm.



Rys. 50. Wykres równowagi fazowej Mg-Pr [35]

Układ równowagi fazowej magnez-krzem (Mg-Si)

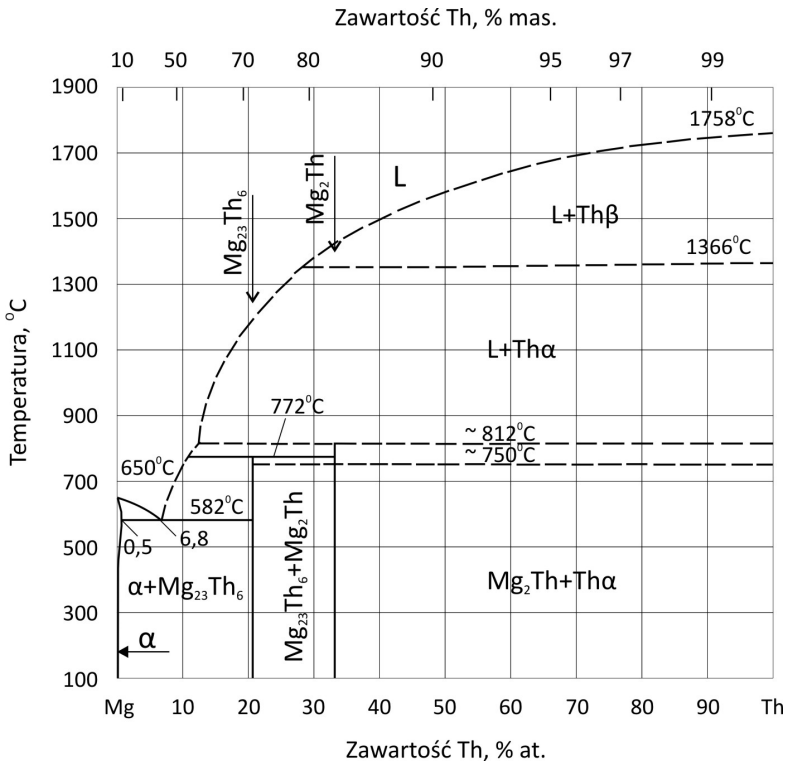
Krzem tworzy z magnezem nieskomplikowany układ równowagi fazowej (rys. 51). Magnez nie rozpuszcza się w stanie stałym w krzemie, a rozpuszczalność krzemu w magnezie jest bliska zeru i według Okamoto [139] wynosi 0,005% at. Z roztworu ciekłego krzemu w magnezie zawierającego ok. 33,3% at Si krystalizuje w temperaturze 1085°C faza międzymetaliczna Mg_2Si . Jest to faza o strukturze regularnej, posiadająca sieć typu CaF_2 o parametrze komórki elementarnej $a = 0,6325$ nm. W temperaturze 638°C z ciekłego stopu zawierającego 1,16% at krzemu tworzy się mieszanina eutektyczna fazy α – roztworu stałego krzemu w magnezie i fazy międzymetalicznej Mg_2Si .



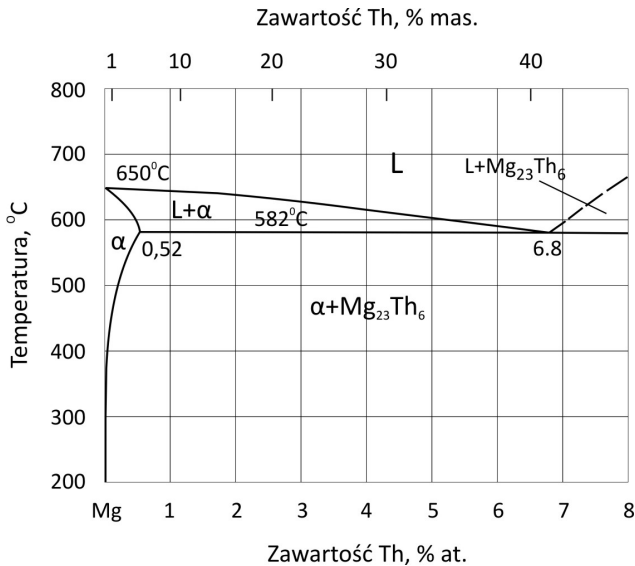
Rys. 51. Wykres równowagi fazowej Mg-Si [35]

Układ równowagi fazowej magnez-tor (Mg-Th)

W układzie równowagi Mg-Th (rys. 52) występują dwie fazy międzymetaliczne $Mg_{23}Th_6$ oraz Mg_2Th . Fazy te powstają podczas reakcji perytektycznej i zachowują stechiometrię podczas obniżania temperatury. Faza Mg_2Th jest polimorficzna. W zakresie temperatury 812-750°C ma strukturę regularną, sieć typu $MgCu_2$ o stałej sieciowej $a = 0,8570$ nm. Poniżej 750°C jest heksagonalna, ma sieć typu $MgNi_2$ o parametrach komórki elementarnej $a = 0,6086$ nm, $c = 1,964$ nm. Tor rozpuszcza się w stanie stałym w magnezie. Maksymalna rozpuszczalność toru wynosi 0,52% at i obniża się znacznie ze zmniejszaniem temperatury (rys. 53). Eutektyka tworząca się w temperaturze 582°C w stopach bogatych w magnez składa się z mieszaniny kryształów roztworu stałego toru w magnezie (faza α) i fazy międzymetalicznej $Mg_{23}Th_6$.



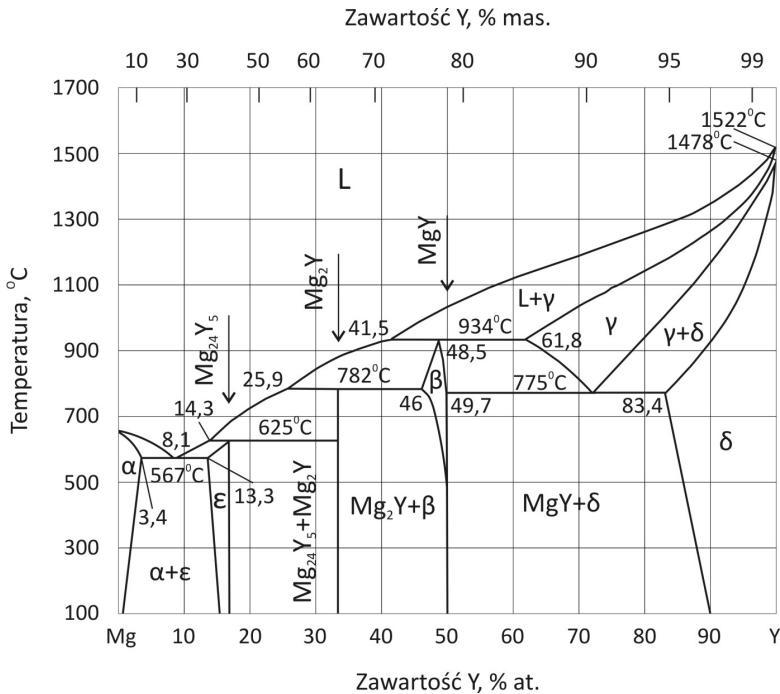
Rys. 52. Wykres równowagi fazowej Mg-Th [35]



Rys. 53. Fragment wykresu równowagi fazowej Mg-Th dla zawartości Th 0-8% at [35]

Układ równowagi fazowej magnez-itr (Mg-Y)

Itr rozpuszcza się w stanie stałym w magnezie. Graniczna rozpuszczalność itru w temp. 567°C wynosi 3,4% at. Zmniejsza się ona stopniowo z obniżaniem temperatury (rys. 54). Ciekły stop zawierający 8,1% at Y [140] krystalizuje w temperaturze 567°C tworząc mieszaninę eutektyczną składającą się z ziarn roztworu stałego itru w magnezie (faza α) i fazy międzymetalicznej ϵ . W układzie równowagi fazowej Mg-Y istnieją trzy fazy międzymetaliczne: MgY (β), Mg_2Y i $Mg_{24}Y_5$ (ϵ), które powstają podczas reakcji perytektycznej w temperaturach odpowiednio 934°C, 782°C i 625°C. Z tych trzech faz jedynie Mg_2Y zachowuje stechiometrię w całym zakresie temperatury istnienia. Faza międzymetaliczna ϵ krystalizuje w układzie regularnym o sieci typu Mn- α , stała sieciowa $a = 1,1278$ nm. Faza Mg_2Y ma strukturę heksagonalną, typ sieci $MgZn_2$ o stałych sieciowych $a = 0,6037$ nm, $c = 0,9752$ nm. Faza MgY krystalizuje w układzie regularnym o sieci typu CsCl, której parametr $a = 0,3810$ nm.

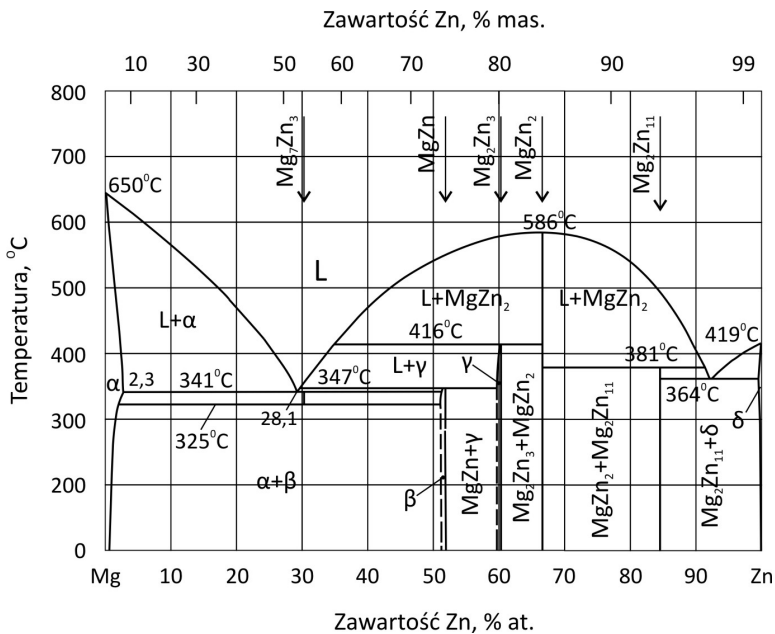


Rys. 54. Wykres równowagi fazowej Mg-Y [35]

Układ równowagi fazowej magnez-cynk (Mg-Zn)

Cynk rozpuszcza się w magnezie tworząc roztwór stały graniczny α , zawierający 2,3% at cynku w temperaturze 341°C [141]. Rozpuszczalność cynku w magnezie

zmniejsza się z obniżeniem temperatury. Roztwór ciekły zawierający 28,1% at magnezu ulega w temperaturze 341°C przemianie eutektycznej (rys. 55). Eutektyka składa się z ziarn roztworu stałego cynku w magnezie (faza α) i fazy międzymetalicznej MgZn (faza β). W układzie równowagi fazowej występuje pięć faz międzymetalicznych. W temperaturze 586°C podczas przemiany kongruentnej tworzy się faza MgZn₂. Fazy międzymetaliczne: MgZn (β), Mg₂Zn₃ (γ) i Mg₂Zn₁₁ powstają podczas przemiany perytektycznej w temperaturach odpowiednio 347°C, 416°C i 381°C. Faza międzymetaliczna Mg₂Zn₃ jest termicznie nietrwała. Tworzy się podczas przemiany perytektoidalnej i w temperaturze 325°C, podczas przemiany eutektoidalnej ulega rozpadowi na mieszaninę fazy α i fazy β . Faza międzymetaliczna Mg₂Zn₃ krystalizuje w układzie trójskośnym. Komórka elementarna tej fazy posiada parametry: $a = 1,724$ nm, $b = 1,445$ nm, $c = 0,520$ nm, $\alpha = 96^\circ$, $\beta = 89^\circ$, $\gamma = 138^\circ$. Faza międzymetaliczna MgZn₂ ma strukturę heksagonalną o stałych sieciowych $a = 0,5212$ nm i $c = 0,8567$ nm. Bogata w cynk faza międzymetaliczna Mg₂Zn₁₁ krystalizuje w układzie regularnym o stałej sieciowej $a = 0,8552$ nm.

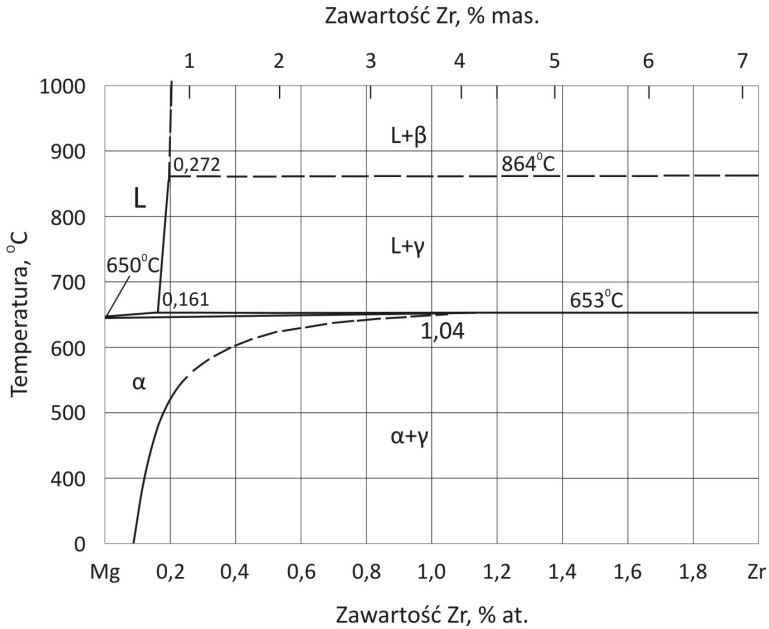


Rys. 55. Wykres równowagi fazowej Mg-Zn [35]

Układ równowagi fazowej magnez-cyrkon (Mg-Zr)

Cyrkon ma dwie odmiany alotropowe. W temperaturze 864°C następuje przemiana niskotemperaturowego Zr_α o strukturze heksagonalnej i sieci zwartej w od-

mianę wysokotemperaturową Zr_{β} o strukturze regularnej i sieci przestrzennie centrowanej. W stopach magnezu z cyrkonem, w temperaturze 653°C zachodzi przemiana perytektyczna (rys. 56). Ciekły stop o zawartości $0,161\%$ at cyrkonu reaguje z kryształami Zr_{α} (faza oznaczona na rysunku 56 symbolem γ) tworząc roztwór stały cyrkonu w magnezie – fazę α o zawartości cyrkonu $1,04\%$ at. Podczas obniżania temperatury rozpuszczalność w stanie stałym cyrkonu w magnezie maleje.



Rys. 56. Fragment wykresu równowagi fazowej Mg-Zr dla zawartości Zr 0-2% at [35]

8 Przemiany fazowe w stopach magnezu umacnianych wydzieleniowo

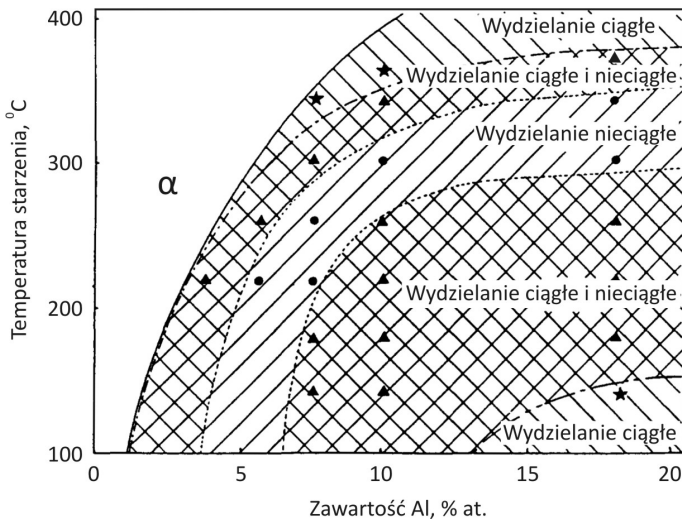
Pierwiastki stopowe, na przykład aluminium, cynk, srebro, wapń, metale ziem rzadkich rozpuszczają się w magnezie tworząc roztwory stałe o ograniczonej rozpuszczalności. Obniżanie temperatury prowadzi do zmniejszania ich rozpuszczalności granicznej oraz wydzielania się faz międzymetalicznych z roztworu stałego. Stopy z udziałem tych pierwiastków posiadają więc podstawowe cechy warunkujące ich umacnianie wydzieleniowe. Przesycanie stopów Mg-Al-Zn i Mg-Zn-Cu prowadzone jest z temperatury 385-400°C, znacznie niższej od temperatury przesycaenia stopów aluminium. Natomiast stopy magnezu zawierające cyrkon przesyca się z temperatur 480-525°C. Przesycanie stopów magnezu poprzedzone jest długotrwałym wygrzewaniem w czasie od kilku do kilkudziesięciu godzin celem wprowadzenia składników fazowych do roztworu stałego. Czas starzenia sztucznego jest także duży. Temperatura starzenia zależy od gatunku stopu magnezu poddawanego obróbce cieplnej. Efekty umocnienia wydzieleniowego stopów magnezu są mniejsze niż osiągnane w stopach aluminium.

8.1. Stopy Mg-Al i Mg-Al-Zn

Stopy dwuskładnikowe Mg-Al i trójskładnikowe Mg-Al-Zn mają zwykle zawartość aluminium 8-9%, cynku 0,5-1% i manganu ok. 0,3%. W stopach do przeróbki plastycznej ilość aluminium jest zmniejszona nawet do 2%. Maksymalna rozpuszczalność aluminium w magnezie w temperaturze 437°C wynosi 12,6% mas. i zmniejsza się z obniżaniem temperatury. Wprowadzenie cynku zmniejsza rozpuszczalność aluminium w magnezie [142]. Podczas powolnego chłodzenia roztworu stałego aluminium w magnezie wydziela się faza międzymetaliczna $Mg_{17}Al_{12}$ (rys. 35). Także w stopach trójskładnikowych Mg-Al-Zn wydziela się faza $Mg_{17}Al_{12}$ dla proporcji zawartości aluminium i cynku > od 3 : 1.

Podczas starzenia przesyconego stopu Mg-Al cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ wydzielają się jako niekoherentne z osnową. W odróżnieniu od umacnianych wydzieleniowo stopów aluminium w stopach Mg-Al i Mg-Al-Zn nie tworzą się w początkowym stadium starzenia strefy GP koherentne z osnową [4, 143, 144]. Wydzielenia fazy $Mg_{17}Al_{12}$ powstają zarówno jako wydzielenia nieciągłe i jako wydzielenia ciągłe [143-147]. W procesie wydzielania nieciągłego rozpad roztworu stałego prowadzi do utworzenia struktury komórkowej o charakterystycznej budowie warstwowej. Wydzielenia – płytki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ są naprzemiennie ułożone między warstwami roztworu stałego

aluminium w magnezie o składzie chemicznym zbliżonym do równowagowego. Przemiana rozpoczyna się na granicach ziarn przesyconego roztworu stałego. Dalszy wzrost kolonii płytek w głąb ziarn zachodzi wskutek dyfuzji atomów aluminium na froncie przemiany [148-150]. W pewnych warunkach starzenia przebiega tylko proces wydzielania nieciągłego [151]. Na proces wydzielania fazy $Mg_{17}Al_{12}$ wpływają zawartość aluminium w przesyconym roztworze stałym oraz temperatura starzenia stopu Al-Mg (rys. 57) [146]. Podczas starzenia w niskiej oraz w wysokiej temperaturze występuje tendencja do wydzielania ciągłego, natomiast dla średnich wartości temperatury starzenia występuje tendencja do wydzielania nieciągłego.



Rys. 57. Wpływ zawartości aluminium w przesyconym roztworze stałym i temperatury starzenia na proces wydzielania w stopie Mg-Al [146]

Jeśli proces starzenia rozpoczyna się od wydzielania nieciągłego, to wydzielanie ciągłe przebiega w obszarach, w których nie utworzyła się jeszcze struktura komórkowa. Wydzielenia fazy $Mg_{17}Al_{12}$ rosnące w sposób ciągły, pod względem kształtu i orientacji krystalicznej dzieli się na trzy grupy:

1. Wydzielenia w postaci cienkich płytek w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny (0001)_o osnowy (roztworu stałego aluminium w magnezie). Orientację krystalograficzną między osnową (o) i wydzieleniami (w) opisuje zależność: $(0001)_o || (110)_w$ oraz $[1\bar{2}10]_o || [1\bar{1}1]_w$ [143, 152, 153]. Wydzielenia te w stadium zarodkowania i początkowego wzrostu mają kształt rombu. Płytki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ w trakcie starzenia zwiększają swoje podstawowe rozmiary, tj. długość i szerokość o rząd wielkości, i stopniowo przyjmują postać listew [153].

Cząstki o takim kształcie dominują ilościowo nad innymi wydzieleniami tworzącymi się w stopie podczas wydzielenia ciągłego.

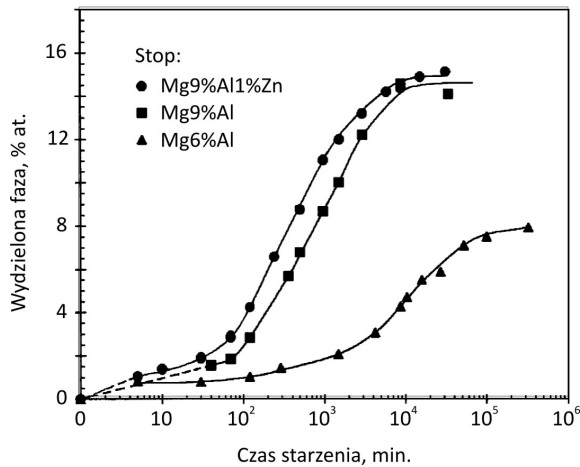
2. Wydzielenia, których kierunek wzrostu jest prostopadły do płaszczyzny (0001) osnowy, o orientacji krystalograficznej względem osnowy opisanej zależnością $(0001)_o \parallel (1\bar{1}1)_w$ i $[10\bar{1}0]_o \parallel [110]_w$ [152, 153].
3. Wydzielenia, których kierunek wzrostu nie jest ani równoległy, ani prostopadły do płaszczyzny (0001) osnowy. Orientację krystalograficzną tych wydzieleni względem osnowy opisuje zależność $(0001)_o \parallel (1\bar{1}5)_w$ oraz $[10\bar{1}0]_o \parallel [110]_w$ [152-154]. Wydzielenia tej grupy oraz wydzielenia prostopadłe do płaszczyzny (0001) (grupy drugiej) początkowo przyjmują kształt pręcików, w miarę wzrostu ich kształt jest coraz mniej regularny [153].

Wydzielenia nieciągłe, tworzące strukturę komórkową, oraz wydzielenia ciągłe fazy $Mg_{17}Al_{12}$ (rys. 58) są składnikami fazowymi mikrostruktury, wpływającymi na efekt umocnienia stopów Mg-Al-Zn podczas starzenia.



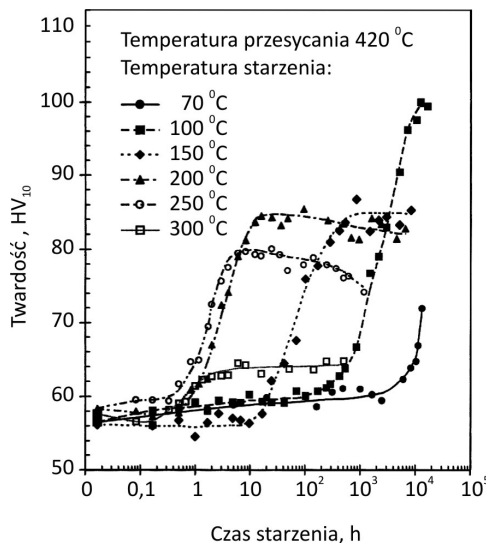
Rys. 58. Mikrostruktura stopu $MgAl_9Zn_1$ po starzeniu w temperaturze $200^\circ C$ w czasie 4 h. Widoczna struktura komórkowa – wydzielenie nieciągłe, oraz wydzielenia ciągłe [144]

Zawartość aluminium w stopach Mg-Al i Mg-Al-Zn ma wpływ nie tylko na ilość cząstek wydzielających się podczas starzenia, ale i na kinetykę procesu wydzielenia (rys. 59). Krzywe, opisujące proces wydzielenia ciągłego, są typowe dla procesu kontrolowanego przez dyfuzję. Zarodkowanie wydzieleni jest procesem homogenicznym, cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ zarodkują bezpośrednio z przesyconego roztworu stałego [144]. Stwierdzono ponadto, że atomy cynku podczas starzenia dyfundują do wydzieleni fazy $Mg_{17}Al_{12}$ i wbudowują się w jej sieć krystaliczną zastępując atomy aluminium.



Rys. 59. Wyrażona w % at ilość wydzieleń fazy $Mg_{17}Al_{12}$ w stopach $MgAl_6$, $MgAl_9$ i $MgAl_9Zn_1$ w zależności od czasu starzenia w temperaturze 200°C [144]

Podobny przebieg mają krzywe zmiany twardości stopów Mg-Al-Zn w funkcji czasu starzenia. Twardość maksymalna w dużym stopniu zależy od temperatury starzenia. Krzywe starzenia w podwyższonej temperaturze charakteryzują się okresem inkubacji zarodkowania w początkowym okresie starzenia. Zwiększanie czasu starzenia prowadzi do stałego wzrostu twardości aż do osiągnięcia wartości maksymalnej (rys. 60).



Rys. 60. Twardość stopu $MgAl_9Zn_1$ w zależności od czasu i temperatury starzenia [153]

Stop MgAl9Zn1 najwyższą twardość uzyskuje po starzeniu w temperaturze 100°C – jest ona o ok. 80% wyższa od twardości tego stopu po przesyleniu [153]. Efekt przyrostu twardości MgAl9Zn1 jest w tym przypadku nieco mniejszy w porównaniu do uzyskiwanego po starzeniu umacnianych wydzieleniowo stopów aluminium, na przykład stopu Al-Cu. Czas starzenia w temperaturze 100°C stopu magnezu MgAl9Zn1 celem uzyskania maksymalnej twardości jest jednak bardzo duży i wynosi ponad rok. Podwyższenie temperatury do 150°C wyraźnie przyspiesza proces starzenia (rys. 60). Jednocześnie znacznie zmniejsza się wartość maksymalnej twardości stopu. Podobną jak dla temperatury 150°C twardość stop MgAl9Zn1 osiąga podczas starzenia w temperaturze 200°C już w czasie kilkunastu godzin. Ponadto, twardość stopu utrzymuje się na uzyskanym poziomie podczas jego dalszego wygrzewania w tej temperaturze, praktycznie nie występuje zjawisko przestarzenia. Starzenie w temperaturze 300°C powoduje niewielki przyrost twardości stopu MgAl9Zn1 – efekt umocnienia jest znikomy.

Podobne krzywe umocnienia dla starzonego stopu MgAl9Zn1 uzyskał Bettles [145]. Przyrost twardości podczas starzenia w temperaturze 100, 150 i 200°C wynosi odpowiednio ok. 42, ok. 30 i ok. 27 HV. Ogólnie, efekt umocnienia wydzieleniowego stopu MgAl9Zn1 dla czasu starzenia akceptowanego w technologii obróbki cieplnej nie jest duży. Przyczyny umiarkowanego przyrostu twardości stopów magnezu z aluminium są następujące. Efekt umocnienia stopów Mg-Al zależy przede wszystkim od wydzielenia ciągłego [144]. Istnieje korelacja między zmniejszaniem się twardości stopu (przestarzeniem) i pojawieniem się struktury komórkowej w jego mikrostrukturze [155]. Wydzielanie nieciągłe, prowadzące do tworzenia cząstek fazy $Mg_{17}Al_{12}$ o dużych rozmiarach, zmniejsza potencjalne możliwości umacniania się tych stopów na drodze tworzenia znacznie drobniejszych wydzieleni ciągłych. Inną przyczyną słabszego, niż w stopach aluminium, efektu umocnienia stopów magnezu z aluminium jest orientacja krystaliczna wydzieleni listwowych, które stanowią większość wydzieleni ciągłych. Cząstki wydzieleni listwowych stanowią efektywne przeszkody dla przemieszczających się dyslokacji, jeżeli są one tak zorientowane, że przecinają płaszczyznę poślizgu. Na przykład podczas starzenia stopów aluminium wydzielenia w postaci dysków powstają na płaszczyznach położonych pod kątem do płaszczyzn poślizgu $\{111\}$. Natomiast płaszczyzna habitus wydzieleni listwowych, tworzących się w stopach Mg-Al, jest równoległa do płaszczyzny (0001) roztworu stałego stanowiącego osnowę stopu – podstawowej płaszczyzny poślizgu. Względnie mała objętość listwowych wydzieleni ciągłych ma położenie prostopadłe lub jest nachylona pod kątem do płaszczyzny (0001). Przyczyną małego efektu umocnienia stopów Mg-Al podczas starzenia jest także mała, w porównaniu ze stopami aluminium, dyspersja wydzieleni cząstek. Jak wynika z obserwacji mikroskopowych [153], cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ mają małe rozmiary (długość 0,015 μm , szerokość 0,005 μm) tylko w początkowym

stadium procesu wydzielenia w temperaturze 70 i 100°C. Rozmiary tych cząstek zwiększają się znacznie w wyższej temperaturze starzenia. Liczba wydzieleni w stopie MgAl9Zn1 zmniejsza się od $1,0 \cdot 10^{12}/\text{mm}^3$ dla temperatury starzenia 70°C do $1,5 \cdot 10^9/\text{mm}^3$ dla temperatury starzenia 300°C. Nawet po starzeniu w temperaturze 100°C liczba ciągłych wydzieleni fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ jest o rząd wielkości mniejsza niż w stopie Al-Li-Cu po starzeniu dla uzyskania maksymalnego umocnienia [153].

Opracowano [156] nowy proces obróbki cieplnej stopu MgAl9Zn1, różniący się od klasycznego umacniania wydzieleniowego. Jego podstawą jest częściowe rozpuszczenie cząstek fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Wygrzewanie stopu ma na celu zmianę morfologii wydzieleni cząstek fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ poprzez częściowe ich rozpuszczanie z jednoczesnym wprowadzeniem części aluminium do roztworu stałego. Podstawowym celem nie jest uzyskanie dużego efektu umocnienia stopu, lecz usunięcie (osłabienie) siatki złożonej z cząstek kruchej fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Stąd wygrzewanie stopu Mg-Al prowadzi się w niższej temperaturze – 370°C zbliżonej do linii solvus. Mniejszy jest również czas wygrzewania – do dwóch godzin. Stosowana prędkość chłodzenia wygrzanego stopu nie dopuszcza do ukształtowania się początkowej mikrostruktury. W mikrostrukturze pozostaje pewna zawartość nierozpuszczonych cząstek fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ oraz nierównowagowy roztwór stały o większej zawartości aluminium. W efekcie uzyskuje się wytrzymałość na rozciąganie mniejszą w porównaniu do klasycznego umacniania wydzieleniowego. Natomiast właściwości plastyczne są lepsze niż stopu starzonego lub nieobrabianego cieplnie [156].

8.2. Stopy Mg-Zn

Procesy wydzielenia w przesyconym roztworze stałym cynku w magnezie rozpoczynają się tworzeniem w temperaturze 70-80°C stref GP w płaszczyźnie (0001) [4, 157]. W wyższej temperaturze wydzielają się cząstki faz koherentnych z osnową. W zależności od ich morfologii określone są jako faza β_1' i faza β_2' . Wydzielenia β_1' mają kształt pręcików o różnej średnicy, a ich kierunek wzrostu jest równoległy do [0001] osnowy [158-162]. Średnia średnica wydzieleni fazy β_1' w stopie MgZn9 po starzeniu w temperaturze 200°C w ciągu 20 h wynosi ok. 20 nm, natomiast ich gęstość ok. $140 \mu\text{m}^{-2}$ [159]. Morfologia tych faz nie została jeszcze ostatecznie ustalona. Stwierdzono w wielu pracach [4, 159, 162, 163], że wydzielenia fazy β_1' mają strukturę heksagonalną ($a = 0,520 \text{ nm}$ oraz $c = 0,857 \text{ nm}$), właściwą dla fazy Lavesa MgZn_2 . Między osnową (o) i wydzieleniami fazy β_1' występuje zależność krystalograficzna: $(0001)_o \parallel (11\bar{2}0)_{\beta_1'}$ oraz $[11\bar{2}0]_o \parallel [0001]_{\beta_1'}$ [159]. Niektóre prace [161, 164] wskazują, że faza β_1' ma strukturę jednoskośną – sieć centrowana na podstawie, o parametrach $a = 2,596 \text{ nm}$, $b = 1,428 \text{ nm}$, $c = 0,524 \text{ nm}$, $\gamma = 102,5^\circ$ [161], co odpowiada fazie Mg_4Zn_7 .

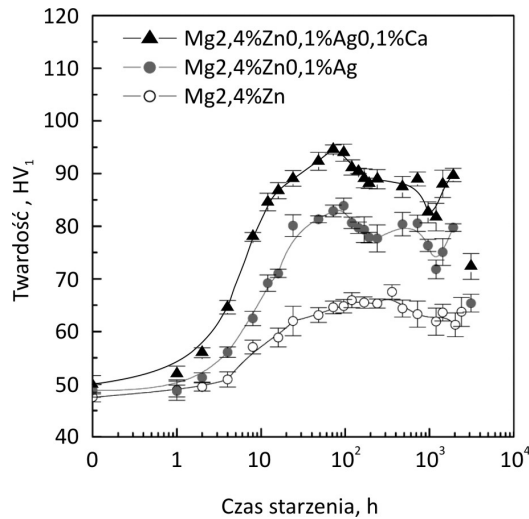
Faza β_2' wydzieliła się z roztworu stałego cynku w magnezie w postaci dysków o różnej średnicy. Płaskie powierzchnie dysków, koherentne z osnową, leżą

w płaszczyźnie (0001). Na przykład średnia średnica cząstek fazy β_2' w stopie MgZn9 wynosi ok. 80 nm po starzeniu w temperaturze 200°C [159]. Faza β_2' ma strukturę heksagonalną o stałych sieciowych odpowiadających fazie MgZn₂. Pomiedzy wydzieleniami fazy β_2' i osnową stopu występują zależności krystalograficzne: $(0001)_o \parallel (0001)_{\beta_2'}$ oraz $[10\bar{1}0]_o \parallel [11\bar{2}0]_{\beta_2'}$ [159, 161]. Utrata koherencji z osnową fazy β_2' występuje wraz z pojawieniem się fazy Mg₂Zn₃ [4].

Efekt umocnienia stopów Mg-Zn podczas starzenia zależy od objętości względnej i rozmieszczenia wydzielonych cząstek fazy β_1' . Dyslokacje przemieszczające się na płaszczyźnie (0001) są blokowane na wydzieleniach tej fazy [159]. Przestarczenie stopu prowadzi do intensywnego wydzielania i wzrostu w płaszczyźnie (0001) cząstek fazy β_2' w postaci dysków. Kierunek wzrostu tych wydzieleni leży w płaszczyźnie poślizgu (wydzielenia fazy β_2' nie przecinają płaszczyzny (0001) jak pręciki fazy β_1'), więc mogą być łatwo (przy niezbyt wysokich naprężeniach) omijane przez dyslokacje przemieszczające się w płaszczyźnie (0001). W efekcie, udział tych wydzieleni w umocnienie stopu jest mały [159].

Wzrost twardości przesyconych stopów Mg-Zn podczas starzenia zależy od zawartości cynku w stopie oraz od temperatury starzenia. Zwykle wynosi od kilkunastu do ok. 20-30% [159, 160, 162]. Stwierdzono korzystny wpływ mikrodotyków: wapnia, srebra i metali ziem rzadkich na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne starzonych stopów magnezu z cynkiem. Stopy Mg-Zn o zawartości metali ziem rzadkich ok. 1,5% mają wyższą twardość po starzeniu i większą stabilność cieplną wydzieleni fazy β_1' . Zachowują w dłuższym czasie dużą dyspersję wydzieleni β_1' – proces ich wzrostu opóźnia się, nawet jeżeli czas starzenia w temperaturze 200°C wynosi 100 h [159]. Stop ulega przestarzeniu wówczas gdy wydzielenia β_1' rozpuszczają się, a Zn przechodzi do rosnących wydzieleni fazy β_2' . Efekt umocnienia zależy więc wciąż od zawartości w stopie cząstek fazy MgZn₂. Wprowadzenie do stopu MgZn₄ wapnia – 0,35% wyraźnie zwiększa efekt umocnienia przez zwiększenie dyspersji cząstek wydzielonych faz. Wzrasta jednocześnie odporność stopu na pełzanie w temperaturze 150°C w porównaniu ze stopem MgZn₄ bez dodatku wapnia [160]. Wprowadzenie wapnia i srebra do stopu MgZn_{2,4} o zawartości 0,1% każdego z tych pierwiastków umożliwia uzyskanie podczas starzenia wyższej twardości w porównaniu ze stopem MgZn_{2,4} nie zawierającym tych dodatków [162] (rys. 61).

Stwierdzono, że mikrodotyki Ag i Zn nie zmieniają struktury fazy umacniającej stop MgZn_{2,4} – fazy MgZn₂, natomiast umożliwiają uzyskanie większej dyspersji cząstek fazy β_1' wydzielającej się z roztworu stałego. Również dodatek cyrkonu (0,16% at) do stopu MgZn_{2,4}Ag_{0,1}Ca_{0,1} nie wpływa na proces wydzielania podczas starzenia. Cyrkon powoduje rozdrobnienie ziarna osnowy, co jednocześnie zwiększa twardość stopu do około 100 HV [165].



Rys. 61. Wpływ zawartości srebra i wapnia w stopie $MgZn_{2,4}$ na twardość podczas starzenia w temperaturze $160^{\circ}C$ [162]

8.3. Stopy Mg-metale ziem rzadkich (Mg-RE)

Wyróżnia się kilka stadiów procesu wydzielenia z przesyconego roztworu stałego metali ziem rzadkich w magnezie. Zwykle w początkowym okresie tworzą się strefy GP. Następnie, co jest wspólną cechą stopów Mg-RE, powstają nierównowagowe, koherentne lub częściowo koherentne z osnową fazy β'' i β' . W niektórych stopach występuje sekwencja wydzielenia nierównowagowych faz $\beta'' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'$. Proces starzenia każdego stopu Mg-RE kończy się utworzeniem niekoherentnej z osnową fazy równowagowej β . Skład chemiczny, stechiometria oraz kształt wydzielających się cząstek tych faz jest cechą charakterystyczną danego gatunku stopu, zależną przede wszystkim od rodzaju i zawartości dodatków stopowych. Rozpad przesyconego roztworu stałego α , według Lorimera [166], przebiega w stopach dwu- lub wieloskładnikowych, według sekwencji:

- Stopy typu Mg-Y (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)
 α (struktura heksagonalna) $\rightarrow \beta''$ (struktura rombową, sieć centrowana w podstawie) $\rightarrow \beta'$ (struktura rombową, sieć centrowana w podstawie) $\rightarrow \beta$ ($Mg_{24}Y_5$ struktura regularna, sieć przestrzennie centrowana)
- Stopy typu Mg-Gd (Gd, stop Mg-Y-Nd-Zr)
 α (struktura heksagonalna) $\rightarrow \beta''$ (DO_{19}) $\rightarrow \beta'$ (struktura rombową, sieć centrowana w podstawie) $\rightarrow \beta$ (Mg_5Gd struktura regularna, sieć ściennie centrowana)
- Stopy typu Mg-Nd (Nd, Ce)
 α (struktura heksagonalna) \rightarrow strefy GP $\rightarrow \beta''$ (DO_{19}) $\rightarrow \beta'$ (struktura regularna, sieć ściennie centrowana) $\rightarrow \beta$ ($Mg_{12}Nd$ struktura regularna, sieć przestrzennie centrowana)

Faza β'' (D_{019}) jest metastabilna, koherentna z osnową, o strukturze heksagonalnej i sieci zwartej. Stałe sieciowe fazy β'' pozostają w relacji do stałych sieciowych magnezu (osnowy) zgodnie z zależnościami: $a_{\beta''} = 2a_{\text{Mg}}$ i $c_{\beta''} = c_{\text{Mg}}$.

Stopy Mg-RE uzyskują maksymalne właściwości wytrzymałościowe, gdy w ziarnach osnowy utworzą się metastabilne cząstki faz β'' i β' [166, 167]. W stopach o złożonym składzie chemicznym, a takie stopy są przede wszystkim stosowane jako materiały konstrukcyjne, proces wydzielenia może ulegać modyfikacji.

8.3.1. Stopy Mg-Y

Starzenie przesyconego roztworu stałego stopu magnezu z itrem powoduje wydzielenie się koherentnej z osnową fazy β'' (struktura rombowa, sieć o centrowanej podstawie, o stałych sieciowych $a = 0,64$ nm, $b = 2,22$ nm i $c = 0,52$ nm [168, 169]). Morfologia cząstek fazy β'' zależy od temperatury starzenia. W temperaturze 150°C faza β'' wydziela się podczas wielodniowego starzenia w postaci drobnych płytek [168], podczas starzenia w temperaturze 250°C w ciągu 12 godzin wydzielenia przyjmują kształt igieł [169]. Faza β'' według Suzuki [170] wydziela się homogenicznie wewnątrz ziarn. Umacnia więc stop w większym stopniu niż tworzące się w wyższej temperaturze wydzielenia fazy β' . Mają one tendencję lokalizowania się na granicach ziarn, granicach bliźniaczych oraz na dyslokacjach. Powoduje to pewne ograniczenia dotyczące zarodkowania i jednocześnie wskazuje na tendencję do szybkiego wzrostu zarodków. Faza β' ma taką strukturę, jak faza β'' i taką samą orientację krystalograficzną względem osnowy stopu. Ponieważ zarodkuje heterogenicznie, tworzenie zarodków fazy β' zachodzi z mniejszą prędkością [171]. Wydzielenia fazy β'' i β' cechuje zależność krystalograficzna względem osnowy $(0001)_o || (001)_{\beta'}$ oraz $[2\bar{1}\bar{1}0]_o || [100]_{\beta'}$ [168]. Faza β' w kolejnym stadium starzenia ulega przemianie w równowagową fazę $\beta - \text{Mg}_{24}\text{Y}_5$. Krystalizuje ona w strukturze regularnej o sieci przestrzennie centrowanej ($a = 1,126$ nm) [172]. Wydzielenia fazy β mają postać płytek nachylonych względem siebie pod określonym kątem – 46° , 60° lub 87° [172]. Podczas procesu wydzielenia przebiegającego w dwuskładnikowych stopach Mg-Y w kolejności: przesycony roztwór stały $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$, stop umacnia się głównie wydzieleniami fazy β'' . Efekt umocnienia stopów podwójnych Mg-Y nie jest jednak wysoki. Na przykład twardość stopu MgY6 po starzeniu w temperaturze 150°C zwiększa się od 64 do 82 HV [168], stopu MgY3,6 po starzeniu w temperaturze 200°C od 50 do 64 HV [169] oraz stopu MgY8,7 po starzeniu w 200°C od 75 do 94 HV [171]. Są to wartości maksymalne, dalsze wygrzewanie powoduje przestarzenie stopów.

8.3.2. Stopy Mg-Y-Nd

Stopy dwuskładnikowe Mg-Y charakteryzuje umiarkowany wzrost twardości podczas starzenia. Dodatek neodymu zwiększa efekt umocnienia wydzieleniowego,

zwłaszcza stopów o małej zawartości itru [173]. Stopy Mg-Y-Nd należą do rozwojowych i wyróżniają się dobrą odpornością na pełzanie. Obecnie stwierdza się, że procesy wydzielenia z przesyconego roztworu stałego zamiast według sekwencji $\beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ [166], przebiegają w czterech stadiach. Tworzą się kolejno nierównowagowe fazy β'' , β' i β_1 oraz równowagowa faza β . W początkowej fazie starzenia na płaszczyznach $\{11\bar{2}0\}$ osnowy [174] lub na płaszczyznach $\{10\bar{1}0\}$ osnowy [175] wydzielają się cząstki fazy β'' w postaci cienkich płytek w kształcie dysków o średnicy ok. 25 nm i grubości 2,5 nm [174]. Podczas starzenia zwiększają dwukrotnie swoją średnicę, a ich grubość pozostaje mniejsza od 10 nm [175]. Faza β'' ma strukturę heksagonalną, a jej stałe sieciowe wynoszą: $a = 0,64$ nm i $c = 0,52$ nm [175]. Obok wydzieleni fazy β'' w początkowej fazie starzenia obecne są cząstki fazy β' , także w kształcie płytek [4]. Podczas starzenia wznoszą one stopniowo przyjmując postać globularną [174-176], a rozpuszczaniu ulegają cząstki fazy β'' . Faza β' ma strukturę rombowa – sieć o centrowanej podstawie. Stałe sieciowe: $a \sim 2a_{Mg} = 0,64$ nm, $b = 2,2$ nm, $c \sim c_{Mg} = 0,52$ nm [175]. Orientację krystalograficzną fazy β' względem osnowy opisują zależności $(1\bar{2}10)_o || (100)_{\beta'}$ i $[0001]_o || [001]_{\beta'}$ [176, 177]. W dalszej fazie starzenia w płaszczyznach osnowy $\{1\bar{1}00\}$ tworzą się relatywnie duże, płytkowe wydzielenia fazy β_1 [174-176]. Faza ta ma strukturę regularną o sieci RSC ($a = 0,74$ nm) i orientację względem osnowy $(1\bar{1}00)_o || (\bar{1}12)_{\beta_1}$ oraz $[0001]_o || [110]_{\beta_1}$ [175]. W końcowej fazie procesu starzenia metastabilna faza β_1 przekształca się *in situ* w równowagową fazę β – $Mg_{14}Nd_2Y$ [178].

Temperatura starzenia ma duży wpływ na kinetykę procesu wydzielenia z przesyconego roztworu stałego. Stwierdzono [179], że w temperaturze 150°C cząstki wydzieleni faz β'' i β' pojawiają się równocześnie i są obecne w mikrostrukturze stopu starzonego prawie 1900 godzin, powiększając jedynie swoje rozmiary wraz z upływem czasu starzenia. Natomiast w temperaturze 250°C przemiana $\beta'' \rightarrow \beta'$ zachodzi bardzo szybko i kończy się po upływie czterech godzin. Następnie w mikrostrukturze starzonego stopu obserwowano fazę β_1 oraz równowagową fazę β .

Efekt starzenia stopów Mg-Y-Nd zależy od temperatury starzenia i składu chemicznego stopu. Na przykład stop $MgY_4Nd_2,2Zr_{0,6}$ (dodatek Zr rozdrabnia ziarno) uzyskał w wyniku starzenia 36% przyrost twardości w porównaniu do twardości po przesyconiu [175]. W stopie MgY_6Nd_3 analogicznie określony przyrost twardości podczas starzenia wyniósł 45% [180].

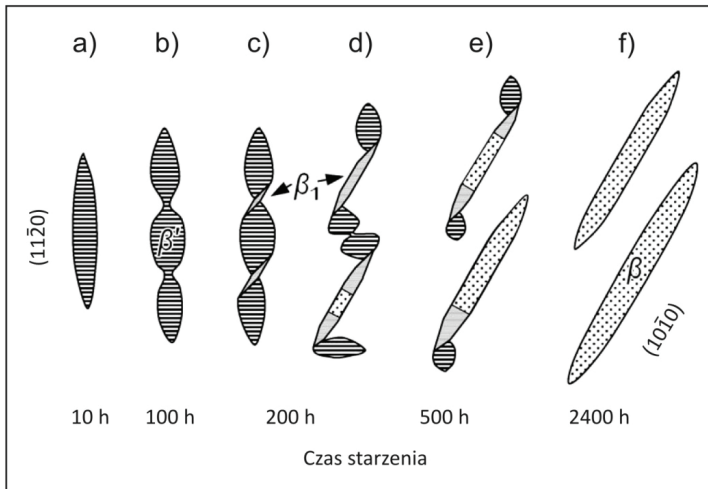
8.3.3. Stopy Mg-Gd

Podczas starzenia przesyconego roztworu stałego wydzielają się kolejno cztery fazy: metastabilne β'' , β' i β_1 oraz równowagowa faza β [181-185]. W początkowej fazie starzenia w osnowie pojawiają się sferyczne wydzielenia o średnicy mniejszej od 15 nm, równomiernie rozmieszczone w osnowie stopu. Są to heksagonalne

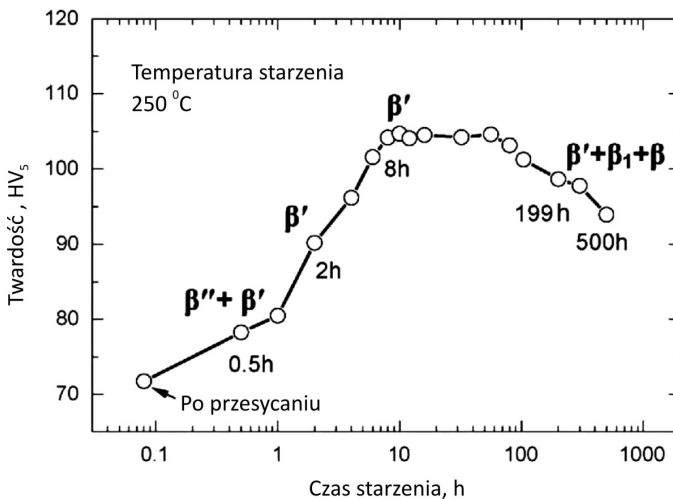
cząstki fazy β'' (DO_{19}) o stałych sieciowych $a = 2a_{Mg} = 0,64$ nm, $c = c_{Mg} = 0,52$ nm [181]. Orientację krystalograficzną tej fazy względem osnowy opisują zależności $(10\bar{1}0)_o || (10\bar{1}0)_{\beta''}$ oraz $[0001]_o || [0001]_{\beta''}$ [183]. Proporcja ilości atomów magnezu do ilości atomów gadolinu w komórce elementarnej fazy β'' wynosi 3 : 1 [185, 186]. Jako struktura izomorficzna z osnową faza β'' jest z nią koherentna, co minimalizuje energię granicy międzyfazowej i ułatwia tworzenie zarodków tej fazy. Obok fazy β'' , we wczesnym stadium starzenia występuje w mikrostrukturze faza β' o strukturze rombowej (sieć o centrowanej podstawie). Stałe sieciowe fazy β' : $a = 2a_{Mg} = 0,64$ nm, $b = 2,22$ nm i $c = c_{Mg} = 0,52$ nm [181, 182]. Wydzielenia fazy β' obserwowane podczas starzenia w temperaturze 250°C mają kształt dysków o średnicy ok. 30 nm i grubości mniejszej od 10 nm. Po kilku godzinach starzenia w tej temperaturze ich średnica zwiększa się do ok. 100 nm, a grubość do ok. 10 nm [181]. Orientację krystalograficzną tej fazy względem osnowy cechuje zależność $(0001)_o || (001)_{\beta'}$ oraz $[2\bar{1}\bar{1}0]_o || [100]_{\beta'}$ [183]. Transformacja fazy β'' w fazę β' przebiega w sposób ciągły, bez niezależnego zarodkowania. Polega ona na zmianie struktury z heksagonalnej na rombową z równoczesnym, stopniowym zmniejszaniem się ilości atomów gadolinu (lub w stopach wieloskładnikowych gadolinu łącznie z innym metalem RE) w sieci krystalicznej fazy β'' . Na przykład [185] cząstki fazy β'' utworzone w stopie $MgGd_{2,1}Y_{0,6}Zr_{0,2}$ podczas 4 h starzenia w temperaturze 200°C zawierały 24,9% at (Gd + Y), natomiast cząstki fazy β' – 18,8% tych pierwiastków.

Wydzielenia fazy β' determinują szczytową twardość starzonego stopu. Przystarzenie stopu związane jest z przemianą fazową $\beta' \rightarrow \beta_1$. Faza β_1 o strukturze regularnej i sieci ściennie centrowanej ($a = 0,74$ nm) ulega stopniowej przemianie w równowagową fazę $\beta - Mg_5Gd$, również o strukturze regularnej i sieci RSC ($a = 2,22$ nm) [181, 182]. Należy dodać, że mała ilość cząstek fazy β' pozostaje obok cząstek faz β_1 oraz β , w przestarzonym stopie. Sekwencję przemian podczas starzenia można również zapisać w postaci pokazującej, że w wyniku transformacji fazowych kolejne fazy ubożej ilościowo w atomy metali ziem rzadkich: przesycony roztwór stały $\rightarrow \beta''(Mg_3RE) \rightarrow \beta'(Mg_{3-5}RE) \rightarrow \beta_1(Mg_{3-5}RE) \rightarrow \beta(Mg_5RE)$ [181], gdzie: RE – Gd lub Gd wraz z innym metalem RE, na przykład (Gd + Y). Schemat przemian strukturalnych prowadzących do przestarzenia stopu $MgGd_{16}Zr_{0,5}$ w temperaturze 250°C przedstawia rysunek 62.

Jednocześnie podczas starzenia stop umacnia się (rys. 63). Twardość, po okresie zarodkowania, zwiększa się i podczas starzenia w temperaturze 250°C po czasie 8 h osiąga wartość maksymalną. Podkreślić należy, że stop cechuje się dużą twardością dla czasu starzenia od 8 do 60 h [181]. Dalsze zwiększenie czasu starzenia powoduje zmniejszenie twardości (przestarzenie stopu).



Rys. 62. Schemat przemian fazowych stopu $MgGd_{16}Zr_{0,5}$ podczas starzenia i przestarzenia w temperaturze $250^{\circ}C$: a) płytka fazy β ; b) tworzenie szyjek podczas wzrostu płytek fazy β ; c) zarodki fazy β_1 ; d) wzrost fazy β , przemiana cząstek fazy β_1 in situ w równowagową fazę β ; e) wzrost płytek fazy β kosztem fazy β_1 i β' ; f) wydzielenia równowagowej fazy β (Mg_5Gd) [181]



Rys. 63. Zależność twardości od czasu starzenia stopu $MgGd_{16}Zr_{0,5}$ oraz fazy występujące w jego mikrostrukturze [181]

Efekt starzenia stopów Mg-Gd można zwiększyć stosując dodatkowo inne metale ziem rzadkich, na przykład: itr, lantan, cer lub wprowadzając do stopu cynk i srebro. Stwierdzono, że wzrost od 1 do 5% zawartości itru w stopie $MgGd_{10}Zr_{0,4}$

proceeds to the achievement of higher hardness, yield strength and ductility during aging. The MgGd10Y5Zr0,4 alloy aged at 250°C achieved a yield strength $R_m = 340$ MPa and ductility $A \approx 3\%$ [187]. The increase in yield strength during aging is caused by a large dispersion of β' and β phases. The addition of other alloying elements to Mg-Gd alloys is particularly justified in the case of two-phase Mg-Gd alloys with Gd content $< 10\%$. These alloys are characterized by a small increase in hardness during aging [188-191]. This is a result of the small volume fraction of strengthening phases – the particles of these phases are far apart. The addition of 1% lanthanum or 1% cerium to the MgGd8Zr0,3 alloy causes an increase in hardness during aging compared to the alloy without La or Ce [189]. A better effect can be achieved by the addition of zinc. The addition of zinc to the MgGd6Zr0,6 alloy in an amount of 1-2% significantly strengthens the alloy by strengthening the matrix and during aging [190]. This alloy, like the Mg-Gd-Y alloy [187], is characterized by good creep resistance. Large strengthening effects of these alloys during aging are caused by the formation of plate-like intermetallic phases (0001) containing zinc atoms. They form disk-like precipitates with a high degree of dispersion [190, 192]. The addition of zinc and silver to the MgGd6Zr0,6 alloy – 1% and 2% respectively – causes an increase in hardness during aging by 50% [191]. The MgGd3,4Zr0,1 alloy with the addition of silver (0,25%-0,5% at Ag) is characterized by higher hardness and yield strength ($R_m = 400$ MPa) compared to the alloy with Zn = 0,5% [193]. In the matrix of the alloy, plate-like intermetallic phases (0001) are formed with a high degree of dispersion containing silver atoms. The particles appear earlier than the β' phase and together with this phase strengthen the alloy. Increasing the aging time causes their coarsening (a balance phase $Mg_{12}Gd_2Ag$) and a decrease in the strengthening of the alloy [193].

8.3.4. Stopy Mg-Nd i Mg-Ce

The sequence of the precipitation process from a saturated solid solution during aging of Mg-Nd and Mg-Ce alloys is similar. In the initial stage, GP zones are formed. In Mg-Nd and Mg-Nd-Zn alloys, GP zones have a disk-like shape on the $\{10\bar{1}0\}$ planes [4, 194]. Studies of magnesium alloys with 1,3% Ce and 0,4% Nd allowed to confirm that GP zones in the early stage of aging form on the $\{10\bar{1}0\}$ planes [195]. Homogeneously nucleated, coherent with the matrix GP zones have a diameter smaller than 10 nm and a thickness of about 1 nm. The following sequence of the precipitation process was established [4, 169, 195]: $GP \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$. The β'' phase has a hexagonal DO_{19} structure – the orientation with respect to the matrix is $(0001)_o || (0001)_{\beta''}$ or $[10\bar{1}0]_o || [10\bar{1}0]_{\beta''}$. The β' phase has a regular lattice structure

ściennie centrowanej ($a = 0,74$ nm), a jej orientacja krystalograficzna względem osnowy stopu jest następująca: $(0001)_o \parallel (011)_\beta$ oraz $[\bar{2}110]_o \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\beta$. Wydzielone cząstki metastabilnych faz β'' i β' mają kształt dysków i są częściowo koherentne z osnową. Faza równowagowa jest związkiem międzymetalicznym $Mg_{12}Nd$.

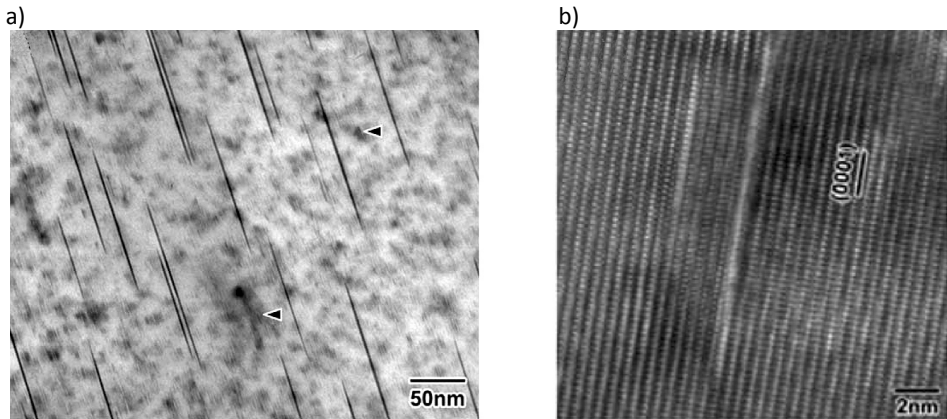
8.4. Stopy Mg-Ag-RE

W procesie rozpadu przesyconego roztworu stałego stopu Mg-Ag-RE tworzą się jednocześnie dwa rodzaje stref GP koherentnych z osnową [4, 196]. Mają kształt pręcików, o rozmiarach nanometrycznych, usytuowanych prostopadle do płaszczyzny (0001) osnowy, lub tworzą się w płaszczyźnie (0001) osnowy i mają kształt elipsoidalny. Ma to konsekwencje dla dalszego procesu wydzielania. Pierwsze ze stref GP ulegają przemianom w koherentną z osnową, metastabilną fazę γ o strukturze heksagonalnej ($a = 0,963$ nm, $c = 1,035$ nm). Cząstki fazy γ są równoległe do kierunku [0001]. Drugi typ stref GP ulega przemianie w metastabilną fazę β o strukturze heksagonalnej ($a = 0,286$ nm, $c = 0,521$ nm), częściowo koherentną z osnową stopu. Równoosiowe cząstki tej fazy wydzielają się w płaszczyźnie (0001) osnowy. W stopie Mg-Ag-RE(Nd) faza $Mg_{12}Nd_2Ag$ o strukturze heksagonalnej jest fazą równowagową, niekoherentną z osnową [4]. Najnowsze badania stopu $MgNd_2Ag_2Zr_{0,6}$ wskazują, że fazą stabilną jest $(MgAg)_{12}Nd$ o strukturze tetragonalnej i stałych sieciowych: $a = 1,03$ nm i $c = 0,59$ nm [196]. Twardość stopu $MgNd_2Ag_2Zr_{0,6}$ po starzeniu w temperaturze $150^\circ C$ wzrosła od 57 HV (w stanie przesyconym) do ok. 90 HV (twardość maksymalna).

8.5. Stopy Mg-Ca i Mg-Ca-Zn

W początkowej fazie starzenia stopów Mg-Ca i Mg-Ca-Zn na płaszczyźnie (0001) osnowy pojawiają się skupiska atomów wapnia, które tworzą strefy GP w postaci cienkich dysków o średnicy od kilku do kilkunastu nanometrów [197, 198]. Objętość względna stref GP zwiększa się w funkcji czasu starzenia. Do uzyskania przez ten stop twardości maksymalnej, ich rozmiary nie ulegają zmianie. Mikrostrukturę stopów Mg-Ca i Mg-Ca-Zn po starzeniu (w celu uzyskania maksymalnej twardości) cechuje obecność tylko cienkich stref GP, jednorodnie i gęsto rozmieszczonych w osnowie stopu (rys. 64). Strefy te w większości mają grubość jednej warstwy atomów leżących w płaszczyźnie (0001).

Charakterystyczną cechą umacniania wydzieleniowego stopów Mg-Ca-Zn jest krótki czas starzenia dla uzyskania maksymalnej twardości – ok. 1 h w temperaturze $200^\circ C$. Małe przestarzenie stopu $MgCa_{0,3}Zn_{0,3}$ [197] (zmniejszenie twardości o 2-3 HV) prowadzi do rozrostu stref GP. Powstające cząstki o kształcie dysków osiągają średnicę od 50 do 150 nm i grubość ok. 2,5 nm.



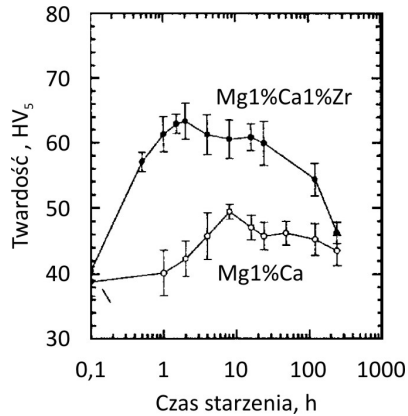
Rys 64. Mikrostruktura stopu $MgCa_{0,3}Zn_{0,3}$ po starzeniu w temperaturze $200^{\circ}C$ w czasie 100 min: a) obserwowana w elektronowym mikroskopie transmisyjnym, b) obserwowana w elektronowym mikroskopie transmisyjnym o dużej rozdzielczości [197]

Natomiast duże przestarzenie stopu powoduje, że w mikrostrukturze obok płytkowych wydzieleni o wymiarach 80-300 nm i grubości 2,5-4,5 nm położonych w płaszczyźnie (0001) osnowy, występują także wydzielenia fazy Mg_2Ca . Faza Mg_2Ca ma strukturę heksagonalną, tworzy wydzielenia w kształcie prostokąta o wymiarach 50 nm x 180 nm. Jest to faza równowagowa, niekoherentna z osnową [197-199]. Stwierdzono możliwość dwóch typów orientacji krystalograficznej pomiędzy fazą Mg_2Ca i osnową stopu: $(0001)_o || (0001)_{Mg_2Ca} [01\bar{1}0]_o || [\bar{1}2\bar{1}0]_{Mg_2Ca}$ oraz $(01\bar{1}0)_o || (0001)_{Mg_2Ca} i [2\bar{1}\bar{1}0]_o || [\bar{1}2\bar{1}0]_{Mg_2Ca}$ [186]. Zwiększanie czasu starzenia powoduje rozrost cząstek tej fazy, drobne wydzielenia o wymiarach nanometrycznych nie są już obserwowane.

W stopach Mg-Ca-Zn komórkę elementarną fazy równowagowej cechuje obecność atomów cynku. Stąd stałe sieciowe są mniejsze w porównaniu z fazą Lavesa Mg_2Ca (a – od 0,623 nm do 0,580 nm, c – od 1,018 do 0,941 nm [197]).

W stopach Mg-Ca-Zn o większej zawartości cynku niż wapnia proces starzenia prowadzi do wydzielenia równowagowej fazy $Ca_2Mg_6Zn_3$ [200]. Obecność cynku w stopach Mg-Ca wpływa korzystnie na proces starzenia. Uzyskuje się większą twardość maksymalną. Na przykład twardość stopu $MgCa_{0,3}Zn_{0,3}$ jest o ok. 10 HV większa niż możliwa do uzyskania podczas starzenia stopu $MgCa_{0,3}$ [197] oraz o ok. 15 HV większa dla stopu $MgCa_{1Zn1}$ w porównaniu ze stopem $MgCa_1$ [198, 199]. Ponadto twardość maksymalna stopów Mg-Ca-Zn w porównaniu ze stopami Mg-Ca bez dodatku cynku jest zachowywana przez długi czas starzenia. Mikrostruktura tego stopu o dużej zawartości wydzieleni o rozmiarach nanometrycznych ma dużą stabilność cieplną. Z tego względu stopy te mają dobrą odporność na pełzanie [198]. Prawdopodobnie oddziaływanie atomów wapnia z atomami cynku,

które stanowią ok. 8% wydzielań w początkowym okresie starzenia, powoduje zmniejszenie energii granicy międzyfazowej i ułatwia zarodkowanie stref GP. Mikrostrukturę odpowiadającą maksymalnemu umocnieniu cechuje obecność wydzielań o dużej dyspersji i dużej gęstości, koherentnych z osnową stopu. Stopy Mg-Ca-Zn osiągają podczas starzenia w temperaturze 200°C twardość od 60 do 70 HV [197-199] (rys. 65).



Rys. 65. Twardość stopu MgCa1Zn1 i MgCa1 w zależności od czasu starzenia w temperaturze 200°C [199]

9 Magnez niestopowy

W procesach metalurgicznych stosunkowo łatwo uzyskać można magnez o czystości > 99,8%. Jest on jednak rzadko stosowany w praktyce inżynierskiej bez stopowania innymi metalami. Gatunki magnezu niestopowego przedstawiono w tabeli 5. Zasady oznaczania magnezu niestopowego podano w rozdziale 10.4.

Tabela 5. Skład chemiczny niektórych gatunków magnezu technicznego wg PN-EN 12421: 2001 [201]

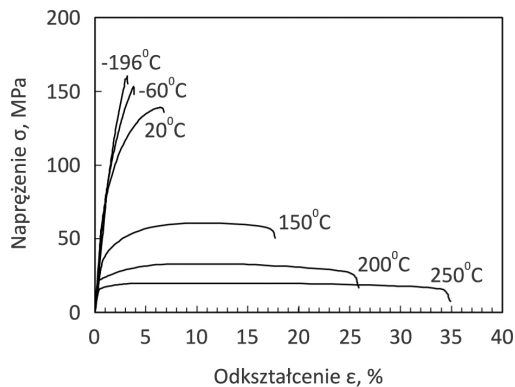
Magnez niestopowy	Zawartość pierwiastków, %											
	Mg	Al	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Pb	Sn	Na	Ca	Zn
EN-MB99,5 EN-MB10010	min 99,5	max 0,1	max 0,1	max 0,1	max 0,1	max 0,1	max 0,01	–	–	max 0,01	max 0,01	–
EN-MB99,80-A EN-MB10020	min 99,80	max 0,05	max 0,05	max 0,05	max 0,05	max 0,02	max 0,001	max 0,01	max 0,01	max 0,003	max 0,003	max 0,05
EN-MB99,80-B EN-MB10021	min 99,80	max 0,05	max 0,05	max 0,05	max 0,05	max 0,02	max 0,002	max 0,01	max 0,01	–	–	max 0,05
EN-MB99,95-A EN-MB10030	min 99,95	max 0,01	max 0,006	max 0,006	max 0,003	max 0,005	max 0,001	max 0,005	max 0,005	max 0,003	max 0,003	max 0,005
EN-MB99,95-B EN-MB10031	min 99,95	max 0,01	max 0,01	max 0,01	max 0,005	max 0,005	max 0,001	max 0,005	max 0,005	–	–	max 0,01

Właściwości mechaniczne magnezu przedstawiono w tabeli 6. Po przeróbce plastycznej i wyżarzaniu rekrytalizującym, znacznemu zwiększeniu w porównaniu do stanu lanego, ulegają zarówno granica plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie, jak i wydłużenie magnezu.

Tabela 6. Właściwości mechaniczne magnezu niestopowego (Mg 99,9%) w temperaturze 20°C [2]

Właściwości	Odlew piaskowy – średnica 13 mm	Pręt wyciskany – średnica 13 mm	Blacha w stanie umocnionym	Blacha po wyżarzaniu rekrystalizującym
Umowna granica plastyczności $R_{0,2}$, MPa, statyczna próba rozciągania	21	69-105	115-140	90-105
Umowna granica plastyczności $R_{0,2}$, MPa, statyczna próba ściskania	21	34-55	105-115	69-83
Wytrzymałość na rozciąganie R_m , MPa	90	165-205	180-220	160-195
Wydłużenie A%	2-4	5-8	2-10	3-15
Twardość HB	30	35	45-47	40-41

Temperatura ma duży wpływ na wykres rozciągania magnezu oraz jego właściwości mechaniczne (rys. 66). Próbie rozciągania poddano próbki magnezu wycięte z arkusza blachy i wyżarzone rekrystalizująco o średniej średnicy ziarna 47 μm .

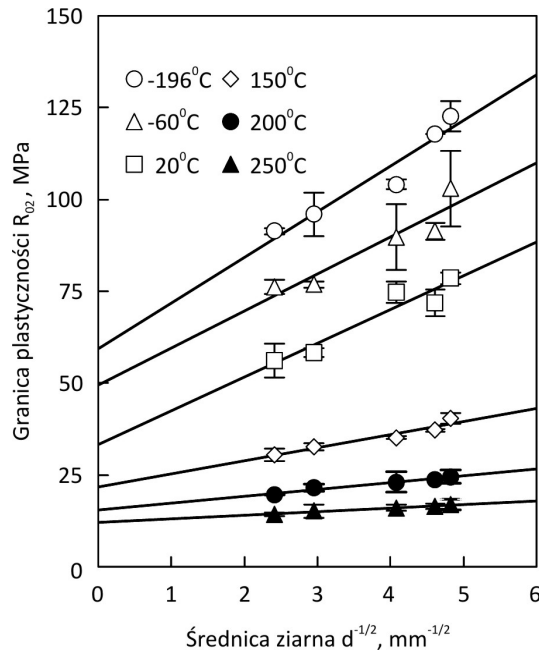
**Rys. 66.** Krzywe rozciągania magnezu Mg 99,95% w zakresie temperatury -196-250°C. Prędkość odkształcania $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [202]

Właściwości mechaniczne magnezu (i jego stopów), a zwłaszcza wartość granicy plastyczności w bardzo istotny sposób zależą od wielkości ziarna. W szczególności, współczynnik k_y równania Halla-Petcha:

$$\sigma = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (3)$$

(gdzie σ – granica plastyczności, d – średnia średnica ziarna, σ_0 , k_y – współczynniki)

ujmujący wpływ wielkości ziarna przyjmuje dla magnezu szczególnie duże wartości [95]. Stwierdzono ponadto, że wartość k_y nie zmienia się gdy magnez odkształcano w zakresie od 0,2 do 3% w temperaturze pokojowej. Natomiast wartość σ_0 – współczynnika określającego naprężenie konieczne do pokonywania przez dyslokacje przeszkód nie związanych z granicami ziarn (naprężenie „tarcia”) rośnie ze wzrostem stopnia odkształcenia magnezu [202]. Wartość współczynnika k_y równania Halla-Petcha, wysoka dla odkształcania w niskiej temperaturze, zmniejsza się znacznie z podwyższeniem temperatury odkształcania (rys. 67).



Rys. 67. Wpływ średniej średnicy ziarna i temperatury odkształcania na umowną granicę plastyczności magnezu Mg 99,95% [202]

10 Stopy techniczne magnezu

10.1. Mechanizmy umocnienia

Czysty magnez praktycznie nie jest używany jako materiał konstrukcyjny ze względu na niskie właściwości mechaniczne. Od wielu lat natomiast stosowane są stopy magnezu. Na właściwości stopów magnezu mają duży wpływ dwa czynniki: 1) heksagonalna struktura krystaliczna oraz 2) wartość różnicy pomiędzy promieniem atomowym magnezu i pierwiastków stosowanych jako składniki stopowe. Struktura heksagonalna magnezu ogranicza wielkość odkształcenia plastycznego magnezu, szczególnie w niskiej temperaturze. Natomiast od różnicy promienia atomowego magnezu i pierwiastka stopowego zależy jego rozpuszczalność w stanie stałym w magnezie, a także efekt umocnienia roztworowego.

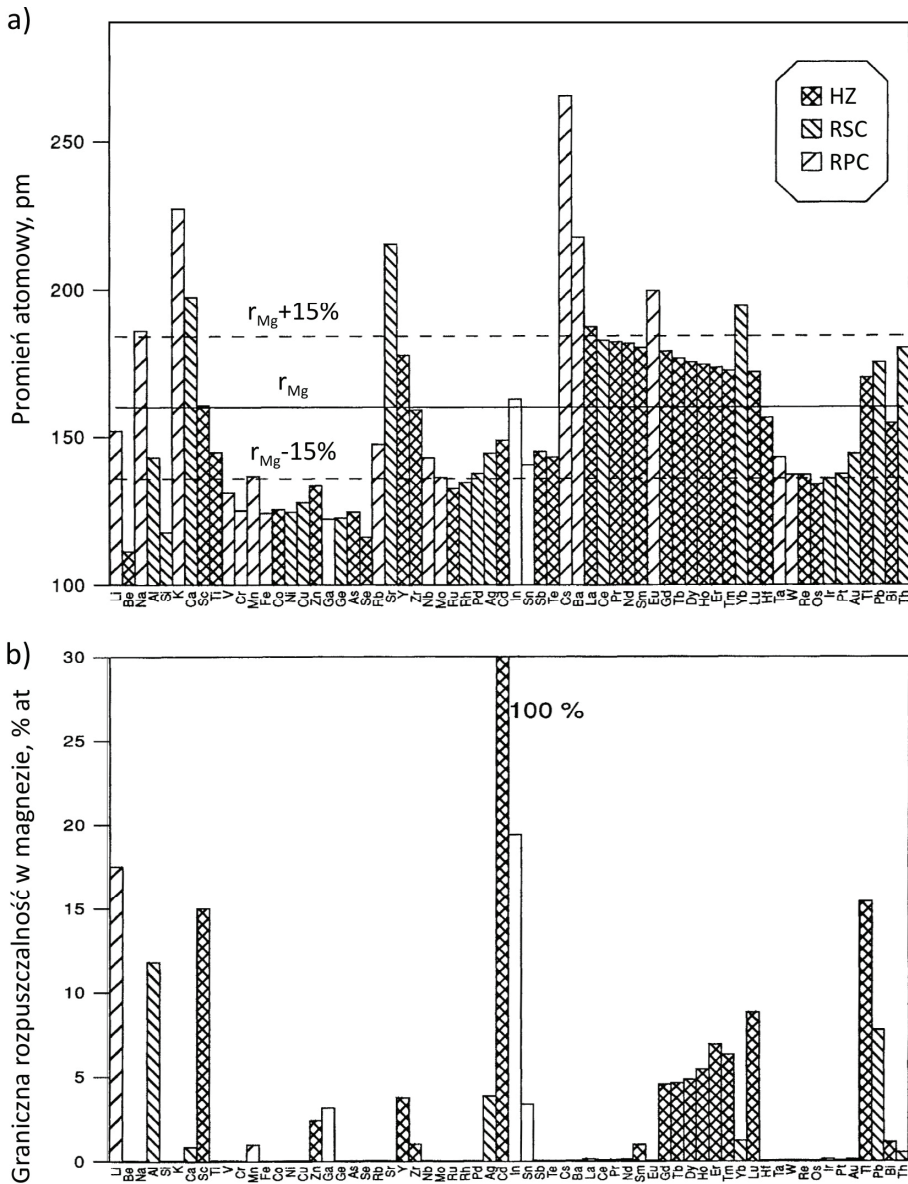
Pierwiastki stopowe umacniają stopy magnezu roztworowo lub wydzieleniowo. Częstym przypadkiem jest jednoczesne działanie tych dwóch mechanizmów umocnienia. Rozpuszczalność składnika stopowego w stanie stałym jest uwarunkowana głównie czynnikiem zgodności rozmiarów atomów rozpuszczalnika i dodatku stopowego. Jeśli różnica promieni atomowych nie przekracza 15%, i występuje identyczność sieci pierwiastków tworzących stop może tworzyć się roztwór stały ciągły. Prawidłowości te dotyczą także magnezu: zwiększenie wartości różnicy między promieniem atomu magnezu i pierwiastka stopowego ogranicza jego rozpuszczalność w stanie stałym w magnezie (rys. 68).

Należy jednak dodać, że poza zgodnością rozmiarów atomów istnieją dodatkowe czynniki wpływające na tworzenie roztworu stałego, na przykład położenie w układzie okresowym pierwiastków tworzących roztwór, efekt względnej wartościowości. Dużą rozpuszczalność w stanie stałym w magnezie mają metale o strukturze heksagonalnej. Jednak tylko kadm tworzy z magnezem roztwór stały ciągły.

Efekt umocnienia roztworowego zależy od zawartości (stężenia) atomów pierwiastka stopowego w sieci krystalicznej rozpuszczalnika – magnezu oraz od różnicy promieni atomowych pierwiastka rozpuszczonego i rozpuszczalnika. Naprężenie uplastyczniające dla magnezu określa się z zależności [205]:

$$\tau = 2,5 G \varepsilon^{4/3} c \quad (4)$$

gdzie: G – moduł sprężystości poprzecznej, ε – współczynnik niedopasowania $\varepsilon = (r_b - r_a)/r_a$, przy czym r_b – promień atomowy pierwiastka stopowego, r_a – promień atomowy rozpuszczalnika, c – stężenie pierwiastka rozpuszczonego.



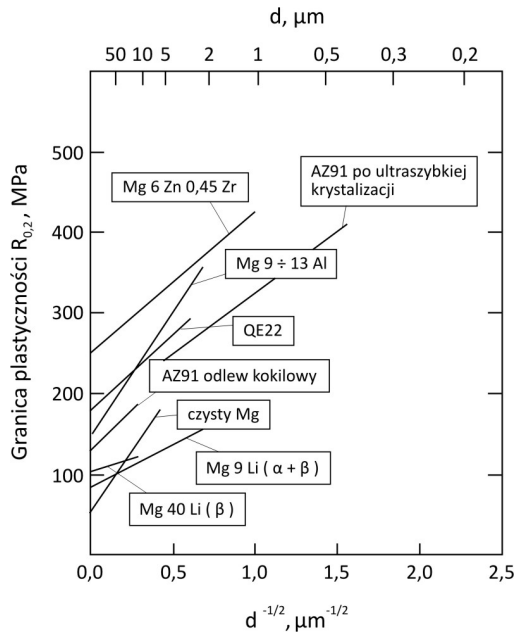
Rys. 68. Promienie atomowe pierwiastków a) i ich graniczna rozpuszczalność w stanie stałym w magnezie b) [203, 204]

Z zależności (4) wynika, że dla efektywnego umocnienia roztworowego różnica promieni atomowych pierwiastków stopowych i magnezu powinna być możliwie duża. Jednocześnie powinna zapewniać odpowiednią rozpuszczalność w stanie stałym. Dla znaczącej różnicy promieni atomowych efekt umocnienia roztworowego obser-

wowany jest już wtedy, gdy rozpuszczalność pierwiastka stopowego przekracza 0,5% atomowych [204]. W stopach magnezu umacnianych wydzieleniowo następuje zmniejszanie się rozpuszczalności w stanie stałym składnika stopowego z obniżaniem temperatury. Prowadzi to do zmniejszenia efektu umocnienia roztworowego.

Jeśli jeden ze składników stopu jest elektrododatni, a drugi elektroujemny, wówczas występuje tendencja do tworzenia faz międzymetalicznych. Magnez w stopach zachowuje się jak pierwiastek elektrododatni. Tworzy fazy międzymetaliczne z większością pierwiastków stosowanych jako dodatki stopowe. Stabilność tych faz jest tym większa, im większa jest elektroujemność pierwiastka stopowego (lub mniejsza elektrododatniość względem magnezu). Podczas umacniania wydzieleniowego proces rozpadu przesyconego roztworu stałego rozpoczyna się od tworzenia wydzieli o rozmiarach nanometrycznych i koherentnych z osnową. Wyjątkiem są stopy Mg-Al i Mg-Al-Zn, w których zarodkowanie wydzieli jest niekoherentne. Stopy magnezu cechuje długi czas wygrzewania przed przesycaaniem. Czas starzenia sztucznego stopów magnezu wynosi od kilku do kilkudziesięciu godzin. Po uzyskaniu maksymalnego umocnienia dalsze starzenie prowadzi do przestarzenia stopu związanego z koagulacją faz umacniających. Efekt umacniania wydzieleniowego większości stopów magnezu, określony wartością przyrostu twardości podczas starzenia, jest jednak mniejszy niż stopów aluminium, na przykład stopów dural lub aldrej.

Efektywnym mechanizmem umocnienia stopów magnezu jest rozdrobnienie ziarna. Magnez ma ograniczoną liczbę systemów poślizgu. Do uruchomienia źródeł dyslokacji oraz przekazywania odkształcenia z ziarna do ziarna – utworzenia nowego pasma poślizgu w sąsiednim ziarnie – konieczne jest duże naprężenie ścinające. Zmniejszenie średnicy ziarn wymaga dużego – większego niż w metalach o strukturze regularnej – przyrostu naprężenia zewnętrznego, koniecznego do utworzenia zarówno efektywnych spiętrzeń dyslokacji, jak i do propagacji odkształcenia od ziarna do ziarna polikryształu. Miarą oporu odkształcenia pochodzącą od granic ziarn jest parametr k równania Halla-Petcha $\sigma = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$. W oparciu o tę zależność prowadzono analizę wpływu wielkości ziarna na granicę plastyczności stopów magnezu o różnym składzie chemicznym (rys. 69). Największe wartości parametru k_y , zbliżone do k_y dla magnezu – 280 MPa $\mu\text{m}^{1/2}$ mają jednofazowe stopy magnezu [204, 206]. Dla wielofazowego stopu MgAl9Zn1 współczynnik $k_y = 210 \text{ MPa } \mu\text{m}^{1/2}$ [207]. Podobną wartość współczynnika k_y uzyskali Mabuchi i Higashi [208] dla stopu MgSi11Zn4 o średnicy ziarna zróżnicowanej od 0,7 μm do 76 μm . Zmiana struktury heksagonalnej na regularną o sieci przestrzennie centrowanej, w stopach magnezu z litem powoduje znaczne zmniejszenie wartości k_y : od 100 MPa $\mu\text{m}^{1/2}$ (stopy $\alpha + \beta$) do 58 MPa $\mu\text{m}^{1/2}$ (stopy β) [204]. Porównanie wartości parametru σ_0 stopów magnezu (rys. 69) prowadzi do wniosku, że zależy on zarówno od typu sieci krystalicznej, jak i od stanu stopu.



Rys. 69. Zależność granicy plastyczności stopów magnezu od średniej średnicy ziarna [204]

Należy dodać, że wartości parametrów równania Halla-Petcha zależą od tekstury stopu [208]. Wang i współautorzy [209, 210] stwierdzili eksperymentalnie, że w stopie $MgAl_3Zn_1$, w zależności od jego tekstury, istnieje orientacja „miękką” lub „twardą”. Dla orientacji „miękkiej” propagacja odkształcenia plastycznego z ziarna do ziarna sąsiedniego jest łatwiejsza (zachodzi przy mniejszym naprężeniu) niż przy orientacji „twardej”. Mówiąc inaczej, dla tej samej średnicy ziarna opór granic ziarn w przekazywaniu odkształcenia poprzez granicę dla orientacji „miękkiej” jest mniejszy. Jednocześnie mniejsza jest wartość parametru k_y równania Halla-Petcha.

Natomiast umocnienie odkształceniowe ma w przypadku stopów magnezu ograniczone znaczenie ze względu na ich niskie właściwości plastyczne w temperaturze pokojowej.

10.2. Pierwiastki stopowe

Aluminium, cynk, mangan i cyrkon są pierwiastkami najczęściej dodawanymi do stopów magnezu. W stopach magnezu przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze stosuje dodatkowo itr oraz pierwiastki ziem rzadkich – w szczególności tor.

Tabela 7. Charakterystyka oddziaływania pierwiastków na właściwości stopów magnezu [2, 28, 204, 211, 212]

Pierwiastek stopowy	Właściwości mechaniczne	Właściwości technologiczne	Korozja
Ag	Zwiększa wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej temperaturze i odporność na pękanie stopów z zawartością metali ziem rzadkich		Zmniejsza odporność na korozję
Al	Umacnia stopy rozworowo. Zawartość Al > 6% mas. umożliwia umacnianie wydzieleniowe stopów skuteczne do temperatury 120°C	Poprawia lejność, zwiększa tendencję do mikroporowatości	Mały
Be		Zmniejsza utlenianie na powierzchni ciekłego metalu, przy małym stężeniu (< 30 ppm), sprzyja gruboziarnistości	
Ca	Zwiększa odporność na pękanie i wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej temperaturze	Rozdrabnia ziarno, nieco zmniejsza utlenianie powierzchni ciekłego metalu. Dodatek > 0,3% zwiększa skłonność do pęknięć podczas spawania	Zmniejsza odporność na korozję dla Ca > 0,05%
Cu	Poprawia wytrzymałość w podwyższonej temperaturze	Poprawia właściwości odlewnicze, jest składnikiem stopów ulegających amorfizacji	Znacznie pogarsza odporność na korozję
Li	Zmniejsza gęstość stopów Mg oraz zwiększa ich plastyczność dla zawartości Li > 10% Li	Zwiększa parowanie ciekłych stopów oraz ich łatwopalność, stopowanie wymaga atmosfery ochronnej podczas topnienia i odlewania	Silnie zmniejsza odporność na korozję, konieczna jest ochrona powierzchni przed wilgocią
Mn	Zwiększa odporność na pękanie	Umożliwia kontrolę zawartości żelaza. Podczas topnienia tworzy fazy międzymetaliczne magnezowo-żelazowo-manganowe, które opadają na dno kąpielii	Poprawia odporność na korozję

Metale ziem rzadkich RE	Umożliwiają utwardzanie wydzieleniowe i umacniają roztorowo stopy. Zwiększają wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze do 250°C, oraz odporność na pełzanie	Poprawiają właściwości odlewnicze, zmniejszają mikroporowatość odlewów – zawężają zakres temperatury topnienia stopów. Zmniejszają podatność do pęknięcia podczas spawania	Poprawiają odporność na korozję
Si	Poprawia odporność na pełzanie i w małym stopniu wytrzymałość na rozciąganie	W małym stopniu rozdrabnia ziarno, z innymi składnikami stopowymi tworzy krzemki	Obniża odporność na korozję, zwłaszcza w obecności żelaza w stopie
Th	Poprawia wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej temperaturze oraz odporność na pełzanie w temperaturze aż do 370°C, zwiększa plastyczność	Zmniejsza mikroporowatość odlewów. Poprawia spawalność, także stopów z zawartością Zn	
Y	Poprawia wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej temperaturze oraz odporność na pełzanie	Rozdrabnia ziarno	Poprawia odporność na korozję
Zn	Wraz z aluminium skutecznie zwiększa wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze pokojowej. Umacnia wydzieleniowo, szczególnie w połączeniu z metalami ziem rzadkich. Zwiększa skłonność stopów do kruchości, zwłaszcza na gorąco	Zwiększa rzadkoplątność, w małym stopniu rozdrabnia ziarno i zwiększa skłonność do mikroporowatości	Obecność Zn w stopie pozwala zmniejszyć niekorzystny wpływ Cu, Fe i Ni
Zr	Zwiększa właściwości mechaniczne poprzez rozdrobnienie ziarn. Zapobiega rozrostowi ziarn podczas wyżarzania i przeróbki plastycznej na gorąco	Najbardziej efektywnie rozdrabnia ziarno, usuwa Fe, Al i Si oraz H, O i N z ciekłego stopu	

Rozróżnia się trzy główne typy stopów magnezu: Mg-Al, Mg-Zn oraz Mg-RE. Choć stopy magnezu nie występują w tak dużej różnorodności gatunków, jak stopy aluminium, to jednak w ich składzie chemicznym, poza wymienionymi pierwiastkami, często występują także inne dodatki stopowe oddziałujące na właściwości mechaniczne i technologiczne oraz mające wpływ na odporność na korozję (tab. 7).

Żelazo, nikiel, kobalt, sód, potas i bar są pierwiastkami stanowiącymi domieszki w stopach magnezu. Żelazo, nikiel i kobalt bardzo obniżają odporność stopów magnezu na korozję [119]. W stopach magnezu z aluminium wprowadzenie kilku dziesiątych procent manganu poprawia ich odporność na korozję. Obecność manganu i cynku zwiększa zakres tolerancji żelaza i niklu, przesuwając niebezpieczeństwo występowania korozji do nieco większych zawartości żelaza [19]. Sód, potas i bar powodują kruchość magnezu, natomiast wodór zwiększa mikroporowatość, co prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych.

Podczas topnienia i wprowadzania pierwiastków stopowych do ciekłego magnezu należy przestrzegać podstawowych zasad [28, 211, 212]. Do topnienia magnezu używa się pieców tyglowych z tyglami z miękkiej stali. Tygli szamotowych lub grafitowych nie stosuje się – magnez silnie reaguje z krzemem oraz z węglem. Ciekły magnez musi być chroniony przed utlenianiem, ponieważ w przeciwieństwie do aluminium, obecność warstwy jego tlenków na powierzchni nie stanowi zabezpieczenia przed tlenem z atmosfery. Stopień utleniania powierzchni ciekłego metalu wzrasta gwałtownie z podwyższaniem jego temperatury. W konsekwencji podczas topnienia magnezu musi być stosowana atmosfera ochronna. Często stosuje się także powłokę ze stopionych soli tworzącą szczelną warstwę ochronną na powierzchni ciekłego magnezu. Dodatkowo, sól pełni funkcje rafinujące ciekły metal – usuwa z kąpeli tlenki i inne zanieczyszczenia. Oczywiście, sól nie powinna reagować zarówno z magnezem, jak i składnikami stopowymi. Temperatura topnienia soli musi być niższa od temperatury topnienia magnezu. Zwykle używa się dwóch rodzajów soli zabezpieczających ciekły magnez. Solą zabezpieczającą magnez przed działaniem atmosfery podczas topnienia jest mieszanina chlorków $MgCl_2 + KCl$ lub $NaCl$ o dużej rzadkości. Natomiast podczas wprowadzania pierwiastków stopowych stosuje się mieszaninę fluorków i tlenku magnezu $CaF_2 + MgF_2 + MgO$. Tworzy ona gęstą, zwartą warstwę chroniącą kąpiel przed dostępem powietrza i jednocześnie rafinuje ciekły metal. Proces rafinacji prowadzi się w temperaturze 700-750°C. Podczas topnienia, wprowadzania pierwiastków stopowych oraz odlewania powierzchnia ciekłego metalu jest często chroniona przez mieszaninę gazów SF_6 lub SO_2 . Dwutlenek siarki SO_2 jest toksyczny, zwłaszcza przy dużym stężeniu. Dlatego w coraz większym stopniu stosuje się fluorek SF_6 , nietoksyczny i dobrze chroniący powierzchnię ciekłego metalu. Fluorek SF_6 jednak ze względów ekologicznych, jak również ze względu na wywoływanie efektu cieplarnianego, stanie się w przyszłości prawdopodobnie środkiem o ograniczonym zastosowaniu.

Metale o niskiej temperaturze topnienia – aluminium i cynk mogą być bezpośrednio wprowadzane pod warstwę soli do stopionego magnezu. Większość pierwiastków stopowych jest jednak obecnie wprowadzanych w postaci zapraw. W szczególności mangan, o temperaturze topnienia 1244°C, jest wprowadzany w postaci zaprawy Al-Mn lub w stopach magnezu z manganem, niezawierających aluminium, jako chlorek $MnCl_2$. Dużym problemem jest wprowadzanie cyrkonu (którego, temperatura topnienia wynosi 1852°C) w celu uzyskania drobnoziarnistej mikrostruktury stopów magnezu. Próby wprowadzania metalicznego cyrkonu dotąd nie dały zadowalających rezultatów. Stosowano mieszaninę chlorków i fluoroków cyrkonu, lub zaprawę Mg-Zr. Obecnie wprowadza się cyrkon w postaci mieszaniny halogenków cyrkonu, np. K_2ZrF_6 z $BaCl_2$.

10.3. Modyfikacja stopów magnezu

Magnez i jego stopy cechuje tendencja do tworzenia gruboziarnistej mikrostruktury odlewów w połączeniu z dużą niejednorodnością rozmiarów ziarn. Gruboziarnista mikrostruktura odlanego metalu jest niekorzystna, zarówno ze względu na trudności związane z ewentualną przeróbką plastyczną, jak i ze względu na niższe właściwości mechaniczne gotowych wyrobów. Odlewanie ciśnieniowe stwarza możliwość uzyskania mikrostruktury o drobnym ziarnie ze względu na duże przechłodzenie stopu podczas krzepnięcia. Prędkość krystalizacji, zwłaszcza odlewów piaskowych, ale i odlewów kokilowych, a także wlewków przeznaczonych do przeróbki plastycznej, jest znacznie mniejsza. Dlatego istotną rolę w technologii stopów magnezu odgrywa proces modyfikacji polegający na wprowadzeniu do ciekłego stopu modyfikatorów w celu uzyskania drobnoziarnistej mikrostruktury odlewów. Stopy magnezu dzieli się na dwie grupy ze względu na sposób modyfikacji: stopy, w których składnikiem stopowym jest aluminium, oraz stopy które nie zawierają aluminium.

W latach trzydziestych ubiegłego wieku stwierdzono, że cyrkon działa modyfikująco na mikrostrukturę magnezu, powodując silne rozdrobnienie ziarn. Doprowadziło to do stopniowego wprowadzania cyrkonu, jako dodatku stopowego do stopów magnezu, zarówno odlewniczych, jak i do przeróbki plastycznej. Cyrkon nie rozdrabnia jednak ziarn w stopach magnezu z aluminium. Tworzy z aluminium fazy międzymetaliczne, których wydzielenia są nieefektywne jako zarodki krystalizacji. Obecnie nie ma więc w użyciu modyfikatora dla stopów magnezu z dodatkiem aluminium tak skutecznego, jak cyrkon dla pozostałych gatunków stopów magnezu. Stosuje się natomiast różne sposoby zmniejszenia rozmiarów ziarn tych stopów. Wyodrębnia się zatem technologię rozdrabniania ziarn stopów magnezu z dodatkiem aluminium, które nie są modyfikowane cyrkonem, od technologii modyfikowania cyrkonem, stosowanej dla stopów magnezu niezawierających aluminium jako składnika stopowego.

10.3.1. Stopy magnezu z aluminium [28, 211, 213-217]

10.3.1.1. Przegrzanie ciekłego stopu

Stopy magnezu, wygrzewane w temperaturze wyższej od temperatury topnienia wykazują, poza utlenianiem, tendencję do gruboziarnistości odlewów. Wyjątkiem są stopy magnezu z aluminium, w których przegrzanie wywołuje skutek odwrotny – zmniejszenie rozmiarów ziarna. Wykorzystanie tego zjawiska w procesie metalurgicznym magnezu było przedmiotem brytyjskiego patentu (1931 r.). Ciekły metal nagrzewa się do temperatury od 180 do 300°C wyższej od temperatury likwidus, wygrzewa w tej temperaturze w krótkim czasie (ok. 30 min.), potem szybko chłodzi się do właściwej temperatury odlewania, a następnie odlewa się. Podczas chłodzenia tworzy się duża liczba zarodków krystalizacji i w efekcie uzyskuje się mikrostrukturę o drobnych ziarnach. Efekt rozdrobnienia ziarn zależy od wielu czynników. Jest uwarunkowany przede wszystkim składem chemicznym stopu oraz parametrami technologicznymi procesu. Rozdrobnienie ziarn jest większe w stopach o zawartości Al > 8% w porównaniu do stopów o małej zawartości aluminium. Nie występuje w ogóle w stopach magnezu niezawierających Al. Stwierdzono także większy efekt rozdrobnienia ziarn w stopach zawierających mangan i zanieczyszczonych żelazem w porównaniu ze stopami o dużej czystości. Rozdrobnieniu ziarn sprzyja także niewielka ilość krzemu w stopie.

Najlepszy efekt rozdrobnienia ziarn uzyskuje się po nagraniu i wygrzewaniu ciekłego stopu w temperaturze 850-900°C. Duży czas wygrzewania stopu w tej temperaturze nie wpływa na mikrostrukturę odlewu. Natomiast przetop powtórny powoduje utratę efektu rozdrobnienia ziarn w odlewie. Metoda przegrzania jest energochłonna i powoduje duże zużycie pieców i tygli.

Istnieje kilka hipotez dotyczących wpływu przegrzania ciekłych stopów magnezu z aluminium na ich drobnoziarnistość:

- 1) zarodkami krystalizacji są cząstki faz międzymetalicznych alumińowo-żelazowych lub alumińowo-manganowo-żelazowych o dużym stopniu dyspersji, tworzące się podczas szybkiego chłodzenia przegrzanego, ciekłego stopu;
- 2) cząstki faz międzymetalicznych mają zbyt duże rozmiary i jest ich zbyt mała liczba w nieprzegrzanym, ciekłym stopie, aby spowodować drobnoziarnistość odlewu. Podwyższenie temperatury ciekłego stopu powoduje ich rozpuszczenie. Podczas szybkiego chłodzenia wydzielają się z ciekłego metalu, już w postaci drobnych cząstek o dużej dyspersji, tworząc wiele zarodków krystalizacji;
- 3) zarodkami krystalizacji są węgliki Al_4C_3 [28, 218, 219]. Węgiel potrzebny do utworzenia tego węglika pochodzi ze stalowych tygli, w których topi się magnez i jego stopy.

10.3.1.2. Rozdrobnienie ziarna poprzez wprowadzenie FeCl_3 – proces Elfinal

Wprowadzenie do ciekłego stopu Mg-Al-Zn o temperaturze 740-780°C bezwodnego chlorku FeCl_3 od 0,4 do 1,0% powoduje rozdrobnienie ziarn odlewów (1942 r.). W prowadzonych badaniach [220] procesu rozdrobnienia ziarn za pomocą FeCl_3 stwierdzono, że obecność węgla w ciekłym stopie nie jest konieczna do rozdrobnienia ziarna ich odlewów. W eksperymencie stosowano tytanitowe (Al_2TiO_5) tygłe do topienia, niezawierające żelaza. Użyto także stopów wykonanych ze składników o dużej czystości. Zawartość manganu w tych stopach była również ograniczona i wynosiła < 10 ppm. Przyjęto hipotezę, że aktywnymi zarodkami krystalizacji w procesie Elfinal są cząstki faz międzymetalicznych żelazowo-aluminiowych. Jednak efektem ubocznym stosowania tej metody jest wprowadzenie do stopu żelaza, a to dramatycznie obniża odporność na korozję (rys. 28). Dlatego metoda ta nie jest zalecana.

10.3.1.3. Wprowadzenie węgla do kąpeli

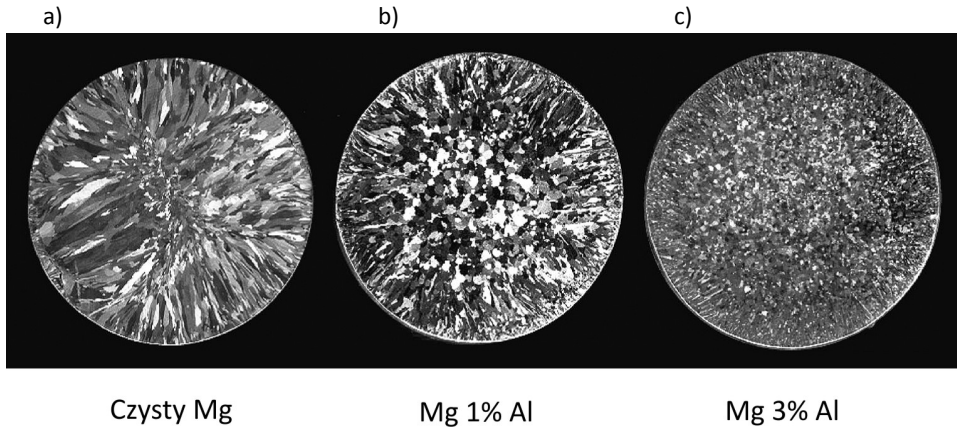
Metoda wprowadzania węgla do kąpeli ma wiele zalet i jest szeroko stosowana w praktyce przemysłowej. Nie wymaga przede wszystkim przegrzewania ciekłego stopu. Unika się więc dużych strat energii i metalu. Można ją stosować do dużych wytopów o większej masie (w metodzie przegrzewania wymagane jest szybkie schłodzenie przegrzanego ciekłego metalu – ogranicza to jego masę dla uzyskania pełnego efektu zabiegu). Węgiel jest wprowadzany do ciekłego stopu w postaci grafitu lub związków chemicznych, np. parafiny, sadzy lampowej, sześciochlorku etanu (C_2Cl_6), sześciochlorku benzenu (C_6Cl_6), węglików Al_4C_3 , SiC, CaC_2 albo jako gaz zawierający węgiel: CO, CO_2 , CH_4 , który jednocześnie powoduje mieszanie ciekłego metalu. W ciekłym stopie zachodzi reakcja węgla z aluminium i powstaje duża liczba aktywnych zarodków krystalizacji – cząstek Al_4C_3 . Stopień rozdrobnienia ziarn uzyskany tą metodą jest porównywalny z osiąganym przez przegrzanie ciekłego stopu. Pewną niedogodnością technologiczną tego procesu jest konieczność wprowadzenia do ciekłego stopu określonej (właściwej) ilości węgla. Nadmiar węgla wpływa bowiem niekorzystnie na odporność stopów magnezu na korozję.

10.3.1.4. Inne metody modyfikacji stopów magnezu z aluminium

Obecnie prowadzone są badania nad rozdrobnieniem ziarn poprzez wprowadzenie do ciekłych stopów magnezu następujących pierwiastków: Sr, Si, Ca, B, metali ziem rzadkich oraz związków: AlN, MgO, TiB_2 i TiC w celu utworzenia zarodków krystalizacji. Za wyjątkiem strontu, który jest skuteczny tylko w przypadku czystego magnezu, lub stopów magnezu o zawartości Al < 1%, powodują one istotne zmniejszenie rozmiarów ziarna odlewów ze stopów magnezu. Nie są jed-

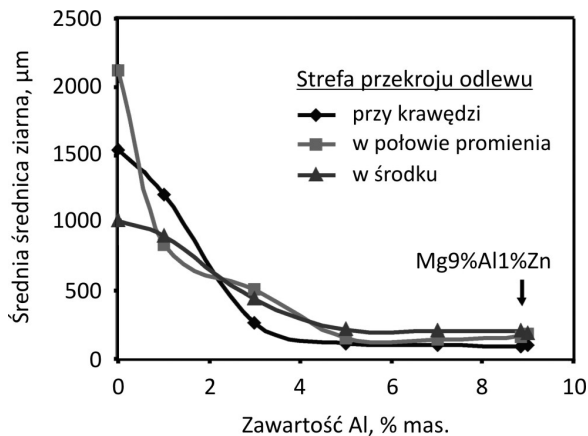
nak stosowane w skali przemysłowej. Stwierdzono, że pewną rolę odgrywa również sposób mieszania kąpielii, co wpływa na parametry procesu krystalizacji.

Należy dodać, że wielkość ziarna odlewanych stopów Mg-Al zmniejsza się w naturalny sposób wraz ze zwiększaniem zawartości aluminium w stopie (rys. 70). Ciekły metal o temperaturze 700°C odlewany był do kokili stalowej o średnicy 50 mm, nagrzewanej do temperatury 200°C.



Rys. 70. Makrostruktury odlewów: a) czysty magnez, b) stop Mg1Al, c) stop Mg3Al [213]

Odlew czystego magnezu cechują duże, kolumnowe ziarna. Mały dodatek aluminium – ok. 1% powoduje znaczne zmniejszenie rozmiarów ziarna oraz zmniejszenie szerokości i długości ziarn kolumnowych. Ziarna kolumnowe zanikają zupełnie w stopie o zawartości Al 5% (rys. 71).



Rys. 71. Wpływ zawartości aluminium na średnicę ziarna w odlewanych kokilowo stopach Mg-Al [213]

10.3.2. Stopy magnezu niezawierające aluminium, których ziarna rozdrabniane są przy pomocy cyrkonu [28, 211, 213-216]

Cyrkon jest najbardziej skutecznym modyfikatorem mikrostruktury stopów magnezu. Dodatek cyrkonu powoduje rozdrobnienie ziarn magnezu lub stopów magnezu, nieosiągalne żadną inną metodą. Ponadto, proces jest nieskomplikowany pod względem technologicznym. Jedynym jego ograniczeniem są gatunki stopów magnezu, których nie można poddawać modyfikacji tą metodą. Cyrkon jest powszechnie stosowany do rozdrabniania ziarn stopów magnezu z zawartością Zn, Ag, Y i Th oraz metali ziem rzadkich. Natomiast obecność Al, Fe, Ni, Mn oraz Si w stopach poddawanych modyfikacji cyrkonem powinna pozostawać na poziomie zanieczyszczeń. Pierwiastki te wchodzi w skład faz międzymetalicznych, które nie są zarodkami krystalizacji. Usuwają jednak w ten sposób cyrkon z ciekłego stopu i uniemożliwiają rozdrobnienie ziarna odlewów. Przyjmuje się bowiem, że aktywnymi zarodkami krystalizacji są cząstki cyrkonu lub faz międzymetalicznych z cyrkonem, rozmieszczone równomiernie w ciekłym stopie.

Mechanizm rozdrabniania ziarn przez cyrkon nie jest w pełni wyjaśniony. Powszechnie przyjmuje się hipotezę, że istotną rolę odgrywa duże podobieństwo struktury krystalicznej magnezu i cyrkonu. Obydwa metale krystalizując tworzą strukturę heksagonalną o zbliżonej wartości stałych sieciowych. Stałe sieciowe cyrkonu $a = 0,323$ nm, $c = 0,514$ nm, natomiast magnezu $a = 0,320$ nm, $c = 0,521$ nm. Cząstki cyrkonu są więc doskonałymi zarodkami w procesie krystalizacji magnezu. Mikroanaliza rentgenowska stopu magnezu z dodatkiem 1% Zr pozwoliła stwierdzić niejednorodne stężenie cyrkonu na przekroju ziarn odlewu [221]. Ziarna, o średniej średnicy ok. 50 μm mają zawartość cyrkonu w ich środku – początek krystalizacji, ok. 1,7% mas. Zawartość cyrkonu ze wzrostem odległości od środka ziarna ulegała zmniejszeniu. W odległości ok. 7 μm od środka ziarna nie stwierdzono już obecności cyrkonu. Wynik tego eksperymentu potwierdza rolę cyrkonu w krystalizacji magnezu. Stanowił także podstawę do opracowania modelu heterogenicznego zarodkowania na kryształach cyrkonu o średnicy od 1 do 5 μm [222].

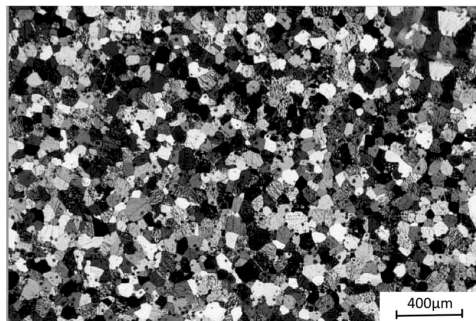
Dodatkową, korzystną cechą mikrostruktury stopów magnezu modyfikowanych cyrkonem jest równoosiowość utworzonych ziarn i ich duża jednorodność. Rozdrobnienie ziarn i jednorodność mikrostruktury zwiększa efekt odporności na korozję stopów magnezu z dodatkiem metali ziem rzadkich [223]. Spowodowany jest on między innymi równomiernym rozmieszczeniem wzdłuż granic cząstek faz międzymetalicznych zawierających metale ziem rzadkich (zwiększają one odporność stopów magnezu na korozję). Ponadto, cyrkon usuwa ze stopu wybitnie szkodliwe żelazo poprzez tworzenie faz międzymetalicznych. Obecnie obserwuje się stały rozwój gatunków tych stopów oraz rozszerzanie ich zastosowania, nawet w postaci odlewów piaskowych.

W procesie modyfikowania używa się zaprawy Mg-Zr o zawartości od 10 do 60% Zr. Graniczna rozpuszczalność cyrkonu w ciekłym magnezie wynosi tylko 0,6% mas. Prawie cała zawartość cyrkonu w zaprawie ma postać cząstek czystego cyrkonu rozmieszczonych w osnowie – roztworze stałym cyrkonu w magnezie. Stwierdzono, że nawet krótkie mieszanie ciekłego metalu umożliwia lepsze rozproszczenie w niej cyrkonu. W konsekwencji uzyskuje się większą drobnoziarnistość modyfikowanego stopu magnezu [216, 224]. Rozpuszczalność cyrkonu w ciekłym magnezie ulega małej zmianie w zakresie temperatury 680-780°C. Wartość temperatury ma natomiast wpływ na zawartość żelaza przedostającego się z tygla do ciekłego metalu oraz na ewentualne utlenianie powierzchni stopionego metalu przy niedostatecznej ochronie. Stwierdzono również [216, 224], że wielkość ziarna modyfikowanego stopu zależy od czasu wygrzewania ciekłego metalu przed odlewaniem. Wydłużenie czasu wygrzewania ciekłego stopu, do którego wprowadzono zaprawę cyrkonową powoduje wzrost średniej średnicy ziarna w odlewie. Przyczyną jest osiadanie grawitacyjne nierozpuszczonych cząstek cyrkonu. Mieszanie kąpeli powoduje ponowne rozproszczenie tych cząstek w całej objętości ciekłego stopu i prowadzi do uzyskania drobnoziarnistych odlewów [214, 216, 224, 225] (rys. 72).

a)



b)



Rys. 72. Mikrostruktura: a) czystego magnezu, b) magnezu modyfikowanego cyrkonem 0,56%. Widoczny efekt rozdrobnienia ziarn czystego magnezu przez wprowadzenie cyrkonu. Temperatura modyfikacji 765°C [225]

Proces rozdrabniania ziarn przez wprowadzenie cyrkonu, stosowany w stopach magnezu niezawierających aluminium, jest (w porównaniu ze stosowanymi dla stopów magnezu z aluminium) prostszy i w pełni dopracowany. Cyrkon jest drogim modyfikatorem, lecz obecnie nie ma alternatywnej metody modyfikowania tych stopów. Jedyną możliwością zmniejszenia kosztów wydaje się być szukanie sposobu zmniejszenia dodatku cyrkonu niezbędnego dla skutecznego procesu modyfikacji [214].

10.4. Oznaczanie stopów magnezu

Sposób oznaczania (znakowania) magnezu i jego stopów podaje norma PN-EN 1754:2002 [226]. Przedstawia ona zasady oznaczania:

- literowo-cyfrowego,
- literowego z podaniem symboli pierwiastków.

W obydwu sposobach oznaczanie rozpoczyna się od członu EN-M. Stosuje się identyczny, w obydwu metodach, sposób tworzenia następnego znaku dotyczącego rodzaju wyrobu:

- A – anody
- B – gąski
- C – odlewy

Dalsze znaki w pierwszym ze sposobów znakowania magnezu i jego stopów są cyframi, w drugim symbolami pierwiastków chemicznych z podaniem ich zawartości.

Oznaczanie literowo-cyfrowe

Po członie EN-M i jednej z liter (A, B lub C) kolejnych pięć znaków to cyfry. Pierwsza cyfra wskazuje podstawowy pierwiastek stopowy:

- 2 – aluminium
- 3 – cynk
- 4 – mangan
- 5 – krzem
- 6 – metale ziem rzadkich
- 7 – cyrkon
- 8 – srebro
- 9 – itr

Magnez niestopowy znakuje się cyfrą 1.

Kolejne dwie cyfry wskazują grupę stopu według kodu:

Mg	00
MgAlZn	11
MgAlMn	12
MgAlSi	13
MgZnCu	21
MgZnREZr	51
MgREAgZr	52
MgREYZr	53

gdzie RE – metale ziem rzadkich.

Przedostatnia cyfra (1 lub 2) określa podgrupę stopu. Ostatnia cyfra oznaczenia wyróżnia gatunki stopów wewnątrz podgrupy (stosuje się cyfry od 0 do 9).

Przykłady oznaczenia literowo-cyfrowego stopów magnezu: EN-MB21210, EN-MC65220.

Oznaczenie literowe z podaniem symboli pierwiastków

Podstawą oznaczenia stopów magnezu są symbole chemiczne, po których występują liczby wskazujące minimalne lub nominalne zawartości odpowiednich pierwiastków stopowych. Oznaczenie rozpoczyna się od znaków EN-M oraz jednej z liter (A, B lub C) określających rodzaj wyrobu. Następnie wpisuje się symbol chemiczny magnezu Mg, a po nim następują symbole chemiczne pierwiastków stopowych, i liczby wyrażające zawartość pierwiastków stopowych w % mas. Jeżeli oznaczenie wymaga podania kilku pierwiastków stopowych powinny być one uporządkowane według ich zmniejszającej się zawartości w stopie w % mas. Przykłady oznaczenia literowego z podaniem symboli pierwiastków: EN-MCMgAl8Zn1, EN-MBMgAl5Mn.

Oznaczenie magnezu niestopowego po znakach EN-M oraz jednej z liter A, B lub C zawiera symbol chemiczny Mg, a następnie minimalną, wymaganą zawartość magnezu w % mas. z dokładnością do pierwszego lub drugiego miejsca po przecinku. Przykład: EN-MBMg99,75.

Uzupełnieniem przedstawionych systemów oznaczania magnezu i stopów magnezu jest określenie ich stanu po obróbce cieplnej i rodzaju procesu odlewania. Do oznaczenia stanu stopów magnezu po obróbce cieplnej stosuje się wg PN-EN 1753:2001 [227] następujące symbole:

- F – stan surowy,
- T4 – stan przesycony i naturalnie starzony,
- T5 – stan surowy i starzony sztucznie,
- T6 – stan przesycony i starzony sztucznie.

Natomiast dla oznaczenia rodzaju procesu odlewania:

- S– odlewanie w formach piaskowych,
- K– odlewanie w kokilach,
- D– odlewanie pod ciśnieniem,
- L– odlewanie precyzyjne.

Jednocześnie z przedstawionym sposobem oznaczania stopów magnezu na podstawie norm PN-EN 1754:2002 i PN-EN 1753:2001 stosowany jest system oznaczania tych stopów wg ASTM (*American Society for Testing Materials*). W systemie tym pierwiastki stopowe mają określone symbole literowe, a ich zawartość podaje się za pomocą liczb całkowitych, w kolejności zmniejszającej się zawartości tych pierwiastków w stopie. Oznaczenie stopu składa się więc z liter określających rodzaj pierwiastków stopowych i cyfr informujących o ich zawartości w stopie (tab. 8).

Dla określenia stanu stopów magnezu po procesie wytwarzania lub stosowanej obróbce cieplnej stosuje się oznaczenia wg ASTM przedstawione w tabeli 9.

Oznaczenie stanu stopów magnezu podaje się jednocześnie z literowo-cyfrowym znakiem określającym skład chemiczny stopu, np. ZK61-T6.

Tabela 8. Symbole literowe pierwiastków stopowych stosowane dla oznaczenia stopów magnezu wg ASTM [212]

Litera	Pierwiastek stopowy	Litera	Pierwiastek stopowy
A	Aluminium	M	Mangan
C	Miedź	Q	Srebro
E	Metale ziem rzadkich	S	Krzem
H	Tor	Y	Itr
K	Cyrkon	Z	Cynk
L	Lit		

Tabela 9. Oznaczenia stanu stopów magnezu wg ASTM [212]

Klasyfikacja ogólna	
F	Stan surowy, uzyskany w wyniku produkcji
O	Wyżarzony rekrystalizująco
H	Umocniony przez odkształcenie
T	Obrobiony cieplnie na określone, stabilne właściwości, inaczej niż F, O, H
W	Przesycony
Podgrupy dla stanu H	
H1	Umocniony tylko przez odkształcenie
H2	Umocniony przez odkształcenie i częściowo wyżarzony
H3	Umocniony przez odkształcenie, wyżarzony stabilizująco (stabilizowany)
Podgrupy dla stanu T	
T1	Chłodzony z podwyższonej temperatury i starzony naturalnie
T2	Wyżarzony (dotyczy tylko odlewów)
T3	Przesycony i umocniony przez odkształcenie na zimno
T4	Przesycony i starzony naturalnie
T5	Chłodzony z podwyższonej temperatury i starzony sztucznie
T6	Przesycony i starzony sztucznie
T7	Przesycony i stabilizowany
T8	Przesycony, odkształcony na zimno i starzony sztucznie
T9	Przesycony, starzony sztucznie i odkształcony na zimno
T10	Chłodzony, starzony sztucznie i odkształcony na zimno

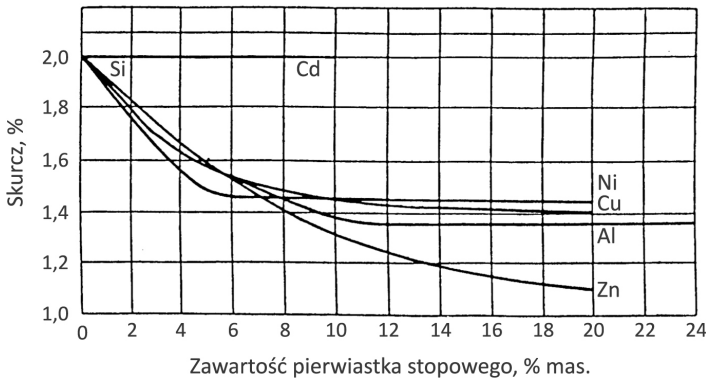
10.5. Odlewnicze stopy magnezu

Obecnie większość stopów magnezu jest odlewana pod ciśnieniem do form metalowych (wykonywanych ze stali) [12, 211, 228]. Stopiony metal jest wprowadzany przez otwór wlewowy do formy z dużą prędkością zależną od rozmiarów odlewu i grubości jego ścianek, składu chemicznego stopu oraz temperatury wygrzewania formy do odlewania. Podczas krystalizacji wywierane jest na ciekły metal duże ciśnienie od 40 do 1000 MPa. Duża prędkość krystalizacji od 100 do 1000°C/s prowadzi do uzyskania drobnoziarnistej mikrostruktury odlewów. Odlewy wykonane poprzez wtłaczanie ciekłego metalu pod ciśnieniem do metalowej kokili chłodzonej wodą cechuje wiele zalet: dokładność ich wymiarów – mniejsze koszty ewentualnej obróbki skrawaniem, duża jednorodność mikrostruktury odlewu oraz dobre właściwości wytrzymałościowe. Można tą metodą wykonywać odlewy o złożonym kształcie, przy czym są one gładkościenne. Ujemnym zjawiskiem jest natomiast duża skłonność odlewów do porowatości. Metoda odlewania ciśnieniowego umożliwia dużą wydajność produkcji odlewów i jest szczególnie odpowiednia dla stopów magnezu, ponieważ:

1. Większość gatunków stopów magnezu charakteryzuje duża rzadkość, sprzyjająca wytwarzaniu skomplikowanych i cienkościennych odlewów. Możliwe jest wykonywanie odlewów o grubości ścianek < 1 mm.
2. Magnez cechuje małe ciepło właściwe w porównaniu z innymi metalami. Na przykład w porównaniu z aluminium i cynkiem występuje proporcja odpowiednio 1 : 1,36 : 1,53. Oznacza to, że odlewy magnezu są szybko chłodzone. Sprzyja to drobnoziarnistości mikrostruktury odlewów oraz pozwala na wprowadzenie krótszego czasu cykli produkcyjnych i dodatkowo zmniejsza zużycie form.
3. Żelazo stanowiące podstawowy składnik materiału formy w warunkach odlewania rozpuszcza się w małym stopniu w stopach magnezu. Stopy magnezu mają mniejszą, w porównaniu ze stopami aluminium, tendencję do nalepiania na ścianki formy.

W urządzeniach do odlewania pod ciśnieniem wyróżnia się maszyny z zimną komorą odlewania i maszyny z gorącą komorą odlewania. Maszyny zimnokomorowe zasilane są metalem przelewany z zbiornika ciekłego metalu do komory odlewniczej maszyny. Stąd pod ciśnieniem jest wtryskiwany do formy. Operacja przelewania ciekłego metalu powoduje, że jego temperatura jest nieco niższa od likwidusu. Maszyny te stosowane są do odlewów o największych rozmiarach i o mniej skomplikowanym kształcie. Zasilanie kokili metalem w stanie półciekłym zmniejsza porowatość odlewów i pozwala na uzyskanie gładkich powierzchni. Ciekły metal o masie 10 kg lub większej może być wprowadzony do formy w czasie < 100 ms.

W maszynach gorącomorowych natomiast, ciekły metal jest dostarczany za pomocą kanału bezpośrednio ze zbiornika ciekłego metalu. Cechuje się więc wartością temperatury taką, jak ciekły metal w zbiorniku. Maszyny te mają krótszy cykl pracy. Są więc bardziej wydajne. Wyższa temperatura ciekłego metalu pozwala na stosowanie mniejszego ciśnienia.



Rys. 73. Wpływ pierwiastków stopowych na skurcz odlewniczy [12]

Stopy magnezu mogą być również odlewane do form piaskowych. Obecność pierwiastków stopowych zmniejsza skurcz odlewniczy (rys. 73), który ze względu na małą pojemność cieplną magnezu jest duży. Ogólne zasady formowania i odlewania wynikają z właściwości fizycznych i chemicznej aktywności magnezu. Mała gęstość magnezu powoduje wytwarzanie małego ciśnienia ciekłego metalu w formie. Może okazać się ono niewystarczające dla jej wypełnienia, zwłaszcza dla małych przekrojów formy. Mała pojemność cieplna magnezu powoduje także szybką krystalizację. Tendencja do szybkiej krystalizacji jest przyczyną zróżnicowania (w zależności od kształtu odlewu) czasu krzepnięcia ciekłego metalu w formie. W małych przekrojach formy proces krystalizacji zachodzi z dużą prędkością. W dużych przekrojach proces krystalizacji zachodzi wolniej. Prowadzi to do niejednorodności zarówno składu chemicznego, jak i mikrostruktury na przekroju odlewu. Dla uniknięcia wad spowodowanych tymi czynnikami konieczne jest stosowanie dużych nadlewów – stanowią zbiornik ciekłego stopu. Proporcja objętości odlewanej do rzeczywistego odlewu dla stopów magnezu wynosi od 4 : 1 do 5 : 1. Jest więc znacznie większa niż dla stopów aluminium. Istotne jest również odpowiednie usytuowanie systemu zasilania formy ciekłym metalem. Metal zalewający formę musi mieć zapewnioną ochronę przed tlenem zawartym w powietrzu. Najczęściej stosuje się pył siarkowy, który spalając się na dwutlenek siarki SO_2 tworzy atmosferę ochronną. Dla uniknięcia reakcji między ciekłym metalem a materiałem formy, do piasku użytego do wykonania form wprowadza się inhibitory.

Podwyższenie temperatury odlewania oraz wytwarzanie odlewów o dużych rozmiarach, które stygną wolno, zwiększa niebezpieczeństwo reakcji ciekłej metalforma. Dlatego wprowadza się do piasku formierskiego większą ilość inhibitora. Należy jednocześnie minimalizować zawartość wilgoci w piasku formierskim.

Minimalna grubość ścianki odlewów, wykonywanych przy zastosowaniu form piaskowych, uwarunkowana jest lejnością ciekłego stopu. Stąd, ponieważ lejność stopów magnezu jest mała (mniejsza niż stopów aluminium), odlewy piaskowe cechuje minimalna grubość ścianek od 3 do 4 mm, w zależności od rozmiarów odlewu.

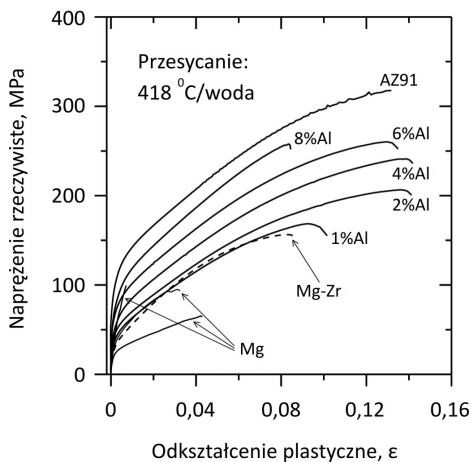
Stosowane jest także kokilowe odlewanie stopów magnezu (do form metalowych). Uzyskuje się drobnoziarnistą mikrostrukturę, większą dokładność wymiarów odlewów oraz lepszą jakość ich powierzchni. Można wytwarzać odlewy o cienkich ściankach (minimalna grubość – 2 mm). Kokile metalowe, ze względu na małą pojemność cieplną magnezu, przed odlewaniem są nagrzewane do temperatury 300-400°C.

10.5.1. Stopy magnezu z aluminium

Wyniki badań monokryształów magnezu o zawartości aluminium kilka procent wskazują, że aluminium, podobnie jak inne pierwiastki stopowe, na przykład cynk lub lit, powoduje wzrost krytycznego naprężenia ścinania w płaszczyźnie (0001) i jednocześnie zmniejsza krytyczne naprężenie ścinające w płaszczyźnie pryzmatycznej (10 $\bar{1}0$) [229, 230]. Efektem tych przeciwstawnych tendencji jest zwiększenie wartości granicy plastyczności polikryształów. Natomiast możliwość odkształcania w systemie {10 $\bar{1}0$ } <1 $\bar{2}10$ > zwiększa plastyczność stopów Mg-Al w porównaniu z czystym magnezem [231]. Umocnienie roztworowe ma istotny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie stopów Mg-Al, nawet w stanie starzonym. Celotto i Bastow [144] stwierdzili, że w stopie AZ91 po starzeniu w temperaturze 200°C w ciągu długiego czasu (6 dni), duża liczba atomów aluminium pozostaje nadal w roztworze stałym. Wzrost zawartości aluminium powoduje także zmniejszenie rozmiarów średnicy ziarna stopów Mg-Al [213, 232]. W połączeniu z umocnieniem roztworowym pozwala to uzyskać dodatkowy efekt umocnienia stopu, zgodnie z zależnością Halla-Petcha. Zwiększenie zawartości aluminium od 1 do 8% powoduje zmniejszenie średnicy ziarna w stopie Mg-Al od 321 do 95 μm [232].

Wzrost zawartości aluminium w stopie powoduje zwiększenie naprężenia plastycznego płynięcia (rys. 74). Krzywe rozciągania stopów dwuskładnikowych Mg-Al, stopu AZ91 i magnezu modyfikowanego cyrkonem zdecydowanie różnią się od krzywej rozciągania czystego magnezu – przede wszystkim pod względem wydłużenia. Zwiększenie plastyczności stopów spowodowane jest uaktywnieniem poślizgu w systemie pryzmatycznym, natomiast magnezu modyfikowanego cyrkonem spowodowane jest zmniejszeniem rozmiarów ziarn. Duże różnice w przebiegu krzywych rozciągania i mała plastyczność czystego magnezu spowodowane są jego

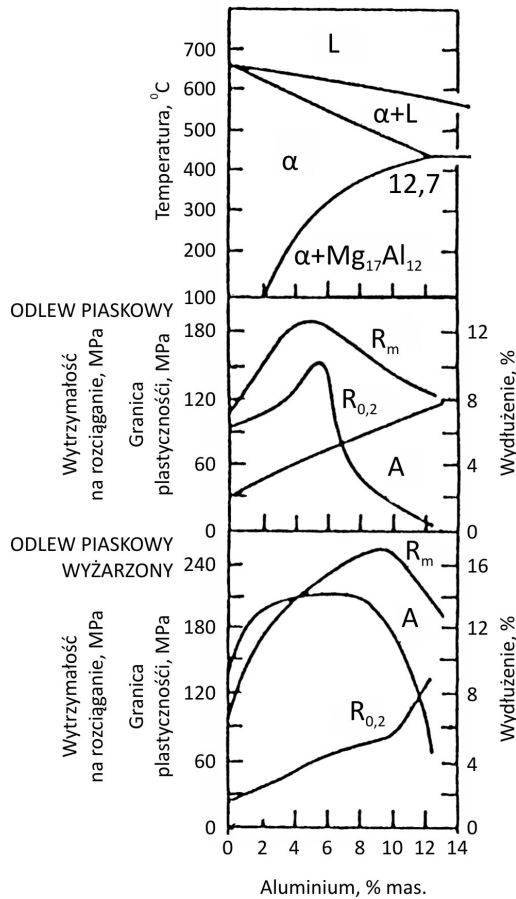
gruboziarnistością (średnica ziarna 1000-3000 μm) [232]. Analiza wyników badań mechanicznych prowadzi do wniosku, że zwiększenie zawartości aluminium w stopie zwiększa efekt umocnienia podczas odkształcania, zwłaszcza w zakresie dużego odkształcenia plastycznego [232].



Rys. 74. Krzywe rozciągania przesyconych, dwuskładnikowych stopów Mg-Al, stopu AZ91, oraz magnezu modyfikowanego cyrkonem (Mg-Zr) i niemodyfikowanego (Mg) [232]

Stopy, których podstawowym dodatkiem jest aluminium należą do najstarszych i najbardziej rozpowszechnionych odlewniczych stopów magnezu. W przemyśle stosuje się stopy: Mg-Al-Zn, Mg-Al-Mn, Mg-Al-Si i Mg-Al-RE. Mają zwykle zawartość aluminium 6-10%. Zawartość aluminium determinuje ich właściwości mechaniczne oraz nadaje lejność. Ponadto zawierają cynk do 3% lub krzem do 1,5% Si – pierwiastki te zwiększają właściwości wytrzymałościowe, oraz niewielką ilość (0,1-0,3%) manganu. Mangan wiąże żelazo (tworząc z magnezem i żelazem fazę międzymetaliczną) i poprawia odporność stopów na korozję. Do niektórych gatunków stopów wprowadza się metale ziem rzadkich od 1 do 2%. Stosowane są także stopy magnezu o małej zawartości aluminium (ok. 2%). Stopy te cechuje większa ciągliwość i odporność na pękanie. Drobnociarność mikrostruktury stopów magnezu uzyskuje się zwykle przez przegrzanie ciepłego metalu przed odlaniem. Wpływ zawartości aluminium na właściwości mechaniczne stopów odlanych do formy piaskowej przedstawiono na rysunku 75.

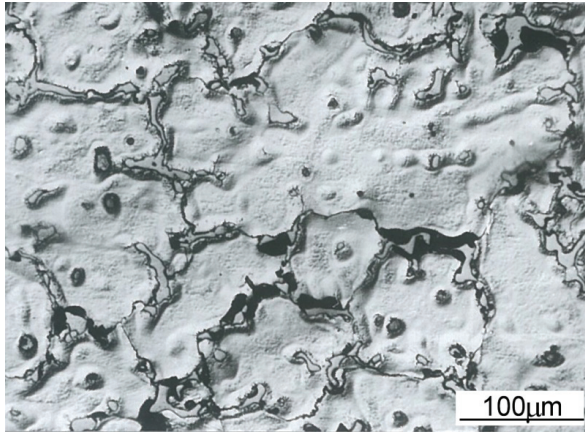
W stopach o zawartości Al > 2% tworzy się faza $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (rys. 75). Wzrost zawartości tej fazy powoduje, że plastyczność odlewów dla zawartości Al > 6% znacznie się zmniejsza. Zmniejszenie plastyczności wpływa także pośrednio na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie (rys. 75, odlew).



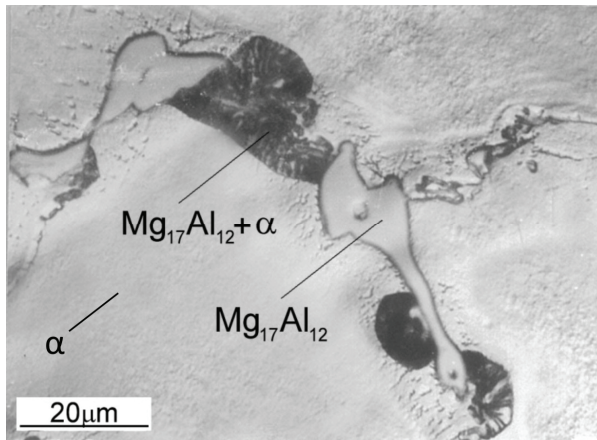
Rys. 75. Wpływ zawartości aluminium i wyżarzania na właściwości mechaniczne odlewów piaskowych ze stopu Mg-Al [28]

Mikrostrukturę odlanego do kokili stopu o zawartości Al-9%, Zn-0,8% i Mn-0,3% (rys. 76 i 77) cechuje obecność wydzieleni związku międzymetalicznego $Mg_{17}Al_{12}$ na granicach międzydendrytycznych fazy α .

Objętość względna i rozmieszczenie cząstek tej kruchej fazy determinuje właściwości mechaniczne stopów Mg-Al. Podczas krzepnięcia stopu faza $Mg_{17}Al_{12}$ krystalizuje na granicach dendrytów. Dodatkowo, faza ta wydziela się jako składnik struktury komórkowej ($Mg_{17}Al_{12} + \alpha$). Długotrwałe wygrzewanie stopów Mg-Al w temperaturze 420°C prowadzi do rozpuszczania fazy $Mg_{17}Al_{12}$ oraz zmniejsza segregację dendrytyczną. Powoduje to przesunięcie progu kruchości stopu do większej zawartości aluminium. Jednocześnie zwiększa się plastyczność stopów oraz wytrzymałość na rozciąganie (rys. 75, odlew piaskowy wyżarzony).



Rys. 76. Mikrostruktura stopu AZ91 w stanie lanym [81]



Rys. 77. Mikrostruktura stopu AZ91 (rys. 75). Widoczne cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ na granicach dendrytów (fazy α) oraz struktura komórkowa $Mg_{17}Al_{12} + \alpha$ [81]

W praktyce najczęściej stosowanym stopem magnezu z aluminium jest AZ91. Jest to stop o największej zawartości aluminium spośród wszystkich gatunków stopów technicznych magnezu. Ze wzrostem zawartości aluminium zwiększa się lejność stopów magnezu. Aluminium zwiększa ich rzadkoplątność, jednak jednocześnie zwiększa również tendencję do mikroporowatości odlewu. Cynk poprawia także rzadkoplątność oraz powoduje umocnienie stopu. Zawartość cynku jest jednak ograniczana ze względu na skłonność stopów do pęknięcia na gorąco podczas krystalizacji [204, 212].

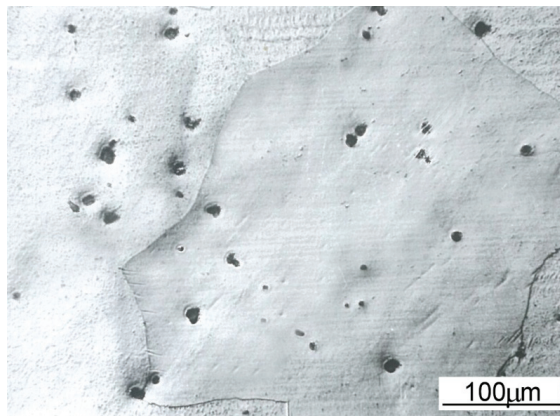
Odlewnicze stopy Mg-Al wykazują skłonność do mikroporowatości, zwłaszcza przy zawartości aluminium wynoszącej ok. 9% [233, 234]. Ze względu na odpor-

ność na korozję, w niektórych stopach silnie ogranicza się zawartość zanieczyszczeń – żelaza i niklu.

Ponieważ rozpuszczalność aluminium w magnezie zmniejsza się od 12,7% mas. w temperaturze 437°C do ok. 2% w temperaturze pokojowej (rys. 75 – układ równowagi fazowej), należy oczekiwać, że stopy Mg-Al umacniają się będą podczas starzenia. Wprowadzanie pierwiastków stopowych do roztworu stałego magnezu jest procesem wymagającym długiego wygrzewania stopu. Stop AZ63 wygrzewa się ok. 10 h, czas wygrzewania stopu AZ91 sięga kilkudziesięciu godzin. Ogólnie, można przyjąć, że im wyższa jest zawartość aluminium w stopie, tym czas ten jest większy. Efekt umocnienia w istotny sposób zależy od temperatury starzenia. Największy efekt umocnienia uzyskano po starzeniu w temperaturze 100°C w dużym czasie wygrzewania [153], (rys. 60). Starzenie w praktyce przemysłowej prowadzi się w temperaturze 200-250°C w czasie kilku godzin. Przesycony roztwór stały aluminium w magnezie ulega jednak przemianie fazowej bezpośrednio do równowagowych wydzieliń fazy $Mg_{17}Al_{12}$ – nie tworzą się fazy pośrednie. Ponadto, wydzielone cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ mają dość duże rozmiary, stąd też umocnienie uzyskane w wyniku starzenia tych stopów jest mniejsze w porównaniu do stopów aluminium. Mimo, iż ma ono duże znaczenie praktyczne, to jednak stopy te są generalnie stosowane w stanie lanym (zwykle ciśnieniowo) lub są wyżarzane po odlaniu [211].

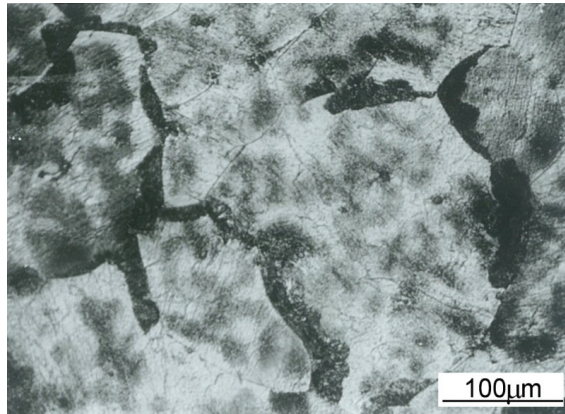
Podczas starzenia przesyconych stopów obserwuje się procesy wydzielania nieciągłego i ciągłego. Temperatura starzenia i zawartość aluminium wpływają na rodzaj wydzieliń w starzonym stopie Mg-Al (rys. 57). Wydzielanie ciągłe zachodzi wewnątrz ziarn, natomiast wydzielanie nieciągłe rosną od granic do wnętrza ziarn.

Mikrostrukturę stopu AZ91 w stanie przesyconym cechuje obecność w osnowie cząstek fazy, które mimo wielogodzinnego wygrzewania stopu nie ulegają rozpuszczeniu (rys. 78). Skład chemiczny tej fazy to: Al 68%, Mn 25%, Mg 6,7% i Ca 0,3%.

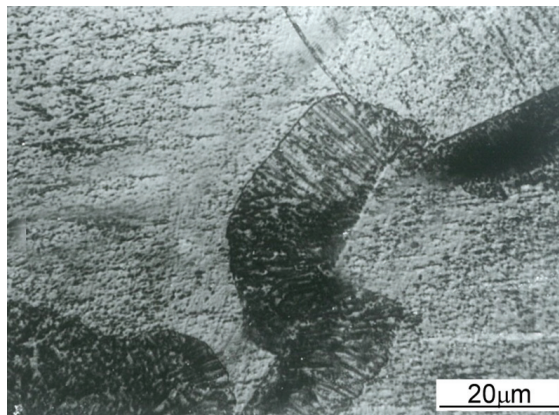


Rys. 78. Mikrostruktura stopu AZ91 po przesyconiu w wodzie (wygrzewanie w temperaturze 420°C w czasie 48 h [81])

Starzenie stopu w temperaturze 200°C w czasie 2 h powoduje tworzenie się w pobliżu granic ziarn wydzieleni nieciągłych tworzących strukturę komórkową – naprzemiennie rozmieszczone płytki fazy międzymetalicznej $Mg_{17}Al_{12}$ oraz roztworu stałego aluminium w magnezie (faza α), a także wydzieleni ciągłych fazy $Mg_{17}Al_{12}$ wewnątrz ziarn (rys. 79 i 80). Wydzielenia ciągłe charakteryzuje kierunkowość ułożenia (rys. 80) zależna od orientacji krystalicznej poszczególnych ziarn stopu.

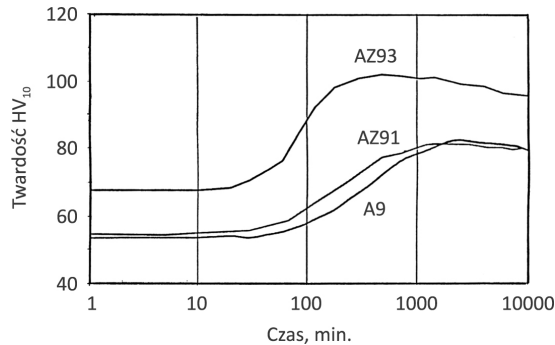


Rys. 79. Mikrostruktura stopu AZ91 po przesyleniu i starzeniu w temperaturze 200°C w czasie 2 h [81]



Rys. 80. Mikrostruktura stopu AZ91 po przesyleniu i starzeniu w temperaturze 200°C w czasie 2 h [81]

Zawartość pierwiastków stopowych wpływa na efekt starzenia (rys. 81). Krzywe starzenia stopów: dwuskładnikowego A9 (Mg-Al 9%) oraz AZ91 i AZ93 o zawartości odpowiednio: Al 9% i Zn 1% oraz Al 9% i Zn 3% wskazują na istotną rolę cynku. Zwiększa on efekt umocnienia oraz wpływa na kinetykę starzenia.



Rys. 81. Krzywe starzenia stopów A9, AZ91 i AZ93 w temperaturze 200°C [235]

Stopy magnezu przesycone i starzone (w stanie T6) mają tendencję do pęknięcia sezonowego w obecności naprężenia > 50% $R_{0,2}$ [211].

Stop AZ91 ma dobre właściwości wytrzymałościowe i małą plastycność (wydłużenie ok. 2-3%). Spośród stopów magnezu z aluminium większą plastycnością cechują się stopy niezawierające cynku – serii AM wg ASTM. Stopy te mają wydłużenie do 8-10% oraz mniejszą wytrzymałość na rozciąganie, a odlewanie ciśnieniowe pozwala zrekompensować tę różnicę. Mniejsza zawartość aluminium w stopach serii AM powoduje pogorszenie ich odporności na korozję [204].

Stopy Mg-Al przeznaczone są do pracy w temperaturze do 110-120°C [204, 211, 212]. Odporność na pełzanie stopów Mg-Al powyżej tej temperatury jest za mała i ogranicza ich stosowanie. Dodatek wapnia do stopów magnezu z aluminium zwiększa ich twardość i powoduje także zmniejszenie wpływu temperatury na spadek twardości do wartości temperatury 350°C. Najlepszy efekt uzyskano dla proporcji Ca : Al > 0,8 [236]. Stwierdzono, że przyczyną tego korzystnego zjawiska są wydzielone cząstki fazy Mg_2Ca . W stopie Mg-Al-Ca zidentyfikowano dwie fazy Lavesa typu $Al_2(Mg,Ca)$ [237]. Należy podkreślić, że dodatek wapnia do stopów magnezu z aluminium poprawia wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej temperaturze, jednocześnie jednak powodując skłonność tych stopów do pęknięcia na gorąco [211, 212].

Odlewanie ciśnieniowe jest szczególnie odpowiednie dla stopów magnezu z aluminium ze względu na ich dobre właściwości odlewnicze. Duży stopień przechłodzenia podczas krystalizacji zapewnia rozdrobnienie ziarn w odlewie. Jest to istotne, ponieważ stopy te nie mogą być modyfikowane cyrkonem. Mikrostruktura odlewu ciśnieniowego AZ91 różni się od mikrostruktury wlewka przede wszystkim rozmiarem ziarn. Średnia średnica ziarna w odlewach ciśnieniowych wynosi 15-20 μm [238, 239], natomiast we wlewkach ok. 300 μm [239]. Duża prędkość krystalizacji ciekłego stopu podczas odlewania ciśnieniowego prowadzi do utworzenia struktury komórkowej. Zarodkami są kryształy fazy α (roztwór stały aluminium w magnezie), natomiast ściankami komórek jest eutektyka $\alpha + Mg_{17}Al_{12}$ krystalizująca z pozostałe-

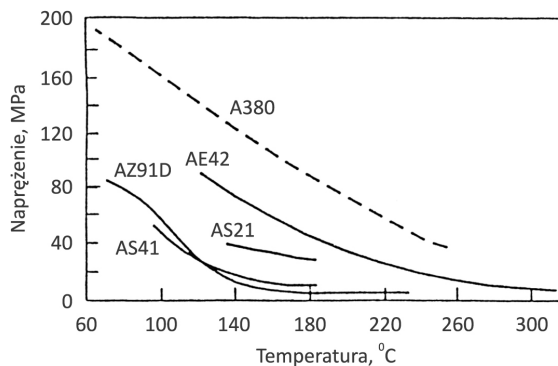
go, wzbogaconego w aluminium, ciekłego stopu. Kryształy α mają kształt dendrytów. Wzajemny kontakt mechaniczny dendrytów podczas krystalizacji stopu powoduje ich nadłamywanie i rozdrobnienie. Duże przechłodzenie podczas odlewania ciśnieniowego powoduje, że krystalizacja jest nierównowagowa – roztwór stały aluminium w magnezie jest przesycony i ma niejednorodny skład chemiczny [238].

Mikrostruktura odlewu ukształtowana podczas odlewania ciśnieniowego stopów magnezu z aluminium wpływa korzystnie na ich odporność na pełzanie w temperaturze 70-120°C. Odporność na pełzanie stopów magnezu odlewanych ciśnieniowo zależy od ich umocnienia roztworowego – stężenia pierwiastków stopowych rozpuszczonych w magnezie (w dendrytach) oraz od umocnienia granic międzidendrytycznych cząstkami faz międzymetalicznych. Atomy pierwiastków stopowych, znajdujące się w roztworze stałym, zwiększają odporność stopu na pełzanie, tworząc atmosfery wokół dyslokacji. Cząstki faz międzymetalicznych zwiększają natomiast odporność na pełzanie przez hamowanie poślizgu wzdłuż granic ziarn.

W odlewie ciśnieniowym ze stopu AZ91 w warunkach pełzania wydzielają się z przesyconego roztworu stałego cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$. Cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ mają bardzo małe rozmiary i – jak stwierdzono w pracach [238, 240] – są częściowo koherentne z osnową. Umocnienie stopu AZ91 cząstkami $Mg_{17}Al_{12}$ powoduje jego dobrą odporność na pełzanie do temperatury 120°C. Podwyższenie temperatury pełzania prowadzi do rozrostu cząstek fazy $Mg_{17}Al_{12}$ – występuje zjawisko mięknięcia i rozpoczyna się pełzanie przyspieszone. Jednocześnie obserwuje się dyslokacje, przemieszczające się przede wszystkim w płaszczyźnie (0001), oraz segmenty dyslokacji w innych płaszczyznach. Sugeruje to poślizg poprzeczny dyslokacji [238]. Przemieszczanie się dyslokacji jest kontrolowane przez atomy pierwiastków stopowych rozpuszczonych w sieci krystalicznej osnowy – roztworu α . Stąd odporność na pełzanie stopu odlanego ciśnieniowo zależy od stopnia przesylenia roztworu stałego α atomami aluminium.

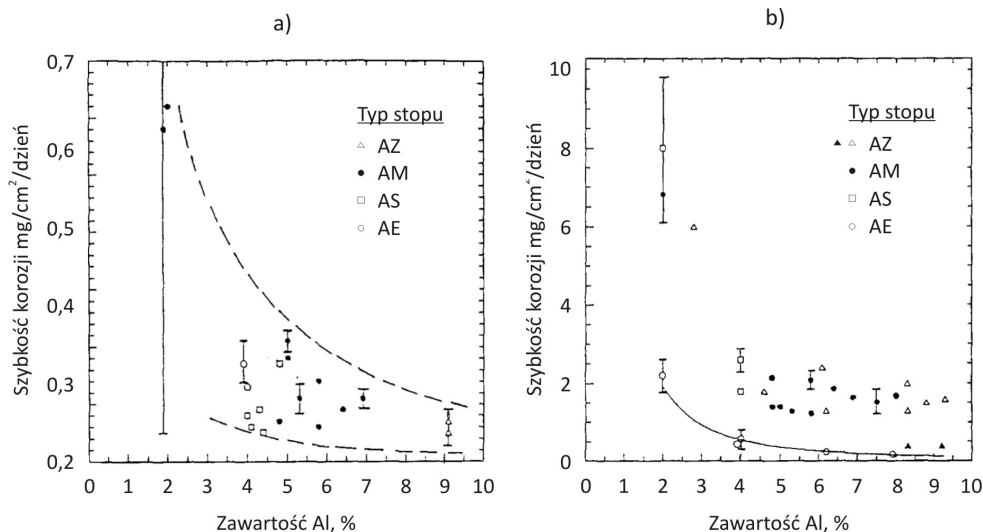
Większą odporność na pełzanie stopu Mg-Al w zakresie temperatury 120-150°C i przy małym obciążeniu uzyskuje się przez wprowadzenie krzemu o zawartości 1%. Jednocześnie obniża się zawartość aluminium, nawet do 2%, mimo pogarszającej się rzadkości. Dodatek krzemu zmniejsza objętość względną wydzielonych cząstek fazy $Mg_{17}Al_{12}$, powstaje natomiast faza Mg_2Si , której cząstki są bardziej odporne na koagulację w zakresie temperatury 120-150°C [238, 240]. Warunkiem skuteczności oddziaływania krzemu jest drobnoziarnistość wydzieleni fazy Mg_2Si . Z tego względu zastosowanie stopów Mg-Al-Si jest ograniczone do odlewów ciśnieniowych. Odlewy ciśnieniowe są szybko chłodzone, wtedy na granicach ziarn tworzą się drobne cząstki fazy Mg_2Si twardej i o dużej stabilności cieplnej w tej temperaturze. Do tej grupy stopów należą wg ASTM – AS41 (MgAl_{4,5}Si₁Mn_{0,3}) i AS21 (MgAl_{2,2}Si₁Mn_{0,3}) stosowane na odlewy części samochodowych [211, 212].

Poprawę odporności na pełzanie odlewanych ciśnieniowo stopów Mg-Al uzyskano przez dodatek metali ziem rzadkich (RE). Stosuje się stop ceru z innymi metalami ziem rzadkich – miszmetal (niem. *mischmetall*). Na przykład stop o składzie: Ce 55%, La 20%, Nd 15%, Pr 5%, inne pierwiastki 5%. W mikrostrukturze stopu AE42 (MgAl4RE2) po odlaniu i starzeniu stwierdzono występowanie między dendrytami (roztwór stały) dwóch rodzajów cząstek faz międzymetalicznych o różnej morfologii: Al₁₁RE₃ (lamelarne) oraz Al₂RE (równoosiowe) [241]. Faza Al₂RE dominuje pod względem ilościowym (objętości względnej) w porównaniu z fazą Al₁₁RE₃. Obie fazy są stabilne cieplnie do temperatury 200°C i zwiększają odporność stopu na pełzanie. Wydzielanie cząstek fazy Mg₁₇Al₁₂ podczas pełzania powoduje zmniejszenie zawartości aluminium w roztworze stałym. Dodatkowo, koagulacja cząstek tej fazy prowadzi do zmniejszenia odporności na pełzanie stopu w temperaturze > 150°C. Wzrost zawartości metali ziem rzadkich do 4% przy tej samej zawartości Al (stop AE44) pozwala w większym stopniu wykorzystać aluminium i zwiększyć objętość względną faz międzymetalicznych Al₂RE i Al₁₁RE₃. W efekcie uzyskano większą odporność na pełzanie stopu AE44 w porównaniu ze stopem AE42 [242]. Podkreślić należy, że gatunki stopów Mg-Al-RE przeznaczone są do odlewania ciśnieniowego. Mniejsza prędkość chłodzenia powoduje powstawanie podczas krystalizacji dużych cząstek faz Al₂RE i Al₁₁RE₃. Stwierdzono, że w warunkach pełzania występuje także zarodkowanie fazy Mg₁₂Ce na granicach ziarn. Cząstki tej fazy hamują również poślizg wzdłuż granic ziarn [211, 212]. Jednak porównanie charakterystyki pełzania stopów magnezu AZ91, AS41, AS21 i AE42 (MgAl4RE2Mn0,3) i stopu aluminium A380 jest niekorzystne dla stopów magnezu (rys. 82).



Rys. 82. Wpływ temperatury na granicę pełzania ($\epsilon = 0,1\%$, czas 100 godzin) stopów magnezu i stopu aluminium A380 [204]

Aluminium wywiera korzystny wpływ na odporność na korozję stopów magnezu. Zwykle próby odporności na korozję stopów magnezu prowadzi się w środowisku chlorkowym – 5% roztworze wodnym NaCl w postaci mgły lub bezpośrednio w roztworze. Odporność na korozję zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości aluminium w stopie, zwłaszcza do zawartości 4% Al (rys. 83).



Rys. 83. Prędkość korozji stopów magnezu z aluminium (odlewy ciśnieniowe) w 5% wodnym roztworze NaCl: a) zraszanych mgłą – 10 dni, b) zanurzonych w roztworze – 3 dni [243]

W stopach magnezu zawierających jeszcze więcej aluminium zwiększenie odporności na korozję jest już mniejsze. Korzystny wpływ aluminium spowodowany jest dobrą odpornością na korozję fazy międzymetalicznej Mg₁₇Al₁₂. Częstki tej fazy wydzielają się na granicach ziarn i stanowią ochronę przed oddziaływaniem chlorków. Stwierdzono, że osnowa stopu (o mniejszej zawartości aluminium) ma mniejszą odporność na korozję w porównaniu z granicami ziarn [243].

10.5.2. Stopy magnez-cynk-miedź

Obecność cynku w stopach magnezu zwiększa ich lejącość oraz skłonność do umacniania wydzieleniowego. Miedź wpływa korzystnie na ich plastyczność, przede wszystkim zmniejsza rozmiary ziarn [243, 244]. Zawartość manganu 0,2-0,7% zapobiega przestarzeniu i zwiększa wytrzymałość na rozciąganie stopu Mg-Zn-Cu [244]. Dwuskładnikowych stopów Mg-Zn nie stosuje się w praktyce. Nie można uzyskać drobnych ziarn w odlewie przez przegrzanie ciekłego stopu przed odlewaniem. Miedź podwyższa temperaturę eutektyczną w porównaniu do stopu dwuskładnikowego Mg-Zn. Umożliwia więc stosowanie wyższej temperatury prze-

sycania i wprowadzenie do roztworu stałego większej zawartości cynku i miedzi. W efekcie zwiększa się efekt umacniania wydzieleniowego. Na przykład stop Mg-7%Zn po starzeniu w temperaturze 160°C uzyskał maksymalną twardość 87 HV, natomiast stop MgZn6Cu3Mn0,1 – 108 HV [245]. Obecność miedzi w stopie powoduje, że tworzące się podczas starzenia cząstki faz międzymetalicznych występują w większej dyspersji, niż w dwuskładnikowym stopie Mg-Zn. Stwierdzono, że wydzielenia fazy β_1' umacniające stopy magnezu mają większe rozmiary i są bardziej nierównomiernie rozmieszczone w stopach dwuskładnikowych, niż w stopie trójskładnikowym z zawartością miedzi [245, 246]. Stwierdzono także, że możliwe jest starzenie naturalne stopów Mg-Zn-Cu [245-247] lub ich starzenie sztuczne w relatywnie niskiej (poniżej 100°C) temperaturze [248]. Dodatek miedzi zmniejsza czas starzenia naturalnego dla uzyskania maksymalnej twardości od kilku miesięcy dla stopu Mg-Zn do kilku tygodni dla stopu Mg-Zn-Cu [245, 248]. Stopy magnezu starzone naturalnie umacniają się wskutek tworzenia się na płaszczyźnie przyrmatycznej $\{10\bar{1}0\}$ stref GP oraz częściowo koherentnych wydzieleni fazy Mg₂Zn₃ o dużym stopniu dyspersji [246, 247]. Twardość stopu Mg-Zn-Cu po starzeniu naturalnym jest o kilka stopni Vickersa mniejsza od twardości po starzeniu sztucznym [245, 246]. Standardowa obróbka cieplna stopów Mg-Zn-Cu polega na wygrzewaniu w temperaturze ok. 440°C w czasie kilku godzin, przesycaaniu w wodzie, oraz starzeniu w temperaturze 180-200°C w czasie 16-24 godzin [211].

Stopy Mg-Zn-Cu (oznaczenie ZC według ASTM) mają dobrą wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze pokojowej i podwyższonej do 150°C [243]. Są odlewane do form piaskowych lub odlewane kokilowo, rzadziej ciśnieniowo i nie wykazują skłonności do mikroporowatości. Miedź powoduje jednak obniżenie odporności na korozję stopów magnezu. Odporność na korozję stopu Mg-Zn-Cu maleje ze wzrostem zawartości miedzi [243, 244].

10.5.3. Stopy magnezu zawierające cyrkon

Cyrkon jest modyfikatorem mikrostruktury magnezu i jego stopów – powoduje silne rozdrobnienie ziarn. W konsekwencji umożliwia uzyskanie dobrych właściwości mechanicznych. Już mała zawartość cyrkonu w stopie magnezu powoduje całkowitą modyfikację kolumnowej i gruboziarnistej mikrostruktury odlewów. Modyfikacji cyrkonem nie poddają się tylko stopy magnezu z aluminium i manganem. Pierwiastki te tworzą z cyrkonem związki międzymetaliczne, które krystalizując usuwają cyrkon z ciekłego stopu. Cyrkon tworząc z żelazem fazy międzymetaliczne powoduje także zmniejszenie zawartości żelaza w osnowie stopów magnezu. Dlatego w stopach magnezu zawierających cyrkon zbędny jest dodatek manganu. Rolą manganu jest bowiem utrzymywanie niskiej zawartości żelaza i w konsekwencji zapobieganie nadmiernej skłonności do korozji tych stopów.

Modyfikacja cyrkonem jest czynnikiem stymulującym rozwój stopów magnezu. Możliwość uzyskania przez stopy magnezu drobnoziarnistej mikrostruktury, bez konieczności stosowania dużego przechłodzenia podczas krystalizacji, była podstawą rozwoju wielu ich gatunków przeznaczonych do odlewania w formach piaskowych oraz kokilach metalowych. Do tej grupy należą stopy magnezu do pracy w podwyższonej temperaturze, których głównymi pierwiastkami stopowymi są metale ziem rzadkich – itr, tor, a także srebro i cynk. Drugą grupę stopów magnezu modyfikowanych cyrkonem stanowią stopy Mg-Th-Zr oraz Mg-Zn-Zr.

Stopy magnezu zawierające cyrkon charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w podwyższonej. Właściwości mechaniczne tych stopów są większe w porównaniu z właściwościami stopów Mg-Al-Zn. Stosowane są na silniej obciążone elementy.

10.5.3.1. Stopy z metalami ziem rzadkich (RE)

Wprowadzenie metali ziem rzadkich do stopów magnezu powoduje ich umocnienie roztworowe oraz umożliwia efektywną obróbkę cieplną poprzez umacnianie wydzieleniowe. Metale ziem rzadkich: cer, neodym, lantal, gadolin i praeodym tworzą z magnezem układy równowagi fazowej z przemianą eutektyczną. Eutektyka jest mieszaniną roztworu stałego metali ziem rzadkich w magnezie i faz międzymetalicznych. Rozpuszczalność metali ziem rzadkich w magnezie jest mała (rys. 68) i zmniejsza się z obniżaniem temperatury (z wyjątkiem gadolinu, którego rozpuszczalność w temperaturze eutektycznej wynosi 4,5%).

Stopy magnezu w stanie lanym mają mikrostrukturę złożoną z ziarn roztworu stałego i eutektyki. Eutektyka utworzona z udziałem metali ziem rzadkich ma niską temperaturę topnienia. Stąd stopy te mają dobre właściwości odlewnicze. Zawartość metali ziem rzadkich w stopach z magnezem wynosi od 1 do 4%. W praktyce, do wprowadzania metali ziem rzadkich stosuje się miszmetale z głównym pierwiastkiem cerem (Ce 55%, La 20%, Nd 15%, Pr 5%, inne 5%) lub neodymem (Nd 80%, Pr 16%, Gd 2%, inne 2%) [211]. Zawartość cyrkonu, powodującego rozdrobnienie ziarn mikrostruktury, (co jest jednym z czynników podnoszących właściwości wytrzymałościowe) wynosi 0,2-1,0%. Dalszy wzrost wytrzymałości na rozciąganie tych stopów jest możliwy w procesie umacniania wydzieleniowego.

Pierwsze stopy magnezu miały zawartość metali ziem rzadkich RE 2,5-4,4% oraz Zr 0,2-1,0% (wg ASTM stopy EK). Wprowadzono je do produkcji, gdy w końcu lat 40. ubiegłego stulecia stwierdzono, że dodatki stopowe La, Ce i Nd pozwalają uzyskać stopy magnezu o wysokiej stabilności cieplnej oraz większej wytrzymałości na rozciąganie. Jednocześnie dodatek cyrkonu rozdrabnia ich ziarno [204]. Rozwój stopów magnezu z metalami ziem rzadkich doprowadził do utworzenia trzech podstawowych typów tych stopów: Mg-RE-Zn-Zr, Mg-RE-Ag-Zr oraz Mg-RE-Y-Zr. Według ASTM ozna-

czenie stopów zawierających cynk rozpoczyna się od EZ (większa zawartość metali ziem rzadkich niż cynku) lub od ZE (mniejsza zawartość metali ziem rzadkich niż cynku). Taka sama zasada dotyczy stopów zawierających srebro – EQ lub QE. Oznaczenie stopów magnezu z dodatkiem itru rozpoczyna się od liter WE.

Stopy Mg-RE-Zn-Zr

Zawartość cynku – do 3% wyraźnie poprawia właściwości mechaniczne stopów magnezu w temperaturze pokojowej. Wprowadzenie metali ziem rzadkich do stopu Mg-Zn zwiększa odporność na pełzanie i lejnosc, a jednocześnie powoduje zmniejszenie właściwości mechanicznych [204]. Jednoczesne wprowadzenie cynku i metali ziem rzadkich do stopu wiąże się z pewnym kompromisem. Stop ZE41 (MgZn4RE1,2Zr0,7) posiada dobrą wytrzymałość na rozciąganie do temperatury 200°C. Natomiast stop EZ33 (MgRE3,5Zn2,5Zr0,6) ma większą odporność na pełzanie i może pracować w temperaturze do 250°C. Stop ten cechuje także dobra lejnosc. Jest stosowany w wytwarzaniu szczelnych odlewów, niekoniecznie przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze [243]. Stwierdzono duże efekty umocnienia wydzieleniowego w stopach zawierających Zn i metale ziem rzadkich. Maksymalne umocnienie podczas starzenia uzyskują te stopy, w których wydzielenia są koherentne z osnową. Stopy tego typu stosowane są na obudowy silnika i skrzyni biegów pracujących w temperaturze 120-205°C [243].

Stopy Mg-RE-Ag-Zr

Srebro jest wprowadzane do stopów magnezu z metalami ziem rzadkich w ilości 1-3%. Dodatek srebra zwiększa efekty umocnienia wydzieleniowego oraz powoduje przesunięcie mięknięcia tych stopów do wyższej temperatury. Srebro zmniejsza jednak wyraźnie odporność stopów na korozję. Stosowane najczęściej gatunki stopów tej grupy to: QE22 (MgAg2,5RE2Zr) i EQ21 (MgRE2Ag1,5Zr). Stopy magnezu zawierające srebro mają dobrą wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze pokojowej. Granica plastyczności stopów QE22 i EQ21 do temperatury 200°C zmniejsza się w sposób umiarkowany i wynosi w 200°C ok. 175 MPa [204]. Powyżej temperatury 200-250°C granica plastyczności stopów magnezu z metalami ziem rzadkich i srebrem zmniejsza się znacznie. Stopy wykazują także dobrą odporność na pełzanie do temperatury ok. 200°C. Są spawalne. Dobre właściwości mechaniczne stopów Mg-RE-Ag-Zr powodują, że są stosowane na odpowiedzialne elementy maszyn. Szerszą aplikację ogranicza cena stopów, na którą wpływa zawarte w nich srebro.

Stopy Mg-RE-Y-Zr

Stopy Mg-RE-Y-Zr mają zawartość itru do 5,5% oraz metali ziem rzadkich 2,0-4,0%, głównie neodym i cyrkon. Stopy o zawartości itru (oznaczenie WE wg

ASTM), mają dobre właściwości odlewnicze. Stopy obrabiane cieplnie cechuje odporność na korozję porównywalna z odpornością na korozję odlewniczych stopów aluminium [204]. Problemem technologicznym jest wprowadzanie itru do magnezu ze względu na jego wysoką temperaturę topnienia (1552°C) oraz duże powinowactwo do tlenu. Dlatego itr wprowadza się zazwyczaj przy pomocy miszmetalów o zawartości itru ok. 75% (miszmetal zawiera także neodym oraz inne metale ziem rzadkich). Mikrostruktura odlewu składa się z dendrytów roztworu stałego oraz cząstek fazy $\text{Mg}_{14}\text{Nd}_2\text{Y}$ na granicach dendrytów. Faza $\text{Mg}_{14}\text{Nd}_2\text{Y}$ podczas wyżarzania ulegają rozpadowi – Nd i Y przechodzą do roztworu stałego. Najczęściej stosowanymi stopami są: WE54 (Mg-Y5RE4Zr) i WE43 (MgY4RE3Zr). Umocnienie roztworowe związane z obecnością atomów itru w sieci krystalicznej magnezu jest większe niż umocnienie spowodowane wprowadzeniem cynku lub aluminium [249]. Stopień umocnienia dH/dc (dH – przyrost twardości odniesiony do przyrostu zawartości dc atomów pierwiastków stopowych w roztworze stałym) jest dla itru cztery razy większy niż dla aluminium [250]. Stwierdzono w badaniach monokryształów [251], że atomy itru powodują zwiększenie naprężeń w płaszczyźnie (0001) w stopie magnezu z itrem.

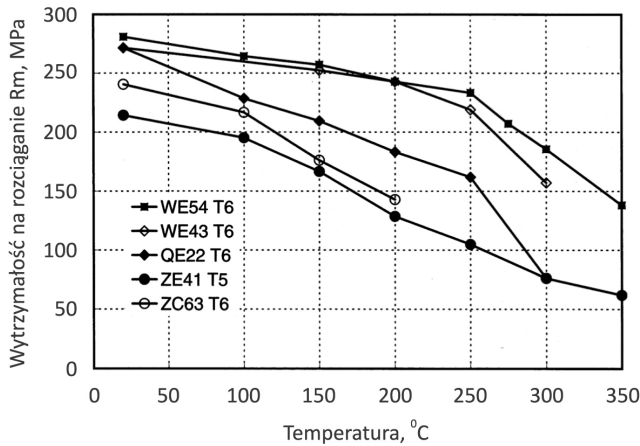
Stopy Mg-RE-Y-Zr uzyskują w stanie T6 dużą wytrzymałość na rozciąganie przy umiarkowanej plastyczności. Na przykład stop WE54 osiąga granicę plastyczności ok. 200 MPa, wytrzymałość na rozciąganie ok. 275 MPa i wydłużenie 4% [211]. Stop WE 43 cechuje mniejsza wytrzymałość na rozciąganie niż WE54, lecz ma on większą plastyczność. Stopy Mg-RE-Y-Zr w stanie starzonym mają zdecydowanie większe właściwości mechaniczne w podwyższonej temperaturze w porównaniu z innymi gatunkami stopów magnezu. Znaczne zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie tych stopów występuje w temperaturze powyżej 250°C . W stanie T6 są bardzo odporne na pełzanie. Wycofywanie z rynku konkurencyjnych, ale nieekologicznych stopów Mg-Th spowodowało, że stopy Mg-RE-Y-Zr są obecnie najbardziej zaawansowanymi stopami magnezu stosowanymi w technice [252]. Wy różnia je duża odporność na pełzanie, porównywalna ze stopami aluminium.

Itr zmniejsza aktywność chemiczną stopów magnezu względem tlenu. W szczególności podwyższa ich temperaturę zapłonu. Na przykład próbki z odlewu wykonanego ze stopu WE43 były odporne na zapłon do temperatury 750°C , podczas gdy próbki wykonane ze stopu AZ91 zapalały się w temperaturze $580\text{--}590^{\circ}\text{C}$ [253]. Ze stopów Mg-RE-Y-Zr wykonuje się odlewy dla przemysłu lotniczego, także odlewy do luksusowych samochodów. Szersze stosowanie tych stopów ogranicza jednak ich wysoka cena, będąca pochodną ceny itru.

Prowadzone są prace nad modyfikacją stosowanych w technice stopów magnezu z dodatkiem itru poprzez wprowadzanie do tych stopów dodatkowych pierwiastków. Wzrasta ilość wydzielań faz międzymetalicznych dla stałej zawartości itru w stopie, choć zmniejsza się rozpuszczalność graniczna itru w magnezie. Wy-

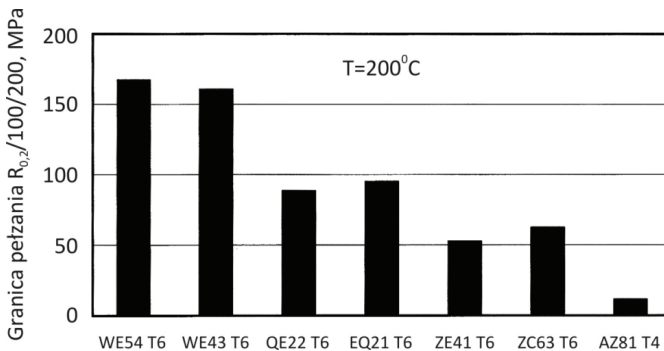
dzielające się podczas starzenia cząstki faz są złożone – w ich skład wchodzi atomy kilku pierwiastków stopowych. W szczególności badany jest proces starzenia stopów Mg-Gd-Y-Zr i stopów Mg-Y-Gd-Zn-Zr [254-256]. Stwierdzono także, że umocnienie roztworowe stopów magnezu atomami gadolinu jest porównywalne z umocnieniem roztworowym magnezu itrem [250].

Różnice wartości wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze między stopami z zawartością metali ziem rzadkich i innymi gatunkami stopów magnezu przedstawia rysunek 84. Stopy badano w stanie umocnionym przez utwardzanie wydzieleniowe.



Rys. 84. Wytrzymałość na rozciąganie stopów magnezu w zależności od temperatury w zakresie 20–350°C [252]

Stopy Mg-RE-Y-Zr charakteryzuje również znacznie większa odporność na pełzanie w porównaniu z innymi stopami magnezu, zwłaszcza ze stopami Mg-Al-Zn (rys. 85).



Rys. 85. Granica pełzania stopów aluminium [252]

10.5.3.2. Stopy niezawierające metali ziem rzadkich

Stopy Mg-Th-Zr

Stopy o zawartości 2,5-4,0% Th, 0,3-2,5% Zn oraz 0,4-1,0% Zr są przeznaczone do pracy w podwyższonej temperaturze. Najczęściej stosuje się stopy magnezu z torem o różnej zawartości cynku HK31 (Zn < 0,3%) i HZ32 (Zn 1,7-2,5%). Cynk zwiększa wytrzymałość na pełzanie stopów grupy Mg-Th-Zr, przy czym optymalna jest proporcja toru do cynku 1,4 : 1 [211]. Mikrostrukturę stopu charakteryzuje występowanie iglastych wydzieleni na granicach ziarn prowadzących do wzrostu odporności na pełzanie [211].

Tor jest dodatkiem stopowym efektywnie rozszerzającym zakres temperatury stabilności właściwości wytrzymałościowych stopów magnezu. Odlewy ze stopów HK31 i HZ32 są stosowane w temperaturze 345-370°C. Wytwarzane są z nich między innymi części pocisków i statków kosmicznych [243]. Radioaktywność toru ograniczyła znaczenie tych stopów. Zainteresowanie badawcze skierowano w stronę stopów magnezu z itrem [252].

Stopy Mg-Zn-Zr

Zdolność cyrkonu do rozdrabniania ziarn stopów Mg-Zn, oraz możliwość ich umacniania wydzieleniowego spowodowana obecnością cynku, była bezpośrednią przyczyną opracowania i wprowadzenia do produkcji kilku gatunków stopów tej grupy. Są to między innymi (wg ASTM) stopy ZK51 (MgZn₄,5Zr_{0,7}) i ZK61 (MgZn₆Zr_{0,7}) o większej wytrzymałości na rozciąganie. Skłonność tych stopów do mikroporowatości oraz niespawalność ogranicza znacznie ich stosowanie w praktyce [211].

10.5.4. Techniczne stopy odlewnicze magnezu

Cyrkon – dodatek powodujący rozdrobnienie ziarn magnezu znacząco wpłynął na rozwój metalurgii magnezu. Z tego względu proponuje się podział stopów magnezu w oparciu o obecność tego pierwiastka w ich składzie chemicznym [6, 211] (tab. 10).

Właściwości mechaniczne odlewniczych stopów magnezu wg ASTM przedstawiono w tabeli 11. Według wiedzy autora występują rozbieżności między wartościami właściwości mechanicznych (w niektórych przypadkach znaczne), dla tego samego gatunku stopu odlanego identyczną metodą, i dla takiego samego stanu obróbki cieplnej. Źródeł różnic jest wiele – dużą rolę odgrywa miejsce pobrania próbki do badań. Na przykład granica plastyczności odlewu ciśnieniowego AZ91 w stanie F wynosi 150 MPa, a określona na odlanej ciśnieniowo próbce kontrolnej o średnicy 6,2 mm wynosi 170 MPa. Wytrzymałość na rozcią-

ganie wynosi odpowiednio 230 i 280 MPa, natomiast wydłużenie 3 i 8% [253]. Dlatego dane zawarte w tabeli 11 należy traktować jako informacyjne.

Tabela 10. Skład chemiczny niektórych gatunków stopów odlewniczych magnezu wg ASTM [211, 243, 257]

Stop	Oznaczenie	Metoda odlewania	Pierwiastek stopowy % mas.					
			Al	Zn	Mn	Zr	RE	Inne
Mg-Al	AM20	D	2,0		0,5			
	AM50	D	5,0		0,3			
	AM60	D, S	6,0		0,3			
Mg-Al.-Zn	AZ63	S, K	6,0	8,00, 50,3	9,5			
	AZ81	S, K, D	3,0		0,5			
	AZ91	S, K, D	0,3		0,3			
Mg-Al-Si	AS21	D	2,0		0,4			Si 1,0
	AS41	D	4,0		0,3			Si 1,0
Mg-Al-RE	AE41	D	4,0		0,2		1,0	
	AE42	D	4,0		0,2		2,5	
Mg-Zn-Cu	ZC62	D		6,0	0,3			Cu2,0
	ZC63	S, K		6,0	0,5			Cu3,0
Stopy zawierające Zr	EZ33	S, K		2,7		0,6	3,2	
	ZE41	S, K		4,2		0,7	1,3	
	ZE63	S		5,5		0,7	2,6	
	EQ21	S, K				0,7	2,2	Ag1,5
	QE22	S, K				0,7	2,1	Ag2,5
	WE43	S, K				0,7	3,4	Y 4,0
	WE54	S, K				0,7	3,0	Y 5,2
	HK31	S, K				0,7		Th 3,3
	HZ32	S, K		2,1		0,7		Th 3,3
	ZK51	S, K		4,5		0,7		
	ZK61	S, K		6,0		0,7		

Tabela 11. Właściwości mechaniczne niektórych stopów odlewniczych magnezu w temperaturze pokojowej wg ASTM [211, 243, 257]

Oznaczenie stopu	Rodzaj odlewu i obróbki cieplnej	Właściwości mechaniczne			
		R _m , MPa	R _{0,2} , MPa	A %	HB
AM20	D, F	185	105	10	45
AM50	D, F	200	125	7	57
AM60	D, F	210	135	6	62

cd. tabeli 11

Oznaczenie stopu	Rodzaj odlewu i obróbki cieplnej	Właściwości mechaniczne			
		R _m , MPa	R _{0,2} , MPa	A %	HB
AZ63	S, F	180	75	6	50
	S, T6	230	110	5	73
AZ81	S, F	140	80	4	57
AZ91	S, F	190	105	3,5	50
	S, T6	270	170	4,5	
	D, F	230	150	3	63
AS21	D, F	240	130	9	63
AS41	D, F	220	150	4	63
AE41	D, F	234	103	15	
AE42	D, F	244	110	17	57
ZC62	D, F	226	119	11	
ZC63	S, T6	210	125	4	60
EZ33	S, T5	160	110	2	50
ZE41	S, T5	205	140	3,5	62
ZE63	S, F	275	170	5	
	S, T6	300	190	10	70
EQ21	S, T6	235	175	2	70
QE22	S, F	240	175	2	
	S, T6	260	195	3	75
WE43	S, T6	250	190	7	
WE54	S, T6	285	200	4	85
HK31	S, T6	220	105	8	55
HZ32	S, T5	185	90	4	55
ZK51	S, T5	235	140	5	65
ZK61	S, T5	275	175	5	68

Skład chemiczny odlewniczych stopów magnezu oraz ich właściwości mechaniczne, wg PN-EN 1753:2001 przedstawiono w tabelach 12 i 13.

Jak podaje norma, wartości właściwości mechanicznych dotyczą próbek oddzielnie odlanych, natomiast wartość twardości jest tylko informacyjna.

Tabela 12. Skład chemiczny odlewniczych stopów magnezu wg PN-EN 1753:2001 [227]

Stop	Oznaczenie		Metoda odlewania	Zawartość pierwiastków w % mas.												
	Symbolami pierwiastków	Literowo-cyfrowe		Mg	Al	Zn	Mn	RE	Zr	Ag	Y	Li	Si	Fe	Cu	Ni
MgAlZn	EN-MC MgAl8Zn1	EN- MC21110	D	reszta	7,0-8,0	0,35- 1,0	min 0,1	-	-	-	-	-	-	max 0,005	max 0,030	max 0,002
	EN-MC MgAl8Zn1	EN- MC21110	S, K, L	reszta	7,0-8,0	0,40- 1,0	min 0,1	-	-	-	-	-	-	max 0,005	max 0,030	max 0,001
	EN-MC MgAl9Zn1(A)	EN- MC21120	D	reszta	8,3-9,7	0,35- 1,0	min 0,1	-	-	-	-	-	-	max 0,005	max 0,030	max 0,002
	EN-MC MgAl9Zn1(A)	EN- MC21120	S, K, L	reszta	8,3-9,7	0,40- 1,0	min 0,1	-	-	-	-	-	-	max 0,005	max 0,030	max 0,001
	EN-MC MgAl9Zn1(B)	EN- MC21121	D, S, K, L	reszta	8,0- 10,0	0,3- 1,0	-	-	-	-	-	-	-	max 0,03	max 0,02	max 0,01
	EN-MC MgAl2Mn	EN- MC21210	D	reszta	1,6-2,6	max 0,2	min 0,1	-	-	-	-	-	-	max 0,005	max 0,010	max 0,002
MgAlMn	EN-MC MgAl5Mn	EN- MC21220	D	reszta	4,4-5,5	max 0,2	min 0,1	-	-	-	-	-	-	max 0,005	max 0,010	max 0,002
	EN-MC MgAl6Mn	EN- MC21230	D	reszta	5,5-6,5	max 0,2	min 0,1	-	-	-	-	-	-	max 0,005	max 0,010	max 0,002

MgAlSi	EN-MC MgAl2Si	EN- MC21310	D	reszta	1,8- 2,6	max 0,2	min 0,1	-	-	-	-	0,7- 1,2	max 0,005	max 0,010	max 0,002
	EN-MC MgAl4Si	EN- MC21320	D	reszta	3,5- 5,0	max 0,2	min 0,1	-	-	-	-	0,5- 1,5	max 0,005	max 0,010	max 0,002
MgZnCu	EN-MC MgZn6Cu3M _n	EN- MC32110	S,K, L	reszta	-	5,5- 6,5	0,25- 0,75	-	-	-	-	max 0,20	max 0,005	2,4-3,0	max 0,01
	EN-MC MgZn4RE1Zr	EN- MC35110	S,K, L	reszta	-	3,5- 5,0	max 0,15	0,751, 75	0,4- 1,0	-	-	max 0,01	max 0,01	max 0,03	max 0,005
MgZnRE _{Zr} ¹⁾	EN-MC MgRE3Zn2Zr	EN- MC65120	S,K, L	reszta	-	2,0- 3,0	max 0,15	2,5- 4,0	0,4- 1,0	-	-	max 0,01	max 0,01	max 0,03	max 0,005
	EN-MC MgRE2Ag2Zr	EN- MC65210	S,K, L	reszta	-	max 0,2	max 0,15	2,0- 3,0	0,4-1,0	2,0- 3,0	-	max 0,01	max 0,01	max 0,03	max 0,005
MgYRE _{Zr} ²⁾	EN-MC MgRE2Ag1Zr	EN- MC65220	S,K, L	reszta	-	max 0,2	max 0,15	1,5- 3,0	0,4- 1,0	1,3- 1,7	-	max 0,01	max 0,01	0,05- 0,10	max 0,005
	EN-MC MgY5RE4Zr	EN- MC95310	S,K, L	reszta	-	max 0,2	max 0,15	1,5- 4,0	0,4- 1,0	-	4,75 - 5,5	max 0,01	max 0,01	max 0,03	max 0,005
MgYRE _{Zr} ³⁾	EN-MC MgY4RE3Zr	EN- MC95320	S,K, L	reszta	-	max 0,2	max 0,15	2,4- 4,4	0,4- 1,0	-	3,7- 4,3	max 0,01	max 0,01	max 0,03	max 0,005

D – odlewanie ciśnieniowe, S – odlewanie w formach piaskowych, K – odlewanie w kokilach, L – odlewanie precyzyjne, MR – metale ziem rzadkich:

¹⁾ MR wzbogacone w cer,

²⁾ MR wzbogacone w neodym,

³⁾ MR wzbogacone w neodym i metale ziem rzadkich ciężkie.

Tabela 13. Właściwości mechaniczne odlewanych stopów magnezu wg PN-EN 1753:2001 [227]

Oznaczenie	Symbol obróbki cieplnej	Właściwości mechaniczne																			
		R _m , MPa						R _{0,2} , MPa						A, %						HB	
		S	K	D	S	K	D	S	K	D	S	K	D	S	K	D	S	K	D		
EN-MC MgAl8Zn1	F	≥160	≥160	200-250	≥90	≥90	140-160	≥2	≥2	1-7	50-65	50-65	50-65	60-85							
	T4	≥240	≥240	-	≥90	≥90	-	≥8	≥8	-	50-65	50-65	50-65	-							
EN-MC MgAl9Zn1(A)	F	≥160	≥160	200-260	≥90	≥110	140-170	≥2	≥2	1-6	50-65	55-70	55-70	65-85							
	T4	≥240	≥240	-	≥110	≥120	-	≥6	≥6	-	55-70	55-70	55-70	-							
	T6	≥160	≥160	-	≥150	≥150	-	≥2	≥2	-	60-90	60-90	60-90	-							
EN-MC MgAl2Mn	F	-	-	150-220	-	-	80-100	-	-	8-18	-	-	-	40-55							
EN-MC MgAl5Mn	F	-	-	180-230	-	-	110-130	-	-	5-10	-	-	-	50-65							
EN-MC MgAl6Mn	F	-	-	190-250	-	-	120-150	-	-	4-14	-	-	-	55-70							
EN-MC MgAl2Si	F	-	-	170-230	-	-	110-130	-	-	4-14	-	-	-	50-70							
EN-MC MgAl4Si	F	-	-	200-250	-	-	120-150	-	-	3-12	-	-	-	55-80							

EN-MC MgZn6Cu3Mn	T6	≥195	≥195	-	≥125	≥125	-	≥2	-	55-65	-
EN-MC MgZn4RE1Zr	T5	≥200	≥200	-	≥135	≥135	-	≥2,5	-	55-70	-
EN-MC MgRE3Zn2Zr	T5	≥140	≥145	-	≥95	≥100	-	≥2,5	-	50-60	-
EN-MC MgRE2Ag2Zr	T6	≥240	≥240	-	≥175	≥175	-	≥2	-	70-90	-
EN-MC MgRE2Ag1Zr	T6	≥240	≥240	-	≥175	≥175	-	≥2	-	70-90	-
EN-MC MgY5RE4Zr	T6	≥250	≥250	-	≥170	≥170	-	≥2	-	80-90	-
EN-MC MgY4RE3Zr	T6	≥220	≥220	-	≥170	≥170	-	≥2	-	75-90	-

MR – metale ziem rzadkich.

Symbole obróbki cieplnej: F – stan surowy, T4 – przesycony i naturalnie starzony, T5 – starzony sztucznie po odlaniu, T6 – przesycony i starzony sztucznie,

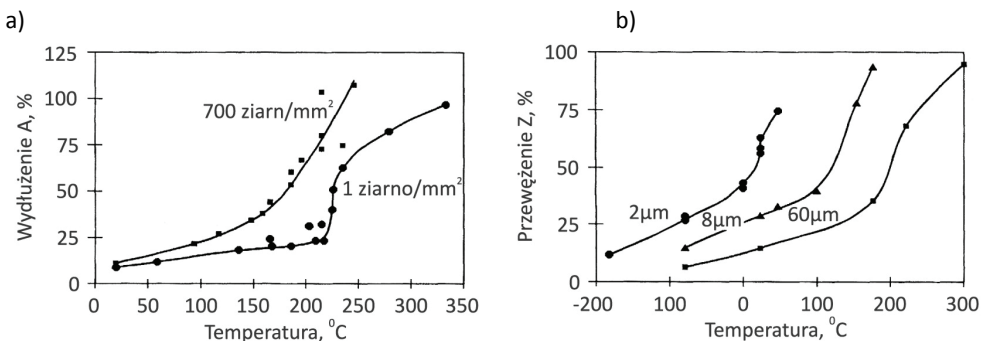
S – odlewanie w formach piaszkowych, K – odlewanie w kokilach, D – odlewanie ciśnieniowe.

10.6. Stopy magnezu do przeróbki plastycznej

Struktura heksagonalna o sieci zwartej ogranicza podatność magnezu do odkształcenia plastycznego, zwłaszcza w temperaturze pokojowej. Magnez praktycznie odkształca się przez poślizg w płaszczyźnie (0001) i bliźniakowanie w płaszczyźnie piramidalnej $\{10\bar{1}2\}$. Jeżeli kierunek obciążenia jest równoległy do płaszczyzny (0001), wówczas bliźniakowanie zachodzi tylko przy ściskaniu, natomiast gdy naprężenie jest prostopadłe do tej płaszczyzny wtedy bliźniakowanie możliwe jest tylko podczas rozciągania (rozdz. 4.2). Z podwyższeniem temperatury odkształcenia zmieniają się zależności pomiędzy wartościami naprężenia krytycznego w systemach podstawy, piramidy i przyzmatu (tab. 2) Uaktywnia to odkształcanie plastyczne magnezu w innych, niż (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ systemach. Powyżej temperatury 250°C stwierdza się również poślizg w systemie piramidalnym. Jednocześnie wraz z podwyższeniem temperatury odkształcania zmniejsza się udział bliźniakowania w odkształceniu plastycznym. Wraz z aktywacją poślizgu w systemie piramidalnym magnez uzyskuje zdolność do znacznych odkształceń plastycznych. Istotny wpływ na wartość temperatury przejścia magnezu w stan plastyczności ma średnica ziarna. Wyróżniono trzy czynniki zwiększające plastyczność magnezu [204]:

- podwyższona temperatura odkształcenia,
- drobne ziarno,
- obecność w stopie pierwiastków o niskiej temperaturze topnienia, np. litu lub cynku.

Wpływ temperatury odkształcenia i wielkości ziarna na właściwości plastyczne magnezu przedstawia rysunek 86.



Rys. 86. Wpływ temperatury odkształcenia i średnicy ziarna na: a) wydłużenie, b) przewężenie czystego magnezu [28]

Zmniejszenie średnicy ziarna poniżej 8 μm umożliwia przejście czystego magnezu w stan podwyższonej plastyczności już podczas odkształcania w temperaturze pokojowej.

Dodatek litu powoduje obniżenie stosunku parametrów c/a sieci krystalicznej magnezu [63]. Stąd zwiększa się aktywność poślizgu w systemie piramidalnym prowadząca do poprawy plastyczności stopów magnezu z litem już w temperaturze pokojowej. Stwierdzono także duży udział poślizgu w systemach innych niż (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ w konwencjonalnych gatunkach stopów magnezu z aluminium i cynkiem – na przykład w $MgAl_3Zn_1$ i $MgAl_6Zn_1$ [66]. Jednoczesne działanie obydwu tych czynników (rozdrobienie ziarna i odpowiedni skład chemiczny) może zdecydowanie zwiększyć odkształcalność stopów magnezu, a nawet pozwala uzyskać efekt nadplastyczności.

Wzrost prędkości odkształcania w podwyższonej temperaturze wpływa korzystnie na odkształcalność magnezu i jego stopów [258-260]. W warunkach dynamicznego odkształcania stop drobnoziarnisty cechuje większa udarność. Na przykład stop AZ31 o średnicy ziarna $< 3 \mu m$ charakteryzuje się dużą zdolnością do odkształcania plastycznego. Drobnoziarnistość mikrostruktury utrudnia bliźniakowanie, które w warunkach dynamicznego odkształcania może przyczynić się do inicjacji i rozwoju pęknięcia w tych stopach [261].

Stopy magnezu do przeróbki plastycznej są z reguły odkształcane na gorąco w zakresie temperatury 300-500°C. Odkształcanie plastyczne odbywa się przez wyciskanie, walcowanie oraz kucie. Anizotropia magnezu prowadzi do kierunkowości właściwości mechanicznych wyrobów wytworzonych w procesach przeróbki plastycznej. Ogólnie można stwierdzić, że [211]:

- wyciskanie w niskiej temperaturze powoduje, że płaszczyzna (0001) i kierunek $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ przyjmują położenie równoległe do kierunku wyciskania,
- podczas walcowania występuje tendencja do zmiany położenia płaszczyzny podstawy – (0001) na położenie równoległe do powierzchni blachy, natomiast kierunek $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ staje się równoległy do kierunku walcowania,
- granica plastyczności przyjmuje mniejsze wartości podczas ściskania w porównaniu z rozciąganiem, jeżeli kierunek obciążenia materiału jest zgodny z kierunkiem odkształcania w procesie technologicznym. Efekt ten związany jest z łatwością odkształcania magnezu przez bliźniakowanie, gdy naprężenia ściskające są równoległe do płaszczyzny (0001),
- proces przeróbki plastycznej nie wpływa na kierunkowe zróżnicowanie modułu sprężystości.

Wyroby ze stopów magnezu wytworzone w procesie obróbki plastycznej przez walcowanie, wyciskanie i kucie mają wyższe właściwości mechaniczne w porównaniu z odlewami. Wciąż jednak większość wyrobów ze stopów magnezu wykonywana jest w postaci odlewów, choć dobre właściwości wyrobów po przeróbce plastycznej przyczyniają się do stałego rozwoju technologii przeróbki plastycznej stopów magnezu. Szczególnie dotyczy to technologii wyciskania oraz walcowania.

Do przeróbki plastycznej stosuje się kilka grup stopów magnezu o zróżnicowanej ilości dodatków stopowych (tab. 14). Dużą grupę stanowią stopy Mg-Al-Zn o zmniejszonej, w porównaniu ze stopami odlewniczymi, zawartości aluminium. Jako dodatek w niektórych stopach do przeróbki plastycznej stosuje się lit. Część stopów zawiera cyrkon – rozdrabniacz ziarn.

Tabela 14. Skład chemiczny stopów magnezu do przeróbki plastycznej wg ASTM [257]

Stop	Oznaczenie	Przeróbka plastyczna	Skład chemiczny, %					
			Al	Zn	Mn	Zr	RE	Inne
Mg-Al-Zn	AZ10	E	1,0-1,5	0,2-0,6	>0,2			Ca 0,1-0,2
	AZ21	E	1,6-2,5	0,8-1,6	0,15			
	AZ31	E, R, F	2,3-3,5	0,6-1,4	>0,2			
	AZ61	E, R, F	5,8-7,2	0,4-1,5	>0,15			
	AZ80	E, F	7,8-9,2	0,2-0,8	>0,12			
Mg-Zn-Zr	ZK21	E		2,0-2,6		0,5-0,8		
	ZK40	E		3,5-4,5		>0,45		
	ZK60	E, F		4,8-6,2		>0,45		
Mg-Zn-RE	ZE10	R		1,0-1,5			0,12-0,22	
Mg-Zn-Cu	ZC71	E, F		6,0-7,0	0,5-1,0			Cu 1,0-1,5
Mg-Mn	M1	E, R			>1,2			Ca 0,08-0,14
Mg-Y-RE	WE43	E, F		0,2	0,15	0,4-1	2,4-4,0	Y 3,7-4,0; Li 0,2
	WE54	E, F		0,2	0,15	0,4-1	2,0-4,0	Y 4,7-5,5; Li 0,2
Mg-Th-Mn	HM21	R, F			0,4-1,1			Th 1,5-2,5
	HM31	E			>1,2			Th 2,5-3,5
Mg-Th-Zr	HK31	R, F		0,3		0,4-1,0		Th 2,5-4,0; Cu 0,1
Mg-Li-Al	LA141	R	1,0-1,2		0,15			Li 14

E – wyciskanie, R – walcowanie, F – kucie

10.6.1. Stopy magnezu do walcowania

Proces walcowania stopów magnezu prowadzony jest w zakresie wartości temperatury zależnym od technologii i ich składu chemicznego. Na przykład słaby ze stopu AZ31 są walcowane w temperaturze 425-450°C przy gnioście 10-20% (w jednym przejściu). Kręgi natomiast walcuje się w temperaturze 350-440°C z gniostem 5-20% stosując międzyoperacyjne podgrzewanie materiału.

Walcowanie wykończające ma na celu uzyskanie wymaganych właściwości mechanicznych, założonej grubości blachy i odpowiedniej jakości jej powierzchni.

Temperatura początkowa walcowania wykończającego jest niższa od temperatury 250°C. Stosując zmniejszenie grubości blachy o ok. 5% w przepuście uzyskuje się całkowite zmniejszenie grubości blach o 15-25%. Końcową operacją procesu walcowania blachy jest wyżarzanie w temperaturze ok. 135°C [204].

Stopy magnezu z aluminium, cynkiem i manganem zostały najwcześniej wprowadzone do przemysłu. Stop AZ31 (Mg-3%Al-1%Zn-0,3%Mn) jest wciąż jednym z najpowszechniej stosowanych stopów magnezu do przeróbki plastycznej. Wykazuje się on dobrą wytrzymałością na rozciąganie oraz ma dobrą plastyczność. Dodatki stopowe – aluminium i cynk – umożliwiają umocnienie wydzieleniowe stopu AZ31 i wpływają korzystnie na drobnoziarnistość mikrostruktury. Ponadto stop ten można umacniać przez odkształcenie plastyczne. Stop AZ31 przeznaczony jest do pracy w temperaturze pokojowej lub w temperaturze podwyższonej do 100°C. Stop jest spawalny. Po spawaniu elementów z tego stopu należy przeprowadzić wyżarzanie odprężające w celu zmniejszenia podatności do pęknięcia sezonowego.

Inną grupę stopów magnezu do przeróbki plastycznej – walcowania – stanowią stopy z cynkiem i cyrkonem ZK31 (MgZn3Zr0,7) i ZK11 (MgZn1,3Zr0,7), które są również stopami spawalnymi. Stop ZK31 ma większą wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze pokojowej niż stop AZ3. Spawalność tego stopu jest jednak ograniczona. Stopy Mg-2%Zn-1%Mn i Mg-1,2%Zn-0,2%MZR są spawalne i nie wymagają wyżarzania odprężającego [211].

Do pracy w podwyższonej temperaturze stosuje się stopy z zawartością toru. Magnez tworzy z torem fazy międzymetaliczne. Zmniejszająca się z obniżaniem temperatury rozpuszczalność toru w magnezie w stanie stałym umożliwia ich umacnianie wydzieleniowe. Obecność cyrkonu w tym stopie powoduje, że cząstki faz międzymetalicznych magnezowo-torowych wydzielają się na dyslokacjach generowanych wokół cząstek faz których składnikiem jest cyrkon. Wydzielenia tych faz, jak również wydzielenia równowagowe Mg₂₃Th₆ są stabilne cieplnie i odporne na koagulację do temperatury 350°C [211]. Stąd stopy te cechuje dobra odporność na pełzanie, co pozwala na ich stosowanie w temperaturze wyższej niż inne stopy magnezu. Jednym z gatunków stopów magnezu z torem jest HK31 (MgTh3Zr0,6), który maksymalną wytrzymałość na pełzanie uzyskuje w stanie T6. Stop HM21 (MgTh2Mn0,6) ma dobrą odporność na pełzanie i jest stosowany w stanie T8 (odkształcany plastycznie przed starzeniem) [211]. Granica plastyczności tego stopu do temperatury 300°C jest większa od 200 MPa [204]. Stopy magnezu z torem są spawalne. Mimo przedstawionych zalet stopy te tracą obecnie swoje znaczenie ze względów ekologicznych – są radioaktywne i wymagają specjalnej procedury eksploatacji oraz recyklingu [211].

Atrakcyjną grupę stopów magnezu do przeróbki plastycznej, zwłaszcza przez walcowanie, są stopy magnezu z litem. Lit ma gęstość 0,53 Mg/m³ i jego wprowadzenie zmniejsza gęstość stopów magnezu. Na przykład gęstość stopu magnezu z litem LA141 (MgLi14Al1) wynosi 1,35 Mg/m³ [211]. Rozpuszczalność litu w stanie

stałym w magnezie jest duża (rys. 46). Dodatkowo, wprowadzenie ok. 11% mas. litu umożliwia uzyskanie stopu jednofazowego β . Faza β krystalizuje w układzie regularnym o sieci przestrzennie centrowanej. Stąd ma większą podatność do odkształcenia plastycznego w porównaniu ze stopami magnezu o strukturze heksagonalnej. Właściwości mechaniczne stopu LA141A w stanie litym w temperaturze pokojowej są następujące [204]: $R_{0,2} = 103$ MPa, $R_m = 130$ MPa, $A = 12\%$, $E = 42,7$ GPa. Stopy magnezu, w których lit jest podstawowym dodatkiem stopowym zawierają także inne składniki, najczęściej aluminium, krzem lub itr. Wówczas stopy można umacniać wydzieleniowo, mimo ich skłonności do łatwego przestarzenia [204, 211]. Stopy dwufazowe $\alpha + \beta$ (mieszanina roztworu stałego litu w magnezie i magnezu w licie) o zawartości litu 8-10% mas. mają właściwości nadplastyczne.

Arkusze blachy ze stopów magnezu są odkształcane na zimno w stopniu ograniczonym (wyjątkiem są stopy Mg-Li). Stąd do przeprowadzenia nawet prostych operacji odkształcania zaleca się nagrzanie materiału do temperatury 230-350°C [211]. Wtedy wyroby z blachy mogą być kształtowane przez prasowanie, głębokie tłoczenie, wyoblanie i innymi metodami. Na przykład blacha ze stopu AZ31 uzyskuje zdolność do tłoczenia w temperaturze $\geq 200^\circ\text{C}$ [262].

Główną przeszkodą w wytwarzaniu blachy z magnezu i jego stopów jest ich ograniczona zdolność do odkształcania plastycznego w temperaturze pokojowej. Mała plastyczność stopów magnezu w temperaturze pokojowej (z wyjątkiem stopów Mg-Li) powoduje konieczność nagrzewania blachy przed przystąpieniem do wytwarzania z niej finalnych wyrobów na drodze obróbki plastycznej. Duże zmniejszenie średniej średnicy ziarna przesuwa zakres podwyższonej plastyczności magnezu nawet do temperatury pokojowej (rys. 86), stąd też powstała koncepcja poprawy plastyczności magnezu (w szczególności w postaci blachy), przez rozdrobnienie ziarn. Zmniejszenie rozmiarów ziarn stopów magnezu podczas walcowania na gorąco jest naturalnym efektem procesów odkształcania i rekrytalizacji dynamicznej. Stwierdzono, że walcowanie stopu AZ31 w temperaturze 400°C umożliwia zmniejszenie wielkości ziarna do 11 μm w początkowych przepustach. Osiągnięcie określonego stopnia odkształcenia powoduje zahamowanie tej tendencji, a nawet prowadzi do wzrostu średniej wielkości ziarn [263]. Zdecydowane rozdrobnienie ziarna osiąga się stosując duże stopnie odkształcenia plastycznego [264-266]. Walcowanie pakietu blach ze stopów AZ31 i AZ91 (MgAl9Zn1) w temperaturze 400°C z dużym stopniem odkształcenia – 80% w każdym przepuście, umożliwia zmniejszenie średniej wielkości ziarna odpowiednio dla stopu AZ31 od 38 μm do 3 μm i dla stopu AZ91 od 23 μm do <1 μm [264]. Duże rozdrobnienie ziarna występuje w pierwszych przepustach. Kolejne przepusty powodują zmniejszanie różnic pomiędzy rozmiarami poszczególnych ziarn. Podczas walcowania pakietu blach ze stopów AZ31 i ZK60 (MgMn5,4Zr0,56) stosowano duże jednostkowe odkształcenia (50-60% w przepuście) oraz duże prędkości walcowania – 1000 i 2000 m/min [265, 266]. Temperatura

nagrzewania materiału przed każdym z przepustów wynosiła 150°C. Uzyskano rzeczywiste odkształcenie stopów w kilku przepustach ok. 4,0. Średnia średnica ziarna po walcowaniu w pięciu przepustach wyniosła dla stopu AZ3 – 11,6 μm i dla stopu ZK60 – 1,8 μm. Należy podkreślić, że rozdrobnienie ziarn wystąpiło w pierwszym przepuście. Wydłużenie stopu po pierwszym przepuście wynosiło ok. 25%, następnie uległo zmniejszeniu w kolejnych przepustach.

Tekstura jest także istotnym czynnikiem wpływającym na plastyczność blachy z magnezu i jego stopów. Typową teksturą walcowania magnezu oraz większości stopów magnezu jest (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ [73, 78, 82, 87, 88]. Tendencja do sytuowania się płaszczyzny (0001) sieci krystalicznej w poszczególnych ziarnach równolegle do powierzchni blachy powoduje ograniczenie aktywności podstawowego systemu poślizgu magnezu i zmniejszenie odkształcalności blachy magnezu w temperaturze pokojowej. Zdolność do odkształcania plastycznego blachy można zwiększyć poprzez zmianę niekorzystnej tekstury (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ [267]. Ponieważ obróbka cieplna ma niewielki wpływ na teksturę walcowania, jedynym sposobem zmiany tekstury blachy jest ingerencja w proces odkształcania plastycznego. Podczas walcowania magnez powinien być tak odkształcony, by płaszczyzna (0001) w ziarnach blachy podlegała rotacji, aby znalazła się w położeniu, w którym tworzy kąt z powierzchnią blachy. Prowadzone są badania procesu walcowania stopów magnezu z udziałem odkształcania plastycznego w pasmach ścinania [268-273]. Gdy różnicuje się wartości prędkości obrotowej walca górnego i dolnego, wówczas nie zrównoważone siły tarcia powodują, że deformacja plastyczna staje się niehomogeniczna. Powstają pasma ścinania przenoszące odkształcenie plastyczne poprzez grubość walcowanej blachy. Na przykład w blasze ze stopu AZ31 stwierdzono jeden system pasm ścinania – pasma są do siebie równoległe, nie przecinają się wzajemnie i są nachylone pod kątem ok. 20° względem kierunku walcowania [271, 272].

Walcowanie z różną prędkością obrotową walców powoduje zmianę tekstury walcowania (0001) na bardziej korzystną dla odkształcania blachy [268-273]. W części ziarn uzyskuje się nachylenie płaszczyzny krystalograficznej (0001) do kierunku walcowania, co ułatwia poślizg w systemie (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Intensywność tekstury (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ zmniejsza się ze wzrostem stopnia redukcji grubości blachy w kolejnych przepustach [273]. Blacha uzyskana w takim procesie walcowania, w porównaniu z blachą walcowaną w sposób konwencjonalny posiada: niższą granicę plastyczności, większe wydłużenie, mniejszą anizotropię (mniejszą wartość współczynnika Lankforda) oraz większy współczynnik umocnienia, szczególnie w kierunku walcowania [270, 272]. Tłoczność blachy ze stopu AZ31 o grubości 2 mm (mierzonej metodą Erichsena w temperaturze pokojowej) wzrasta z 2,6 dla – konwencjonalnego walcowania do 4,0 – dla walcowania przy różnej prędkości obrotowej walców. Pomiary tłoczności tej blachy w temperaturze 150°C dały wyniki odpowiednio 4,1 do 7,6 [272].

W tabeli 15 przedstawiono właściwości mechaniczne blachy ze stopów magnezu.

Tabela 15. Właściwości mechaniczne blachy ze stopów magnezu w temperaturze pokojowej [204]

Stop	Stan wyrobu	Właściwości mechaniczne			
		R _m MPa	R _{0,2} MPa rozciąganie	R _{0,2} MPa ściskanie	A %
AZ31	O	250-255	145-150	75-110	17-21
	H24	255-290	145-220	85-180	14-19
	H26	260-275	170-205	105-165	10-16
M1		232	100		6
HK31	O	220-230	115-140	90-95	17-23
HM21	T8	230-235	160-185	125-160	10-12
ZE10	O	215-230	110-160	105-110	18-23
ZK10		263	178	154	10
ZK30		270	185	154	8
LA141	T7	115	95		10

O – zrekrytalizowany, H24 – umocniony przez odkształcenie i wyżarzony z zachowaniem 50% umocnienia, H26 – umocniony i wyżarzony z zachowaniem 75% umocnienia, T7 – przesycony i przestarzony, T8 – przesycony, odkształcony i starzony sztucznie

10.6.2. Stopy magnezu do wyciskania

Proces wyciskania stopów magnezu przebiega podobnie jak wyciskanie innych metali. Stosuje się prasy o nacisku 1200-15000 Mg. Właściwości mechaniczne wyrobów są w szerokim zakresie różnicowane w zależności od temperatury wyciskania. Wyciskanie „na gorąco” prowadzone jest w temperaturze ok. 400°C, przy której wyciskany metal ulega rekrytalizacji. Wyciskanie „na zimno” jest wykonywane zwykle w temperaturze < 300°C. Mikrostruktura stopów po odkształceniu „na zimno” zachowuje wiele cech typowych dla metalu w stanie zgniotu. Charakteryzuje ją podwyższona gęstość dyslokacji oraz bliźniaki odkształcenia [204]. Lepsze właściwości mechaniczne uzyskują stopy magnezu po wyciskaniu w temperaturze nieco niższej od temperatury rekrytalizacji (tab. 16). Temperatura wyciskania w niewielkim stopniu wpływa na właściwości mechaniczne czystego magnezu. Stopy magnezu po wyciskaniu mają drobnoziarnistą mikrostrukturę o średniej średnicy ziarna od kilku do kilkunastu μm, w zależności od warunków procesu,

a zwłaszcza temperatury wyciskania [274, 275]. Równoległość płaszczyzny (0001) do kierunku wyciskania powoduje anizotropię właściwości mechanicznych w zależności od wartości kąta między kierunkiem wyciskania i kierunkiem obciążenia materiału (kierunkiem określania właściwości). Na przykład, stop AZ61 (MgAl6Zn1) po wyciskaniu w temperaturze 400°C ma umowną granicę plastyczności 207 MPa wzdłuż kierunku wyciskania, która ulega zmniejszeniu do 95 MPa dla kierunku prostopadłego do kierunku wyciskania. Wydłużenie stopu jest mniej zależne od kierunku i wynosi 19-26% [276].

Tabela 16. Właściwości mechaniczne stopu AZ31 i czystego Mg w zależności od temperatury wyciskania [204]

Materiał	Temperatura wyciskania °C	Właściwości mechaniczne		
		R _{0,2} , MPa	R _m , MPa	A, %
AZ31	380	230	300	21
	400	185	270	16
	430	150	245	14
Mg	130	145	245	4,5
	170	145	240	4
	210	140	235	4
	280	140	235	4
	330	135	230	4

Głównymi składnikami stopów magnezu do wyciskania są aluminium, cynk, mangan i cyrkon. Korzystniejsze – w porównaniu z walcowaniem – warunki odkształcania w procesie wyciskania pozwalają na stosowanie stopów o większej zawartości pierwiastków stopowych, dlatego też skład chemiczny niektórych gatunków stopów do wyciskania jest porównywalny do składu chemicznego odlewniczych stopów magnezu. Na przykład stopy typu Mg-Al-Zn o zawartości aluminium do 8%. Stop AZ80 (MgAl8Zn0,5Mn0,2) cechuje wysoka wytrzymałość na rozciąganie oraz możliwość starzenia.

Do wyciskania stosuje się grupę stopów, w których głównym pierwiastkiem stopowym jest cynk. Na przykład stop ZK60 (MgZn6Zr0,6) jest wyciskany i starzony (T5). Stopy ZK60 i ZC71 (o zbliżonej zawartości cynku zawierający także 1% miedzi i ok. 1% manganu) są utwardzane wydzieleniowo (stan T6) i osiągają wytrzymałość na rozciąganie R_m > 300 MPa. Podobną wytrzymałość na rozciąganie, przy wydłużeniu ok. 8%, uzyskuje stop ZM61 (MgZn6Mn1,2) umocniony

wydzieleniowo. Stopy te, według kryterium stosunku wytrzymałości względnej (R_m/ρ), są porównywalne do stopów aluminium o dużej wytrzymałości po odkształceniu plastycznym.

Do wyciskania stosuje się także grupę stopów o wyraźnie mniejszej zawartości cynku, np. ZM21 (MgZn2Mn1). Stopy te są uniwersalne pod względem możliwości plastycznego kształtowania w procesach walcowania, kucia i wyciskania. Wyciskanie tych stopów ze względu na mniejszą zawartość pierwiastków stopowych przebiega z dużą prędkością.

Do pracy w podwyższonej temperaturze stosuje się stopy magnezu z zawartością toru do 3% oraz manganu do 1%, na przykład HM31 (MgTh3Mn1) o dużej odporności na pełzanie [204]. Do tej grupy stopów zalicza się także wysoko wytrzymałe stopy WE43 i WE54, odporne na oddziaływanie temperatury oraz na korozję. Stosowane są przede wszystkim na odlewy, lecz mogą być również wyciskane [252]. Właściwości mechaniczne stopów wyciskanych przedstawia tabela. 17.

Tabela. 17. Właściwości mechaniczne prętów wyciskanych ze stopów magnezu określone w temperaturze pokojowej [204]

Stop	Stan wyrobu	Właściwości mechaniczne			
		R_m , MPa	$R_{0,2}$, MPa rozciąganie	$R_{0,2}$, MPa ściskanie	A %
AZ10	F	204-240	145-150	70-75	10
AZ31	F	260	195-200	95-105	14-15
AZ61	F	310-315	215-230	130-145	15-17
AZ80	F	330-340	240-250	215-240	9-12
	T5	345-380	260-275		6-8
M1	F	225	180	125	12
HM31	T5	305	270	160-185	10
ZC71	T6	356	330	141	5
ZK10	F	293	208		13
ZK30	F	309	239	213	18
ZK60	F	330-340	250-260	160-230	9-14
	T5	360-365	295-305	215-250	11-12

F – stan surowy, T5 – starzony sztucznie po wyciskaniu, T6 – przesyciony i starzony sztucznie

10.6.3. Stopy magnezu do kucia

Stopy magnezu do kucia stanowią wąską grupę stopów magnezu do przeróbki plastycznej i są stosowane na wyroby o złożonym kształcie, które cechują wyższe właściwości wytrzymałościowe w porównaniu z odlewem. Istnieje tendencja, aby z gatunków stopów, w których podstawowym pierwiastkiem stopowym jest aluminium lub cynk (na przykład AZ80 czy ZK60), wykonywać odkuwki pracujące w temperaturze pokojowej. Natomiast na odkuwki pracujące w temperaturze podwyższonej należy stosować stopy zawierające tor (np. HM21). W celu rozdrobnienia ziarn, materiał stanowiący przedkuwkę jest wstępnie wyciskany [211].

10.7. Obróbka cieplna stopów magnezu

Stopy magnezu są obrabiane cieplnie w celu poprawy właściwości mechanicznych lub przed wykonaniem określonych operacji technologicznych [2]. Stosuje się następujące rodzaje obróbki cieplnej: umacnianie wydzieleniowe, wyżarzanie rekrytalizujące oraz wyżarzanie odprężające odlewów lub wyrobów kształtowych przez odkształcanie plastyczne.

10.7.1. Umacnianie wydzieleniowe [2]

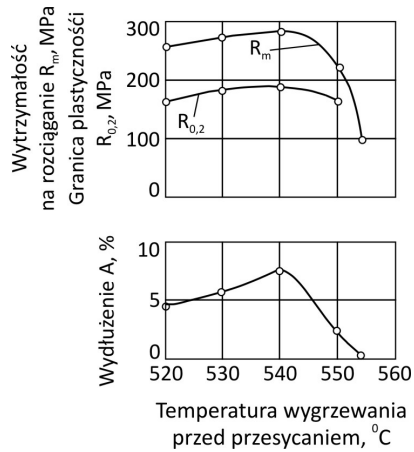
Umacnianie wydzieleniowe – przesycaenie i starzenie – jest obróbką cieplną często stosowaną dla stopów magnezu. Przesycony roztwór stały uzyskuje się przez szybkie chłodzenie (ozębienie) stopu po wygrzewaniu w temperaturze, w której uzyskuje on strukturę homogenicznego roztworu stałego. W wyniku przesycaenia osiąga się zatrzymanie tej jednofazowej struktury w temperaturze pokojowej. Podczas starzenia następuje wydzielanie się cząstek faz międzymetalicznych o dużym stopniu dyspersji. Przemiany morfologii mikrostruktury zachodzące podczas rozpadu przesyconego roztworu stałego omówiono w rozdziale 8. Parametry obróbki cieplnej stopów magnezu zalecane przez Avedesiana i Bakera [2] przedstawiono w tabeli 18. W zależności od stosowanych parametrów obróbka cieplna prowadzi do uzyskania stanu stopu: T4 (stop przesycony i starzony naturalnie), T5 (stop chłodzony z podwyższonej temperatury, w której był wytwarzany i następnie starzony sztucznie) i T6 (stop przesycony i starzony sztucznie). W tym przypadku wsad jest umieszczany w piecu nagrzanym do temperatury przesycaenia. Wsad, ze względu na dobrą przewodność cieplną i małe ciepło właściwe magnezu, szybko osiąga temperaturę wygrzewania. Czasy wygrzewania (tab. 18) są wystarczające dla odlewów o grubości ścianek < 50 mm. Dla odlewów o większej grubości ścianek czas wygrzewania należy wydłużyć.

Tabela 18. Warunki przesykania i starzenia stopów magnezu [2]

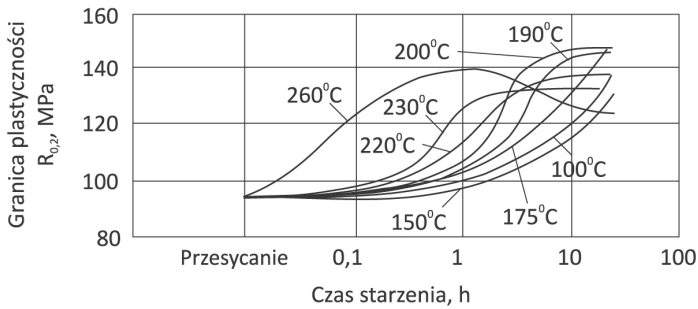
Stop	Oznaczenie stopu	Obróbka – stan	Starzenie		Przesykanie		Starzenie po przesykaniu	
			Temperatura °C ±6°	Czas, h	Temperatura °C ±6°	Czas, h	Temperatura °C ±6°	Czas, h
Mg-Al-Zn odlew	AZ63A	T5	200	4	385 413	10-14 10-14	218	5
		T4 T6						
	AZ81A	T4			413	16-24		
Mg-Al-Zn odlew	AZ91C	T5	168	16	413 413	16-24 16-24	168	16
		T4 T6						
Mg-Zn-Cu odlew	ZC63A	T6			440	4-8	200	16
Stopy odlewnicze z zawartością Zr	EQ21A	T6	175	16	520	4-8	200	16
	EZ33A	T5						
	QE22A	T6						
	WE43A	T6						
	WE54A	T6	329	5	527	4-8	250	16
	ZE41	T5						
	ZE63A	T6						
	ZK51A	T5						
ZK61A	T5	149	48					
Stopy do przeróbki plastycznej	ZK60A	T5	150	24	430	4-8	180	16
	AZ80A	T5	177	16-24				
	ZC71A	T5	180	16				
		T6						

Temperatura przesykania ma wpływ na właściwości mechaniczne stopu uzyskane podczas starzenia (rys. 87). Podkreślić należy, że szczególnie niekorzystne jest przegrzanie stopów. W skrajnym przypadku wygrzewanie w zbyt wysokiej temperaturze prowadzi do nadtopień.

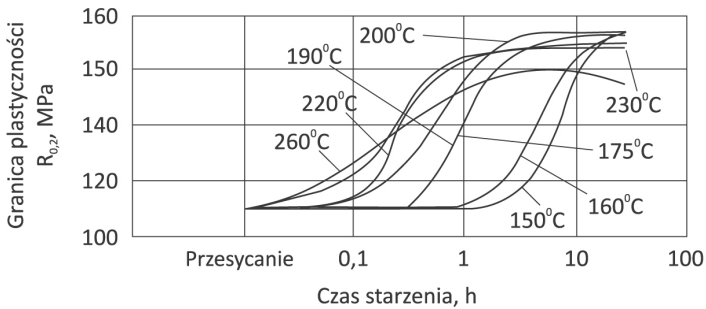
Wpływ temperatury i czasu starzenia na właściwości mechaniczne jest typowy dla stopów metali umacnianych wydzieleniowo. Niska temperatura starzenia zwiększa czas do osiągnięcia maksymalnego umocnienia stopu, natomiast zbyt wysoka temperatura powoduje jego przestarzenie (rys. 88 i 89). Charakterystyczną cechą obróbki cieplnej stopów magnezu są powolne procesy dyfuzji. Ogólnie, czas starzenia na maksymalną twardość i wytrzymałość na rozciąganie stopów magnezu jest znacznie większy niż dla przesykanich stopów aluminium.



Rys. 87. Właściwości mechaniczne stopu QE22A w zależności od temperatury wygrzewania próbek przed przesycaniem. Czas wygrzewania 4 godziny Po przesyceniu próbki starzono na stan T6 [2]



Rys. 88. Wpływ temperatury i czasu starzenia na granicę plastyczności odlewu piaskowego stopu AZ63A [2]



Rys. 89. Wpływ temperatury i czasu starzenia na granicę plastyczności odlewu piaskowego stopu AZ92A [2]

Obróbka cieplna stopów magnezu może być prowadzona z dostępem powietrza. Zwykle jednak stosuje się atmosferę ochronną, jak np. przy nagrzewaniu i wygrzewaniu w temperaturze $>400^{\circ}\text{C}$. Atmosfera ochronna spełnia podwójną rolę: zabezpiecza powierzchnię stopu przed utlenianiem podczas normalnej pracy pieca oraz stanowi ochronę przed samozapłonem wsadu. Sześćciofluorek siarki, dwutlenek siarki i dwutlenek węgla stosowane są zwykle jako substancje zabezpieczające, (można użyć także gazów obojętnych, jednak w praktyce przemysłowej ich zastosowanie ogranicza wysoki koszt). Wprowadzenie sześćciofluorku siarki o zawartości od 0,5 do 1,5% do dwutlenku węgla chroni stopy magnezu przed zapaleniem do temperatury ok. 600°C . Stężenie dwutlenku siarki 0,7% chroni przed zapaleniem wsadu do temperatury 565°C . Stosowanie dwutlenku SO_2 wymaga jednak czyszczenia pieca, ze względu na możliwość powstawania kwasu siarkowego, powodującego korozję. Natomiast sześćciofluorek siarki jest nietoksyczny [2].

Do obróbki cieplnej stopów magnezu stosuje się piece elektryczne lub piece opalane gazem. Są one wyposażone w wentylatory dla uzyskania cyrkulacji gazów stanowiących atmosferę ochronną pieca, co pomaga także w wyrównywaniu temperatury wsadu. Większość stopów podczas przesycania w warunkach przemysłowych chłodzona jest na powietrzu. Chłodzenie w spokojnym powietrzu jest wystarczające ze względu na małą prędkość dyfuzji podczas przemian fazowych w stopach magnezu. Chłodzenie w strumieniu powietrza jest stosowane podczas obróbki cieplnej elementów masywnych lub podczas chłodzenia wsadu o dużej masie. Wyjątkiem są niektóre stopy magnezu, na przykład QE22, który oziębia się w wodzie o temperaturze $60-95^{\circ}\text{C}$. Często, dla uniknięcia paczenia się wyrobów, chłodzenie prowadzone jest przy użyciu glikolu lub oleju. Jeśli wyroby ze stopu QE22 podczas chłodzenia w wodzie ulegają paczeniu, wtedy można stosować chłodzenie na powietrzu, pod warunkiem, że odbywa się ono z prędkością $>3^{\circ}\text{C/s}$ [2]. Wpływ sposobu chłodzenia podczas przesycania stopu QE22A na jego właściwości mechaniczne w stanie T6 przedstawiono w tabeli 19. Badania przeprowadzono na próbkach w kształcie walca o średnicy 25 mm wyciętych z odlewu.

Tabela 19. Wpływ sposobu chłodzenia podczas przesycania na właściwości mechaniczne stopu QE22A [2]

Ośrodek i sposób chłodzenia	Właściwości mechaniczne		
	R_m , MPa	$R_{0,2}$, MPa	A_{50} , %
Spokojne powietrze	235	158	3,8
Strumień powietrza	250	182	3,5
Woda o temperaturze 65°C	270	190	3,0
30% glikol o temperaturze pokojowej	269	190	3,0

10.7.2. Wyżarzanie rekrytalizujące i wyżarzanie odprężające

Wyżarzanie rekrytalizujące usuwa skutki odkształcenia plastycznego; przede wszystkim przywraca właściwości plastyczne materiału. Zakres wartości temperatury rekrytalizacji stopów magnezu jest szeroki – od 100 do 400°C [28] w zależności od rodzaju stopu oraz metody odkształcania. Mniejsza zawartość pierwiastków stopowych i duży stopień odkształcenia, podobnie jak dla innych materiałów obrabianych plastycznie, obniżają temperaturę rekrytalizacji stopów magnezu. Nie stwierdzono dużego rozrostu ziarn w temperaturze wyżarzania <400°C. Występuje on natomiast podczas wyżarzania niektórych stopów w temperaturze od 440 do 500 °C [28]. Stopień odkształcenia wpływa na rozmiary ziarna po rekrytalizacji podobnie jak w stopach innych metali. W stopach magnezu, szczególnie o małej zawartości dodatków stopowych, zgniot krytyczny występuje już dla małego odkształcenia. Stąd w wysokiej temperaturze wyżarzania zachodzi rozrost ziarna. Czas wyżarzania rekrytalizującego stopów magnezu wynosi zwykle ok. 1 godziny. Wartości temperatury wyżarzania rekrytalizującego proponowane przez Avedesiana i Bakera [2] są wysokie. Na przykład dla stopów AZ31 i AZ61 – 345°C, stopu ZK60A – 290°C, stopu AZ80A – 385°C. Magnez i jego stopy odkształcane są zwykle w podwyższonej temperaturze, dlatego często prowadzenie operacji wyżarzania rekrytalizującego nie jest konieczne.

Wyżarzanie odprężające stopów po przeróbce plastycznej ma na celu usunięcie lub zmniejszenie naprężeń wewnętrznych. Temperatura wyżarzania odprężającego po przeróbce plastycznej zależy od składu chemicznego stopu magnezu i metody odkształcania plastycznego (tab. 20) [2]. Wyżarzanie odprężające po spawaniu, wykonywane w celu zapobieżenia sezonowemu pękaniu, jest konieczne jedynie dla stopów zawierających więcej niż 1,5% Al.

Potrzeba usunięcia naprężeń wewnętrznych występujących w odlewach ze stopów magnezu wynika z konieczności utrzymania tolerancji wymiarów po obróbce skrawaniem. W ten sposób eliminuje się także paczenie odlewów oraz zapobiega się sezonowemu pękaniu spawanych odlewów wykonanych ze stopów magnezu z aluminium. Stopy magnezu zwykle cechują małe naprężenia wewnętrzne, jednak ich mały moduł sprężystości wzdłużnej (moduł Younga) powoduje, że już niewielkie naprężenie powoduje znaczące odkształcenie sprężyste. Naprężenia wewnętrzne odlewów powstają wskutek nierównomiernego chłodzenia zarówno podczas procesu krystalizacji, jak i podczas obróbki cieplnej. Obróbka skrawaniem również indukuje naprężenia wewnętrzne. Często zachodzi konieczność pośredniego wyżarzania odprężającego przed wykończającą obróbką skrawaniem [2]. Naprawa odlewów przez spawanie może wprowadzić duże naprężenia wewnętrzne. Stąd spawany odlew powinien być wyżarzony, aby uniknąć tworzenia pęknięć. Odlewy ze stopów Mg-Al-Mn i Mg-Al-Zn należy wyżarzać odprężająco w temperaturze 260°C w czasie 1 h, natomiast stop ZE41A, zawierający metale ziem rzadkich i cyrkon, w temperaturze 330°C w czasie 2 h.

Tabela 20. Temperatura i czas wyżarzania odprężającego stopów magnezu po odkształcaniu plastycznym [2]

Stop	Stan wyrobu	Wyżarzanie odprężające	
		Temperatura, °C	Czas, min.
Wyroby walcowane			
AZ31B	O	345	120
AZ31B	H24	150	60
Wyroby wyciskane			
AZ31B	F	260	15
AZ61A	F	260	15
AZ80A	F	260	15
AZ80A	T5	200	60
ZC71A	T5	330	60
ZK21A	F	200	60
ZK60A	F	260	15
ZK60A	T5	150	60

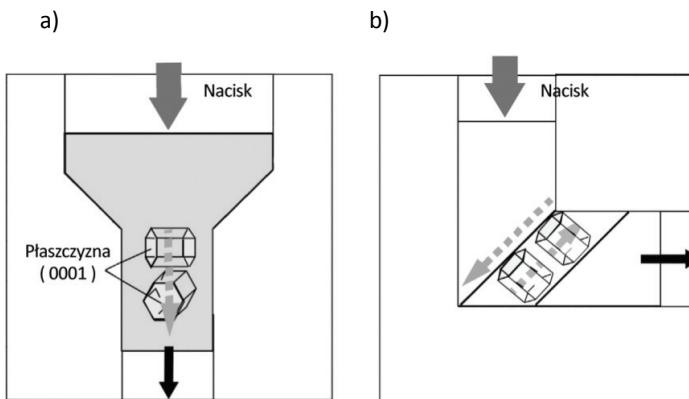
10.8. Nadplastyczność stopów magnezu

Nadplastyczność jest zdolnością materiałów do uzyskiwania dużego odkształcenia plastycznego bez naruszenia jego wewnętrznej spójności. Zjawisko to występuje w wysokiej temperaturze homologicznej pod wpływem naprężeń, których wielkość jest wyjątkowo niska i niezwykle silnie uzależniona od prędkości odkształcania [277]. Należy dodać, że chociaż odkształcenie nadplastyczne jest ekstremalnie wysokie, to charakteryzuje się brakiem lub nieznaczną wartością umocnienia odkształceniowego. Ilościowym kryterium, pozwalającym zidentyfikować stan odkształcanego materiału jako stan nadplastyczny, jest czułość na prędkość odkształcenia $m = d \ln \sigma / d \ln \dot{\epsilon}$, gdzie σ – naprężenie plastycznego płynięcia, $\dot{\epsilon}$ – odkształcenie plastyczne. Stwierdzono zależność między czułością na prędkość odkształcenia m i wydłużeniem całkowitym rozciąganej próbki. Analiza wyników badań wielu materiałów pozwala przyjąć, że przy wartości współczynnika $m = 3$ można uzyskać wydłużenie przekraczające 200-300% [277].

W wielu gatunkach stopów magnezu można ukształtować mikrostrukturę pozwalającą uzyskać efekt nadplastyczności. Ponadto, stopy typu Mg-Al-Zn można odkształcać nadplastycznie stosując większe wartości prędkości odkształcania niż dla większości nadplastycznych stopów innych metali lekkich. Prace dotyczące zjawiska nadplastyczności stopów magnezu oraz praktycznego wykorzystania tego

zjawiska w technologii koncentrują się na gatunkach stopów Mg-Al-Zn i Mg-Zn-Zr oraz stopach magnezu z litem. Podstawową cechą, warunkującą nadplastyczność tych stopów magnezu jest drobnoziarnistość mikrostruktury. Uzyskuje się ją przez intensywne odkształcenie plastyczne na gorąco w konwencjonalnych procesach technologicznych przeróbki plastycznej przez wyciskanie lub walcowanie.

Inną, skuteczniejszą metodą jest stosowanie specjalnych technik odkształcania plastycznego (rys. 90), na przykład wielokrotnego przeciskania materiału w podwyższonej temperaturze przez kanał kątowy – metoda ECAP (*equal-channel angular pressing*) lub ECAE (*equal-channel angular extrusion*). Metoda ta wykorzystuje efekt zmiany drogi deformacji plastycznej, co powoduje zmiany strukturalne w niezmiennym pod względem geometrycznym materiale. Transformacja mikrostruktury pod wpływem przeciskania materiału przez kanał kątowy prowadzi do rozdrobnienia ziarn oraz zmiany ich orientacji w porównaniu z orientacją ziarn (teksturą) materiału przed odkształcaniem. Średnia średnica ziarna w stopach Mg-Al-Zn (na przykład AZ31, AZ61, AZ91) przygotowanych przez walcowanie do badań nadplastyczności wynosi 8-12 μm [278-280]. W wyciskanych stopach magnezu uzyskuje się zwykle ziarna mniejsze, o średniej średnicy $<10 \mu\text{m}$. Na przykład w stopie AZ61 uzyskano ziarno o średnicy 6 μm [281], natomiast w stopie ZK60 (Mg-Zn-Zr) ziarno 6,5 μm [282]. Ziarna stopów magnezu przeciskanych przez kanał kątowy mają zwykle jeszcze mniejsze rozmiary. Na przykład w stopie AZ31 uzyskano średnią średnicę ziarna 0,7-2,2 μm [283, 284], w stopie AZ91 – 0,8 μm [285], natomiast w stopie ZK60 – od 0,8 do 1,5 μm [286, 287]. Stopy magnezu z litem odkształcane w procesie ECAP mają ziarna o średniej średnicy 1 μm [288, 289], a nawet 200-500 nm (odpowiednio faza β i faza α tworzące mikrostrukturę stopu) [290]. Metodą przeciskania przez kanał kątowy uzyskano ziarno o średnicy 1 μm nawet w dwuskładnikowym stopie magnezu, zawierającym 0,6% cyrkonu [291].



Rys. 90. Schemat zmiany orientacji płaszczyzny (0001) względem osi pręta podczas wyciskania: a) wyciskanie konwencjonalne, b) wyciskanie (przeciskanie) przez kanał kątowy [292]

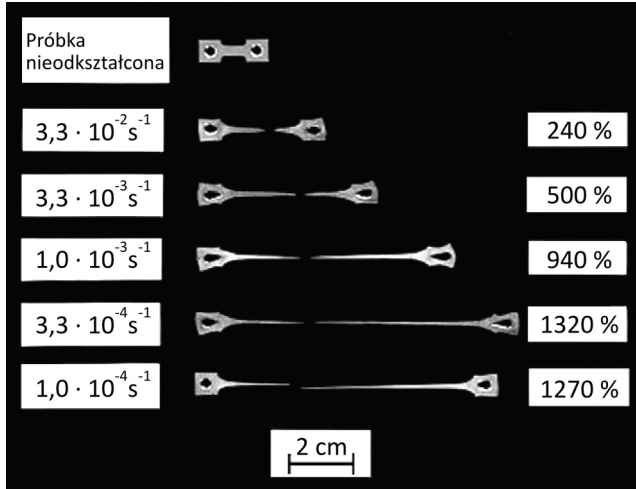
Podczas wyciskania konwencjonalnego stopów magnezu płaszczyzna (0001) w większości ziarn staje się równoległa do kierunku wyciskania. Powstaje więc tekstura niekorzystna dla dalszego odkształcania plastycznego wyrobu. Wyciskanie przez kanał kątowy powoduje zmianę drogi odkształcania plastycznego materiału wskutek odkształcania przez ścinanie, co powoduje obrót płaszczyzny podstawy (0001) w większości ziarn. W efekcie stop staje się znacznie plastyczniejszy. Wydłużenie całkowite stopu AZ31 po wyciskaniu przez kanał kątowy wynosi ok. 50% i jest dwukrotnie wyższe niż wydłużenie tego samego stopu wyciskanego w sposób konwencjonalny [292]. Innym sposobem zmiany mikrostruktury odkształcania jest walcowanie materiału ze zróżnicowaną prędkością obrotową walców. Kim i współautorzy [293] zastosowali tę metodę dla stopu magnezu AZ61, który walcowali w temperaturze 200°C. Powstające w tych warunkach pasma ścinania powodują podobny efekt: orientacja ziarn zmienia się w ten sposób, że płaszczyzna (0001) tworzy określony kąt z płaszczyzną blachy, co zmienia teksturę blachy na bardziej korzystną dla dalszego odkształcania [268-273]. Walcowanie ze zróżnicowaną prędkością obrotową walców, jest odkształcaniem materiału z udziałem pasm ścinania, podobnie jak wyciskanie przez kanał kątowy i prowadzi to do uzyskiwania drobnych, równoosiowych ziarn [289], o rząd wielkości mniejszych od ziarn stopu walcowanego w sposób konwencjonalny. Na przykład w stopie AZ61 walcowanym z różną prędkością walców uzyskano ziarna o średniej średnicy 0,3-0,5 μm [293]. Warunkiem koniecznym jest prowadzenie procesu odkształcania w temperaturze <200°C. Wyższa temperatura, choć ułatwia odkształcanie stopów magnezu, prowadzi jednocześnie do uzyskiwania mikrostruktury o większych rozmiarach ziarn [294, 295].

Podkreślić należy, że chociaż tekstura nie odgrywa tak istotnej roli w uzyskiwaniu dużego odkształcania, jaką spełnia drobne ziarno, stwierdzono anizotropię wydłużenia w warunkach odkształcania nadplastycznego. Na przykład w temperaturze 350°C próbki ze stopu AZ61 uzyskiwały wydłużenie ok. 600%, gdy były rozciągane pod kątem 45° do kierunku wyciskania i 380%, gdy rozciągano je prostopadle do kierunku wyciskania [296]. Mimo dużego stopnia deformacji plastycznej odkształcone próbki charakteryzują się mikrostrukturą homogeniczną, o ziarnach równoosiowych.

Odształcanie nadplastyczne stopów magnezu – proces aktywowany termicznie – charakteryzuje duża czułość na prędkość odkształcania. Wartość współczynnika czułości na prędkość odkształcania m dla stopów magnezu wynosi 0,4-0,6. Duża wartość współczynnika m oraz obserwacje mikrostruktury odkształconych nadplastycznie stopów prowadzą do stwierdzenia, że podstawowym mechanizmem odkształcania stopów magnezu w warunkach nadplastyczności jest poślizg wzdłuż granic ziarn [279-282, 284].

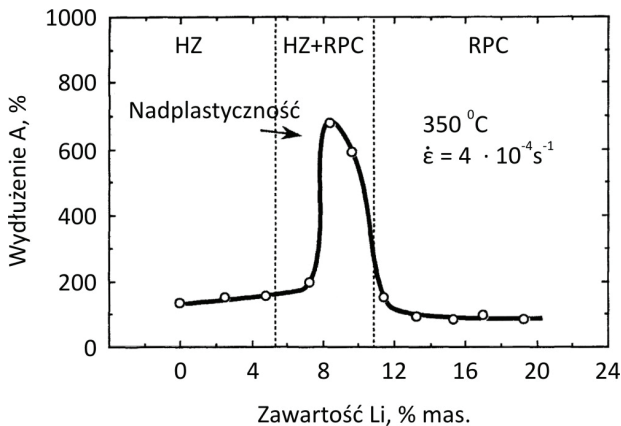
Nadplastyczne płynięcie stopów magnezu występuje w zakresie temperatury 150-400°C, przy wartości prędkości odkształcania z przedziału 10^{-2} - 10^{-5} s^{-1} . Uzyski-

wane wydłużenie zależy od temperatury i prędkości odkształcenia (rys. 91). Próbkę rozciągania pokazanych na tym rysunku próbek ze stopu AZ61 o średnicy ziarna $0,62 \mu\text{m}$ prowadzono w temperaturze 200°C .



Rys. 91. Próbkę ze stopu AZ61 po rozciąganiu z różną prędkością odkształcenia w temperaturze 200°C [297]

Stopy magnezu z litem wykazują efekt nadplastyczności tylko dla jego zawartości eutektycznej – ok. 8-9% Li [204, 288, 289]. Wpływ zawartości litu w stopie Mg-Li na jego wydłużenie w próbie rozciągania z prędkością $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ w temperaturze 350°C przedstawiono na rysunku 92.



Rys. 92. Wpływ zawartości litu na wydłużenie stopu Mg-Li [204]

Podstawowe parametry – temperatura, prędkość odkształcenia – procesu odkształcania nadplastycznego stopów magnezu oraz współczynnik czułości na prędkość odkształcenia i wydłużenie przedstawiono w tabeli 21.

Tabela. 21. Warunki procesu odkształcania nadplastycznego stopów magnezu

Stop	Sposób uzyskania drobnego ziarna	Średnia średnica ziarna μm	Temperatura odkształcenia $^{\circ}\text{C}$	Prędkość odkształcenia $\dot{\epsilon}$ s^{-1}	Współczynnik czułości na prędkość odkształcenia m	Wydłużenie %	Literatura
AZ31	Walcowanie	8,1	400	$1 \cdot 10^{-4}$	0,5	475	[280]
AZ31	ECAP	0,7	150	$1 \cdot 10^{-4}$		460	[283]
AZ31	ECAP	2,2	200	$1 \cdot 10^{-4}$	0,5	1000	[284]
AZ31	ECAP	2,2	200	$1 \cdot 10^{-4}$	0,57	960	[298]
AZ61	Walcowanie	8,7	400	$2 \cdot 10^{-4}$		580	[278]
AZ61	Wyciskanie	6,0	400	$1 \cdot 10^{-4}$		920	[281]
AZ61	Walc. różna v	0,3-0,5	250	$3 \cdot 10^{-4}$	0,37	850	[293]
AZ61	ECAP	0,6-1,3	200	$3 \cdot 10^{-4}$		1320	[297]
AZ61	ECAE	1,0	250	$1 \cdot 10^{-2}$	0,3-0,4	398	[299]
AZ91	ECAP	0,8	300	$3 \cdot 10^{-3}$	0,3	570	[285]
AZ91	walc.	11,0	350	$1 \cdot 10^{-3}$	0,64	455	[279]
AZ91	ECAE	0,5	250	$1 \cdot 10^{-3}$		500	[300]
ZK60	Wyciskanie	6,5	325	$1 \cdot 10^{-2}$	0,5	544	[282]
ZK60	ECAP	1,0	260	$3 \cdot 10^{-3}$	0,4	810	[285]
ZK60	ECAP	1,4	200	$1 \cdot 10^{-3}$	0,4	422	[286]
ZK60	ECAP	1,4	200	$1 \cdot 10^{-5}$	0,5	1083	[286]
ZK60	ECAP	0,8	240	$1 \cdot 10^{-2}$	0,44	530	[287]
ZK60	ECAP	0,8	200	$1 \cdot 10^{-4}$	0,4	3050	[298]
Mg-8%Li	ECAP	1,0-3,0	200	$1 \cdot 10^{-4}$	0,4-0,6	970	[288]
Mg-8%Li	ECAP	1,0-3,0	200	$1,5 \cdot 10^{-4}$		1780	[289]
Mg-0,4%Zr	ECAP	1,0	300	$3,3 \cdot 10^{-4}$		420	[291]
Mg-9%Al	ECAP	0,7	150	$1,0 \cdot 10^{-4}$		800	[295]
Mg-9%Al	ECAP	0,7	225	$1,0 \cdot 10^{-4}$		360	[295]
Mg-7,5%Al-0,2Zr	ECAP	0,8	200	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,4	720	[301]
Mg-7,5%Al-0,2Zr	ECAP	0,8	225	$1 \cdot 10^{-2}$		340	[301]

Zwraca uwagę fakt, że stopy magnezu osiągają w niektórych przypadkach bardzo wysokie wartości odkształcenia w relatywnie niskiej temperaturze. Na uwagę zasługuje jednak przede wszystkim zdolność do odkształcania nadplastycznego

stopów magnezu przy prędkości odkształcania w zakresie 10^{-3} - 10^{-2} s⁻¹. Stąd możliwość wykorzystania efektu nadplastyczności w warunkach produkcji i uzyskania dobrych właściwości mechanicznych. Na przykład stop ZK60 prasowany w warunkach nadplastyczności ma większą wytrzymałość na rozciąganie oraz plastyczność w porównaniu z odlewami stopów magnezu i stopów aluminium [302]. Wytwarzanie wyrobów ze stopów magnezu w warunkach nadplastyczności posiada kilka zalet: niewielką energochłonność procesu odkształcania plastycznego, możliwość kształtowania wyrobów w niskiej temperaturze i przy małym nacisku zewnętrznym. Zwiększa się żywotność oprzyrządowania; pojawia się także możliwość wykonywania elementów o złożonym kształcie. Mikrostrukturę wyrobów na przykład stopu Mg-5%Al-5%Zn-5%Nd wykonanych przez prasowanie w matrycy w warunkach odkształcania nadplastycznego cechuje duża drobnoziarnistość [303]. Dobra odkształcalność stopów magnezu w warunkach nadplastyczności pozwala wytwarzać elementy o skomplikowanej geometrii przez tłoczenie metodą wykorzystującą ciśnienie gazu. Proces tłoczenia prowadzony jest przy niskim ciśnieniu gazu, w relatywnie niskiej temperaturze i przebiega w krótkim czasie. Zachowana drobnoziarnistość stopów zapewnia ich dobre właściwości mechaniczne. Na przykład blachy ze stopu AZ61 o średnicy ziarna 8,7 μm kształtowano w temperaturze 400°C stosując azot pod ciśnieniem 4,5 MPa [278]. Natomiast wytłoczkę z blachy ze stopu ZK60 kształtowano w temperaturze < 300°C, z prędkością odkształcania $\dot{\epsilon} \approx 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [304].

11 Kompozyty o osnowie magnezu

Zwiększające się zainteresowanie magnezem, jako materiałem konstrukcyjnym spowodowane jest jego unikatowymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi, takimi jak: mała gęstość, dobra wytrzymałość (zwłaszcza wytrzymałość względna w temperaturze pokojowej), dobra lejność, bardzo dobra skrawalność oraz zdolność do tłumienia drgań. Ograniczeniami w zastosowaniu technicznym stopów magnezu są: mały moduł sprężystości wzdłużnej (moduł Younga), mała wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze podwyższonej oraz mała odporność na ścieranie. Obecnie większy moduł Younga oraz poprawę odporności na ścieranie można uzyskać tylko dla kompozytów na osnowie magnezu lub stopów magnezu. Właściwości kompozytu kształtuje się przede wszystkim poprzez odpowiedni dobór osnowy i rodzaju składnika umacniającego oraz objętości względnej składnika umacniającego. Właściwości kompozytu zależą także od możliwości prowadzenia obróbki cieplnej osnowy – umacniania wydzieleniowego – oraz od sposobu wykonania kompozytu. Zbrojenie kompozytu – fazy wzmacniające o dużej stabilności cieplnej i dobrych właściwościach wytrzymałościowych – pozwala uzyskać materiał kompozytowy o dobrej wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonej temperaturze. Kształt i objętość względna składnika umacniającego decydują o kierunku właściwości mechanicznych wyrobu kompozytowego. W większości wytwarzanych kompozytów magnezowych składnik umacniający ma kształt równosiowych cząstek, wiskerów lub włókien.

11.1. Wytwarzanie kompozytów na osnowie magnezu i jego stopów [204, 305]

Obecnie stosuje się wiele metod wytwarzania kompozytów magnezowych. Istotne jest uzyskanie materiału o jednorodnym rozkładzie składnika umacniającego w osnowie.

11.1.1. Odlewanie z mieszaniem ciekłego metalu (*stir casting*)

Składnik umacniający, zwykle w postaci proszku, jest wprowadzany do ciekłego magnezu (lub stopu magnezu). Mieszanie ciekłego metalu w piecu jest istotnym elementem procesu technologicznego – kompozyt o niejednorodnym rozkładzie cząstek fazy umacniającej ulega w warunkach obciążenia przedwczesnemu zniszczeniu.

czeniu w strefie lokalnie zubożonej lub zbyt bogatej w te cząstki. Następnie ciekły metal z wprowadzoną fazą umacniającą jest odlewany ciśnieniowo, w kokilach lub w formach piaskowych. Taką metodą wytwarzane są kompozyty o objętości względnej fazy umacniającej do 30%. Kompozyty w postaci lanej mogą być następnie wyciskane w celu zmniejszenia ich porowatości oraz rozdrobnienia ziarn osnowy i bardziej równomiernego rozmieszczenia cząstek umacniających. Równomierne rozmieszczenie cząstek fazy umacniającej w osnowie zależy od wielu czynników, m.in. od zwilżalności cząstek przez ciekły metal, wartości różnicy gęstości komponentów – osnowy i składnika umacniającego oraz od czynników technologicznych, na przykład od temperatury i sposobu mieszania, prędkości krystalizacji. Zaletą tej metody jest niski koszt w porównaniu z innymi sposobami wytwarzania kompozytów. Stosowana jest ona do wykonywania kompozytów umacnianych cząstkami SiC [306], TiC [307], TiB₂-TiC [308] oraz nanorurkami węglowymi [309].

11.1.2. Prasowanie w stanie ciekłym (*squeeze casting*)

Składnik umacniający osnowę kompozytu umieszczany jest w formie zalewanej następnie ciekłym magnezem lub jego stopem. Proces prowadzony jest pod podwyższonym ciśnieniem, dlatego obniża się temperatura krystalizacji osnowy. Zmiana temperatury krzepnięcia T magnezu pod wpływem ciśnienia P , $dT/dP = 0,0647^\circ\text{C}/\text{MPa}$ [305]. Wysokie ciśnienie powoduje wzrost prędkości chłodzenia odlewu. Lepszy kontakt krzepnącego metalu ze ściankami formy odlewniczej zwiększa prędkość transportu ciepła. Dla stopów eutektycznych stwierdzono ponad dwudziestokrotne zwiększenie prędkości chłodzenia podczas odlewania z prasowaniem w stanie ciekłym w porównaniu z odlewaniem kokilowym [305]. Ponadto, podwyższone ciśnienie zapewnia dobre wypełnienie formy przez ciekły metal. W efekcie uzyskuje się materiał odlewu o drobniejszym ziarnie, większej gęstości i dobrych właściwościach mechanicznych. Na przykład wytrzymałość na rozciąganie i twardość odlewanego z prasowaniem w stanie ciekłym kompozytu o osnowie stopu Mg-4,2%Zn-RE zawierającego włókna tlenku Al₂O₃ jest dwukrotnie większa w porównaniu z właściwościami tego kompozytu wytworzonego przez odlewanie do kokili [305]. Metoda prasowania w stanie ciekłym eliminuje także nadlewy, które dla magnezu – metalu o małej gęstości – mają szczególnie duże rozmiary w przypadku konwencjonalnego odlewania grawitacyjnego. Ponadto, wymagania dotyczące dobrej lejności są dla odlewania w warunkach wysokiego ciśnienia mniej istotne. Jednocześnie uzyskiwane odlewy są dokładne wymiarowo, co umożliwia stosowanie niewielkich naddatków na obróbkę skrawaniem.

Proces wytwarzania kompozytów magnezu metodą prasowania w stanie ciekłym wymaga jednak starannego doboru wartości ciśnienia i kontroli ciśnienia. Zbyt wysokie ciśnienie prowadzi często do turbulencyjnego przepływu ciekłego

metalowi podczas zalewania, co powoduje zagazowanie i utlenianie magnezu oraz może uszkodzić umieszczony w formie odlewniczej składnik umacniający osnowę kompozytu. Aby temu zapobiec stosuje się proces dwustopniowy, polegający na: 1) infiltracji składników umacniających ciekłym metalem przy niskim ciśnieniu i 2) stosowaniu wysokiego ciśnienia podczas krystalizacji osnowy kompozytu. Prasowanie w stanie ciekłym narzuca też pewne ograniczenia związane z rozmiarami i kształtem wyrobów ponadto występują także trudności w automatyzacji tej metody w przypadku większej produkcji.

Metodę tę stosowano na przykład do wytwarzania kompozytu o osnowie stopu Mg-4,6%Zn-0,7%Zr umocnionego wiskerami SiC [310] oraz do wytwarzania kompozytów umacnianych wiskerami $Al_{18}B_4O_{33}$ [311] lub włóknami Al_2O_3 [312].

11.1.3. Metalurgia proszków

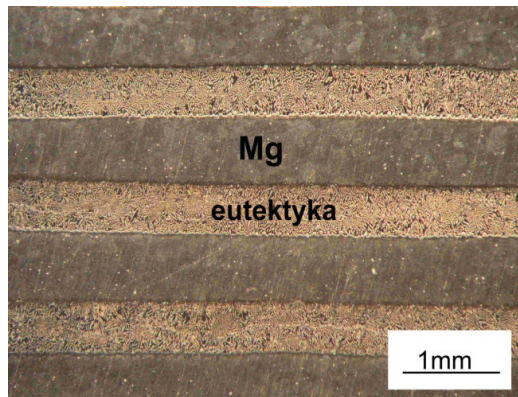
Składnikami kompozytu w tej metodzie są proszek magnezu i składnik umacniający osnowę kompozytu. Proszki poddawane są mieszaniu, prasowaniu, odgazowaniu i spiekaniu w atmosferze ochronnej lub w próżni. Zaletą metody proszkowej jest możliwość uzyskania kompozytu o dużej objętości względnej składnika umacniającego. Metodę proszkową stosuje się także w przypadku wytwarzania kompozytu ze składników, których nie można połączyć stosując metody wytwarzania z udziałem fazy ciekłej. Duży koszt wytwarzania proszków ogranicza jednak rozwój tej metody. Uwzględnić należy również dużą skłonność do wybuchu proszków metali o dużej aktywności chemicznej, do których zalicza się magnez. Metodą proszkową wykonuje się między innymi kompozyty na osnowie magnezu umocnione węglikiem SiC [313], tlenkiem Al_2O_3 [314] lub innymi twardymi cząstkami, na przykład proszkiem ze stopu tytanu [315].

Do syntezy twardych cząstek, stanowiących składnik wzmacniający kompozytu, stosuje się proces mechanicznego stopowania (*mechanical alloying*). W procesie tym odpowiedni dobór proszków zapewnia uzyskanie proszków kompozytowych zawierających drobne cząstki faz międzymetalicznych lub cząstki ceramiki. Proces mechanicznej syntezy prowadzi się w wysoko energetycznych młynach. W dalszym etapie, z uzyskanymi proszkami wytwarza się (zwykle metodami metalurgii proszków), elementy kompozytowe o określonym kształcie i właściwościach mechanicznych i użytkowych.

Oprócz przedstawionych metod istnieje wiele innych technik wytwarzania kompozytów o osnowie magnezu lub stopów magnezu, stosowanych zwłaszcza w pracach badawczych, na przykład metoda natryskiwania (*spray forming*), infiltracji (*pressureless infiltration*) oraz syntezy faz międzymetalicznych (*in situ synthesis*). Metodę infiltracji stosowano do wytwarzania kompozytu Mg-TiC [316] oraz kompozytu Mg-Ti₂AlC [317]. Wypełniano ciekłym magnezem przygotowany

porowaty szkielet wykonany ze spiekanych proszków TiC i Ti_2AlC . Gęstość porowatego spieku stanowiła w pierwszym przypadku 56%, natomiast w drugim 50% gęstości teoretycznej.

Możliwe jest uzyskanie kompozytu w wyniku procesu syntezy *in situ* fazy umacniającej. W tym przypadku traktuje się materiał stanowiący osnowę kompozytu jako jeden z substratów koniecznych do syntezy. Przykładem jest synteza twardych cząstek fazy umacniającej, przebiegająca po wprowadzeniu krzemu do magnezu [305]. Krzem dodany do osnowy kompozytu, którą jest magnez, reaguje z magnezem podczas topnienia i tworzy Mg_2Si . Podobnie, synteza TiC zachodzi w ciekłym stopie magnezu (Mg-8,6%Al-0,53%Zn-0,26%Mn) podczas reakcji egzotermicznej pomiędzy mieszaniną proszków Ti, Al i C dobranych w odpowiedniej proporcji. Po odlaniu uzyskano kompozyt, w którego osnowie znajdowały się sferoidalne węgliki tytanu o rozmiarach ok. 4 μm [318]. Metodę *in situ* zastosowano także do wykonania kompozytu warstwowego. Kompozyt ten składa się z warstw magnezu o makroskopowych wymiarach rozmieszczonych naprzemiennie między warstwami wzmacniającymi o mikrostrukturze eutektyki. Eutektyka składa się z cząstek fazy międzymetalicznej $Mg_{17}Al_{12}$ oraz roztworu stałego aluminium w magnezie [319]. W celu wytworzenia kompozytu pakiety naprzemiennie ułożonych taśm magnezu i aluminium wygrzewano w temperaturze 445°C. W tej temperaturze, na powierzchni stykających się taśm – na granicy między magnezem a aluminium – pojawia się faza ciekła. Kontrola procesu, przy odpowiedniej proporcji grubości taśm zapewnia całkowite stopienie taśmy aluminiowej i częściowe tylko nadtopienie taśmy magnezu. Krystalizacja ciekłego roztworu aluminium w magnezie prowadzi do uzyskania eutektyki i w efekcie kompozytu warstwowego Mg – eutektyka (rys. 93).



Rys. 93. Mikrostruktura makrokompozytu warstwowego magnez-eutektyka ($Mg_{17}Al_{12}$ + roztwór stały aluminium w magnezie) [319]

Twardość eutektyki w zależności od stopnia dyspersji jej składników wynosiła od 187 do 256 HV 0,1. Jest więc od pięciu do siedmiu razy większa od twardości warstw magnezu. Uzyskuje się tą metodą kompozyty o różnej proporcji grubości warstw magnezu i warstw eutektyki stanowiących wzmocnienie kompozytu [320]. Kompozyty te charakteryzuje duża anizotropia właściwości mechanicznych [321, 322]. Na przykład dla kompozytu o grubości warstw wzmocnienia trzykrotnie większej od grubości warstw magnezu granica plastyczności $R_{0,2} = 220$ MPa dla próby ściskania w kierunku prostopadłym do warstw kompozytu i $R_{0,2} = 320$ MPa dla próby ściskania w kierunku równoległym do warstw. Podwyższenie temperatury próby ściskania powoduje stopniowe zmniejszanie się granicy plastyczności odpowiednio do wartości 117 MPa i 160 MPa w temperaturze 200°C [322].

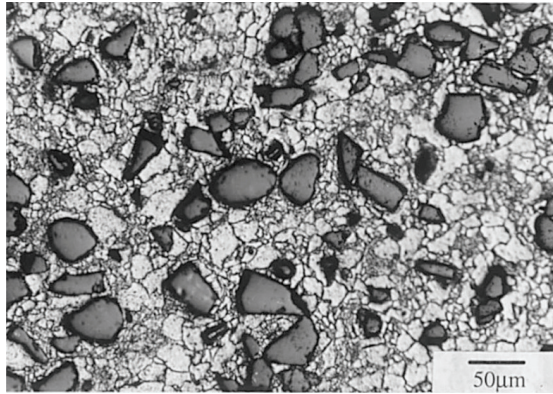
11.2. Mikrostruktura i właściwości mechaniczne kompozytów magnezu

Materiały kompozytowe o osnowie magnezu umacniane są zwykle cząstkami ceramiki lub faz międzymetalicznych. Wytwarzane są również kompozyty magnezu umacniane cząstkami innych metali. Zdecydowana większość prowadzonych badań dotyczy kompozytów magnezu zawierających materiały ceramiczne. Kompozyty te mają małą gęstość oraz charakteryzują się dużą twardością i dużym modulem sprężystości, a także dobrą stabilnością cieplną. Natomiast ich wadą jest mała plastyczność, mała zwilżalność ciekłym magnezem oraz duża różnica struktury materiałów ceramicznych w porównaniu z metaliczną osnową [305].

11.2.1. Kompozyty zawierające cząstki lub wiskery SiC

Węgiel krzemu stosowany jest w postaci cząstek równoosiowych [306, 313, 323-328] lub wiskerów [310, 329-331]. Duża aktywność chemiczna magnezu może utrudniać uzyskanie dobrego połączenia węgliku SiC z osnową, gdyż na powierzchni węgliku SiC tworzy się warstewka nanotlenków MgO stanowiąca źródło pęknięć międzykrystalicznych [313]. Kompozyty wzmacniane węglikiem SiC wytwarzane są różnymi metodami: odlewania z mieszaniem ciekłego metalu [306, 324-326], prasowania w stanie ciekłym [323, 327] lub metalurgii proszków [313-328]. Wytworzone kompozyty są zwykle wyciskane na gorąco [306, 313, 323, 324, 326-328].

Rozmiary węgliku SiC stosowanego do umocnienia kompozytów są różnicowane. Najczęściej stosuje się węgliki o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów [306, 313, 323, 328] i objętości względnej SiC od kilkunastu [313, 327, 328] do ponad dwudziestu [306, 323], a nawet trzydziestu procent [324] (rys. 94).



Rys. 94. Mikrostruktura kompozytu Mg-30% SiC po wyciskaniu [324]

Osnowę kompozytów umocnionych węglikiem krzemu stanowią najczęściej stopy magnezu z aluminium: AZ91 [313, 323, 329], AZ92 [327] lub stopy magnezu z cynkiem: ZK60 [330, 331], ZK51A [310]. Wytwarza się również kompozyty o osnowie magnezu technicznego [313, 315]. Właściwości mechaniczne (w temperaturze pokojowej i podwyższonej do 400°C) kompozytów o osnowie magnezu zawierających węgliki SiC przedstawiono w tabelach 22 i 23.

Zwiększenie objętości względnej cząstek SiC w kompozycie powoduje wyraźny wzrost wartości modułu Younga. Zwiększenie objętości względnej równoosiowych węglików SiC o średnicy 20 μm w osnowie stopu AZ92 (Mg-9%Al-2%Zn-0,1%Mn-0,3%Si-0,2%Cu) z 10% do 15% powoduje zmianę wartości modułu Younga kompozytu od 50 GPa do 70 GPa [327]. Stwierdzono również wzrost wytrzymałości na ściskanie i zmniejszenie udarności kompozytów w porównaniu ze stopem AZ92.

Tabela 22. Właściwości mechaniczne kompozytów Mg-SiC zawierających cząstki SiC o średnicy 25 μm [326]

Materiał	Właściwości mechaniczne			
	E, GPa	R _{0,2} , MPa	R _m , MPa	A, %
Mg	42,6	110 ±2	199 ±1	7,3 ±0,9
Kompozyt Mg-4,3%SiC	45,0	112 ±6	191 ±2	5,7 ±0,1
Kompozyt Mg-8,7%SiC	49,4	112 ±2	177 ±4	2,8 ±0,5
Kompozyt Mg-16%SiC	54,1	114 ±4	154 ±8	1,4 ±0,3

Tabela 23. Właściwości mechaniczne Mg i kompozytu Mg-30%SiC w zależności od temperatury. Kompozyt zawiera cząstki SiC o wielkości 40 μm [324]

Temperatura, °C	Właściwości mechaniczne					
	$R_{0,2}$, MPa		R_m , MPa		A, %	
	Mg	Kompozyt Mg-30% SiC	Mg	Kompozyt Mg-30% SiC	Mg	Kompozyt Mg-30% SiC
250	47	68	68	91	48	11
300	33	42	46	57	68	1,3
350	15	31	22	42	43	3,4
400	–	24	–	26	–	1,2

Kompozyty o osnowie stopu magnezu mają większą wytrzymałość na rozciąganie, a ponadto mogą być umacniane wydzieleniowo. Stwierdzono, że kompozyty AZ91-SiC i AZ92-SiC podczas starzenia w krótszym czasie osiągają maksimum wytrzymałości na rozciąganie niż stopy AZ91 i AZ92 nie zawierające węgliku SiC [332, 327]. Obecność węgliku SiC zmienia rozmieszczenie wydzielanych cząstek fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Granica międzyfazowa SiC – osnowa staje się miejscem uprzywilejowanego zarodkowania. Natomiast efekt starzenia – przyrost twardości – jest dla kompozytu zawierającego wiskery SiC mniejszy o ok. 20-30% w porównaniu z uzyskiwanym przez stop AZ91 [332]. Zjawisko to spowodowane jest niehomogenicznym rozmieszczeniem wydzieleni ciągłych – uprzywilejowanym wydzielaniem cząstek fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ na granicy wiskery-osnowa. Stąd mniejsza ilość cząstek $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ wydzielonych w dalszych obszarach osnowy.

Wpływ obróbki cieplnej na właściwości mechaniczne kompozytu o osnowie stopu Mg-6%Zn umocnionego dyspersyjnie węglikiem SiC o średniej średnicy cząstek 3,3 μm i objętości właściwej 20% przedstawiono w tabeli 24. Kompozyt wykonano metodą odlewania z mieszaniem ciekłego metalu i następnie poddano wyciskaniu. Dla porównania podano właściwości mechaniczne stopu ZK60A (Mg-5,5 %Zn-0,5%Zr).

Rozmiary węgliku SiC wpływają na właściwości mechaniczne kompozytu. Wprowadzone do stopu AZ91 (Mg-9%Al-0,7%Zn-0,15%Mn) równoosiowe węglik SiC o zróżnicowanej średniej średnicy (tab. 25) miały objętość względną ok. 10%. Kompozyt AZ91-SiC oraz stop AZ91 poddano przesycaaniu i starzeniu na stan T6.

Tabela 24. Właściwości mechaniczne kompozytu o zawartości SiC 20% obj. i średnicy cząstek SiC 3,3 μm [306]

Materiał	Stan stopu/osnowy	Właściwości mechaniczne			
		E, GPa	R _{0,2} , MPa	R _m , MPa	A, %
Stop Mg-5,5%Zn-0,5%Zr	T5	45	305	365	11
Kompozyt Mg-6%Zn/SiC	F	62	260	306	1,3
Kompozyt Mg-6%Zn/SiC	T4	73	284	396	3,4
Kompozyt Mg-6%Zn/SiC	T6	73	383	427	1,2

Tabela 25. Właściwości mechaniczne kompozytu AZ91-SiC zawierającego węgliki SiC o różnej średnicy [313]

Materiał	Właściwości mechaniczne			
	E, GPa	R _{0,2} , MPa	R _m , MPa	A, %
Stop AZ91	42,00	150	190	1,1
Kompozyt AZ91-SiC, o średnicy cząstek SiC				
15	44,5	120	135	0,5
20	45,1	117	120	0,2
25	42,1	117	127	0,3
38	42,0	110	120	0,4
50	49,8	105	110	0,2

Kompozyty magnezu lub stopów magnezu z cząstkami węgliku SiC o rozmiarach kilkunastu-kilkudziesięciu mikrometrów mają wyższy moduł Younga lecz niższą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu z osnową (tab. 22 i 25). Jednocześnie wzrost modułu Younga, granicy plastyczności oraz wytrzymałości na rozciąganie kompozytu uzyskuje się przez stosowanie węgliku SiC o nanometrycznych rozmiarach. Kompozyty wykonuje się metodą proszkową (cząstki SiC o średnicy 30 nm) [333] lub metodą prasowania w stanie ciekłym (kompozyty umacniane wiskerami SiC) [310, 329-331] z ewentualnym prasowaniem [331]. Na przykład kompozyt o osnowie stopu AZ91, umocniony wiskerami SiC o średnicy 0,1-1 μm i długości 30-100 μm (objętość względna wiskerów 20%, stan osnowy T4), zwiększył swój moduł Younga w porównaniu z osnową od 45 do 77 GPa, R_{0,2} – od 87 do 202 MPa i R_m – od 189 do 314 MPa. Wydłużenie kompozytu zmniejszyło się od 8,14 do 1,29% [329].

Zwiększenie objętości względnej wiskerów o średnicy 0,3 μm i długości 15-50 μm w kompozycie o osnowie stopu ZK51A (Mg-4,6%Zn-0,7%Zr) powoduje wzrost modułu Younga, granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie, przy zmniejszeniu właściwości plastycznych kompozytu [310]. Objętość względna fazy wzmacniającej – węglika SiC wynosiła 10, 15 i 20%. Stwierdzono zwiększenie wartości modułu Younga od 43 GPa dla stopu ZK51A do 55 GPa dla kompozytu o zawartości 10% SiC i 64 GPa dla kompozytu o zawartości SiC 20%. Proporcjonalnie zwiększa się także granica plastyczności: od 165 MPa dla stopu ZK51A do 300 MPa dla kompozytu z wiskerami SiC o objętości względnej 20%. Wytrzymałość na rozciąganie zwiększyła się od 220 MPa (stop ZK51A) do 350 MPa dla kompozytu o objętości względnej SiC 20%, przy czym zmniejsza się jednak wydłużenie od ok. 10% (stop ZK51A) do 1% (kompozyt – 20% SiC) [310].

11.2.2. Kompozyty umocnione cząstkami Al_2O_3

Gupta i współautorzy prowadzili prace dotyczące mikrostruktury i właściwości kompozytów o osnowie magnezu umacnianych tlenkiem Al_2O_3 [314, 334-337]. Charakterystyczną cechą tych kompozytów są nanometryczne rozmiary cząstek umacniających. Kompozyty wykonywano głównie metodami metalurgii proszków z wyciskaniem po spiekaniu [314, 335-337] lub metodą odlewania z mieszaniem ciekłego metalu [334].

Kompozyty Mg- Al_2O_3 umocnione dyspersyjnie tlenkiem Al_2O_3 o średnicy 50 nm, 0,3 μm i 1,0 μm wykonano metodą odlewania z mieszaniem kąpieli i następnie poddano wyciskaniu. Objętość względna tlenku Al_2O_3 wynosiła 1,1%. Mikrostrukturę kompozytów, poza jednorodnym rozłożeniem cząstek umacniających, charakteryzuje mniejsza średnica ziarn osnowy magnezowej w porównaniu z rozmiarami ziarn magnezu wytworzonego tą samą metodą, lecz niezawierającego cząstek Al_2O_3 . Średnia średnica ziarna magnezu nieumocnionego tlenkiem Al_2O_3 wynosiła $49 \pm 8 \mu\text{m}$. Natomiast w kompozytach umocnionych dyspersyjnie cząstkami Al_2O_3 o rozmiarach 1,0 i 0,3 μm uzyskano ziarno o średniej wielkości 5-6 μm . Kompozyt umocniony cząstkami tlenku Al_2O_3 o wielkości 50 nm ma ziarno 14 μm . Autorzy pracy [334] sugerują, że cząstki Al_2O_3 pełnią rolę zarodków podczas krystalizacji osnowy kompozytu, co zapobiega gruboziarnistości osnowy. Ponadto, na cząstkach Al_2O_3 przebiega zarodkowanie ziarn podczas rekrystalizacji magnezowej osnowy kompozytu. Wytworzone zostały kompozyty magnezu o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych: umowna granica plastyczności od 175 MPa do 209 MPa, wytrzymałość na rozciąganie ok. 250 MPa i wydłużenie od 14% dla kompozytu o cząstkach Al_2O_3 – 50 nm, do 3,5% dla kompozytu o cząstkach Al_2O_3 – 1,0 μm [334].

Metodą metalurgii proszków wytworzono kompozyty z proszku magnezu i proszku Al_2O_3 o średnim rozmiarze cząstek 50 nm i różnej objętości względnej Al_2O_3 w za-

kresie od 0,22 do 1,11% (tab. 26). Kompozyty cechuje jednorodne rozmieszczenie cząstek Al_2O_3 w osnowie magnezowej. Cząstki Al_2O_3 występują także na granicach ziarn osnowy, zwłaszcza w kompozytach o największej zawartości Al_2O_3 [314, 335].

Tabela 26. Właściwości mechaniczne kompozytu Mg- Al_2O_3 o różnej objętości względnej cząstek Al_2O_3 o średnicy 50 nm [335]

Materiał	Właściwości mechaniczne			
	E, GPa	$R_{0,2}$, MPa	R_m , MPa	A, %
Mg	41,2	132 ±7	193 ±2	4,2 ±0,1
Kompozyt Mg-0,22% obj. Al_2O_3	42,5	169 ±4	232 ±4	6,5 ±2,0
Kompozyt Mg-0,66% obj. Al_2O_3	43,4	191 ±2	247 ±2	8,8 ±1,6
Kompozyt Mg-1,11% obj. Al_2O_3	44,5	194 ±5	250 ±3	6,9 ±1,0

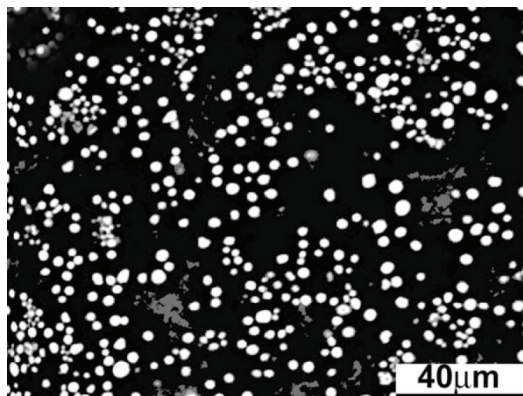
Wprowadzenie do osnowy magnezu tlenku Al_2O_3 w objętości względnej > 1% nie powoduje zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie kompozytów Mg- Al_2O_3 wytworzonych metodą spiekania proszków. Kompozyty o objętości względnej Al_2O_3 ok. 5% w postaci mieszaniny cząstek o rozmiarach 50 nm i 0,3 μm mają wytrzymałość na rozciąganie i granice plastyczności większą niż spiek magnezu nie-umocniony cząstkami Al_2O_3 , lecz wartości te są niższe niż przedstawione w tabeli 26. Zmniejszeniu (do 2-3%) ulega plastyczność kompozytów [336].

Porównanie właściwości mechanicznych kompozytów magnezu wzmocnionych cząstkami SiC i umocnionych dyspersyjnie cząstkami Al_2O_3 prowadzi do wniosku, że już mała objętość względna tlenku Al_2O_3 o nanometrycznych rozmiarach bardzo korzystnie wpływa na zwiększenie granicy plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie. Jednocześnie nie zmniejszają się właściwości plastyczne. Kompozyty Mg- Al_2O_3 cechuje natomiast mniejsza wartość modułu Younga w porównaniu z kompozytami wzmocnionymi cząstkami SiC. Podkreślić należy również, że kompozyty umacniane cząstkami Al_2O_3 , wskutek niewielkiego dodatku Al_2O_3 , mają małą gęstość – 1,74-1,84 Mg/m³ [335, 336].

11.2.3. Kompozyty umocnione węglikiem TiC

Węgiel tytanu ma wiele użytecznych właściwości, które są wykorzystywane dla wytwarzania kompozytów Mg-TiC. Charakteryzuje się on małą gęstością oraz dużą twardością i dużą wartością modułu Younga. Zachowuje przy tym stabilność tych właściwości w podwyższonej temperaturze. Kompozyt Mg-TiC jest wytwarzany poprzez syntezę węgliku tytanu zachodzącą podczas reakcji między mieszaniną proszków tytanu, węgla-grafitu oraz aluminium i stopionym magnezem [307, 338,

339]. Mieszanka proszków o odpowiedniej proporcji Ti : C : Al poddawana jest prasowaniu w formach, a następnie wypraski są wygrzewane w temperaturze > 450°C. Spieki wprowadza się do stopionego magnezu.



Rys. 95. Mikrostruktura kompozytu AZ91-TiC [339]

W ciekłym magnezie, w zakresie temperatur 650-800°C [340], inicjowane są pod wpływem temperatury reakcje egzotermiczne typu SHS (*self-propagating high-temperature synthesis*) między składnikami proszku: $3\text{Al} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiAl}_3$ i następnie $\text{TiAl}_3 + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 3\text{Al}$ [307, 338, 339]. Utworzony w wyniku zachodzącej *in situ* syntezy węgiel TiC rozprzodza się w ciekłym metalu podczas intensywnego mieszania. Mikrostruktura kompozytu w stanie lanym składa się z ziarn osnowy oraz cząstek TiC rozmieszczonych w osnowie (rys. 95).

Kompozyty wykonane metodą syntezy węgla zawierają cząstki TiC o kształcie sferoidalnym i dużym stopniu dyspersji. Średnica cząstek TiC wynosi 0,1 do 2,0 μm [307, 338, 339]. Istotną rolę odgrywa tu proporcja składników mieszaniny proszków Ti : Al : C, w szczególności zawartość aluminium. Zwiększona zawartość aluminium od 2% do 40% mas. powoduje zmniejszenie średniej średnicy cząstek TiC od ok. 5 μm do ok. 1 μm [341]. Efekt ten przypisuje się zmianie temperatury procesu SHS. Należy dodać, że metoda syntezy zabezpiecza granicę międzyfazową osnowa-TiC przed zanieczyszczeniami. Sprzyja to dobremu połączeniu cząstek fazy umacniającej z osnową kompozytu.

Stosuje się również wstępną syntezę *in situ* cząstek TiC podczas spiekania mieszaniny proszków Ti-C-Al [342, 343]. Mieszanka proszków Ti-C-Al poddawana jest wygrzewaniu w znacznie wyższej temperaturze.

Celem jest uzyskanie spieku, w którym sferoidalne cząstki TiC tworzą się już podczas procesu SHS. Następnie, w celu uzyskania kompozytu, spiek jest odpowiednio dozowany do ciekłego magnezu. Uzyskano kompozyt umocniony cząst-

kami TiC o średnicy ok. 5 μm [342] i 0,5-1,0 μm [343] o zawartości kilku procent mas. TiC. Cząstki umocnienia były rozmieszczone równomiernie w osnowie stopu AZ91 [342]. Wytworzony kompozyt cechują dobre właściwości mechaniczne i tribologiczne (tab. 27 i 28).

Tabela 27. Właściwości mechaniczne kompozytu AZ91-TiC

Zawartość TiC	Osnowa	Właściwości mechaniczne			Źródło literaturowe
		R_m , MPa	A, %	HB	
5% mas.	AZ91	185	–	78-83	338, 339, 341
10% obj.	AZ91	214	4	83	342

Stop AZ91 (osnowa kompozytu): $R_m = 162$ MPa [328], HB = 60 [330, 331], A = 9% [342]

Tabela 28. Odporność na ścieranie stopu AZ91 i kompozytu AZ91-TiC o objętości względnej TiC 10% [342]

Obciążenie, N	Ubytek masy 10^{-3} g/m	
	Stop AZ91	Kompozyt AZ91-10% obj. TiC
5	1,2059	0,4925
15	2,4271	1,1108
25	2,8084	1,5256
35	3,6696	1,8105

Kompozyty Mg-TiC są wykonywane także metodą infiltracji [316, 344, 345]. Pierwszym etapem jest przygotowanie spieku o dużej porowatości z proszku TiC [316] lub mieszaniny proszków Ti i C, z której uzyskuje się TiC w wyniku wysokotemperaturowej syntezy *in situ* zachodzącej podczas infiltracji [344, 345]. W procesie infiltracji ciekły magnez wypełnia pory spieku. Kompozyty tego rodzaju charakteryzuje duża objętość względna fazy umacniającej (od 36 do 56% TiC w omawianych pracach). Właściwości mechaniczne kompozytów wytworzonych metodą infiltracji, zależą (oprócz zawartości węglików TiC), także od innych czynników, związanych z procesem infiltracji, zwłaszcza od temperatury infiltracji. Na przykład kompozyt o osnowie czystego magnezu i objętości względnej TiC – 56% miał twardość 183-191 HV, wytrzymałość na rozciąganie R_m – 172 MPa i moduł Younga $E = 123$ GPa dla temperatury infiltracji ciekłym magnezem wynoszącej 850°C. Natomiast dla temperatury infiltracji 950°C uzyskano następujące właściwości kompozytu: HV = 205-212, $R_m = 233$, $E = 136$ GPa [316]. Uwagę

zwraca trzykrotny wzrost wartości modułu sprężystości liniowej kompozytu w porównaniu do wartości E czystego magnezu. Istotną cechą kompozytów uzyskanych tą metodą jest duża stabilność temperaturowa ich właściwości wytrzymałościowych. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytu o osnowie stopu AZ91 i objętości względnej TiC 42% w temperaturze pokojowej – $R_m = 203$ MPa, natomiast wytrzymałość na rozciąganie stopu AZ91, $R_m = 175$ MPa (wzrost o 16%). Różnica wytrzymałości na rozciąganie kompozytu i stopu AZ91 zwiększa się znacząco w podwyższonej temperaturze. Na przykład w temperaturze 450°C wytrzymałość na rozciąganie kompozytu $R_m = 95$ MPa, natomiast stopu AZ91 – $R_m = 34$ MPa (wzrost o 180%) [345].

11.2.4. Kompozyty magnezu umocnione innymi metalami

Właściwości mechaniczne kompozytu zależą od rodzaju materiału fazy umacniającej, stopnia jej dyspersji oraz kształtu cząstek umacniających. Cząstki ceramiczne zwiększają twardość i odporność na ścieranie, lecz jednocześnie zmniejszają właściwości plastyczne kompozytów magnezu. Szczególnym przykładem są kompozyty Mg-SiC. Kompozyty o osnowie magnezu o objętości względnej SiC kilkunastu procent mają wydłużenie ok. 1% [324]. Wydłużenie kompozytów o osnowie stopu AZ91 jest jeszcze mniejsze i wynosi ok. 0,4%. Przy większej zawartości SiC ulega dalszemu zmniejszeniu [313]. Mała plastyczność tych kompozytów powoduje, że uzyskują także mniejszą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu z osnową. Różnica w ich wytrzymałości na rozciąganie zwiększa się ze wzrostem objętości względnej SiC w kompozycie (tab. 22). Wytwarzanie kompozytów magnezu umocnionych cząstkami metali (tytanu i jego stopów, niklu i miedzi) inspirowane jest dążeniem do zwiększenia ich wytrzymałości na rozciąganie, przy jednoczesnym zachowaniu dostatecznej plastyczności [346]. Stwierdzono, że właściwości plastyczne kompozytu nie ulegają dużemu zmniejszeniu w porównaniu do osnowy, gdy metal umacniający nie tworzy z magnezem faz międzymetalicznych.

11.2.4.1. Kompozyty umocnione cząstkami tytanu

Tytan [346] lub jego stop Ti-6Al-4V [315, 347] stosuje się jako cząstki umacniające, przy czym kompozyty poddawano dodatkowo wyciskaniu na gorąco w celu uzyskania dobrych właściwości mechanicznych (tab. 29). Stosowano cząstki tytanu o średnicy 19 ± 10 μm lub cząstki stopu Ti-6Al-4V o średnicy < 37 μm .

Magnez nie tworzy z tytanem faz międzymetalicznych. Mikrostruktura kompozytu składa się z ziarn osnowy i cząstek tytanu (lub stopu tytanu). Stwierdzono także występowanie strefy roztworu stałego na granicy międzyfazowej magnez-tytan [346].

Tabela 29. Właściwości mechaniczne kompozytów typu Mg-Ti w porównaniu z właściwościami osnowy [346, 347]

Materiał	Objętość względna cząstek umacniających	Właściwości mechaniczne		
		R _{0,2} , MPa	R _m , MPa	A, %
Kompozyt Mg-Ti	2,2	163 ±12	248 ±9	11,1 ±1,4
Kompozyt Mg-Ti	4,0	154 ±10	239 ±5	9,5 ±0,3
Mg	–	100 ±4	258 ±16	7,7 ±1,2
Kompozyt ZK51-(Ti-6Al-4V)	10	278	352	6,0
ZK51	–	202	283	8,9

Wartość modułu Younga dla kompozytu o osnowie stopu ZK51 wzmocnionego cząstkami Ti-6Al-4V, $E = 51,6$ GPa [347]. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytu Mg-Ti zmniejsza się znacznie z podwyższeniem temperatury. Już w temperaturze 100°C wytrzymałość na rozciąganie kompozytu zawierającego 10% obj. tytanu w osnowie magnezu była o połowę niższa niż w temperaturze pokojowej, a w 200°C spadła do około 40 MPa, przy wydłużeniu około 14% oraz zerowym współczynnikiem umocnienia [348].

11.2.4.2. Kompozyty umocnione cząstkami miedzi lub niklu

Kompozyty Mg-Cu oraz AZ91-Cu wykonywano metodą proszkową. Proszek miedzi o rozmiarach cząstek 8-11 μm wprowadzano do ciekłego magnezu o temperaturze 750°C [349, 350]. Mieszano ciekły metal w czasie kilku minut, co zapewniło równomierne rozmieszczenie cząstek miedzi. Następnie metal spływał w strumieniu argonu przez otwór w dnie tygla do krystalizatora. Wlewek poddawano wyciskaniu na gorąco. Magnez tworzy z miedzią fazy międzymetaliczne (rys. 40). Wskutek syntezy fazy Mg₂Cu podczas reakcji miedzi z magnezem, zachodzącej na granicy międzyfazowej, cząstki proszku miedzi zmniejszają swoje rozmiary. W mikrostrukturze kompozytu średnica tych cząstek wynosi ok. 1 μm [349]. Obecność w osnowie kompozytu fazy Mg₂Cu, twardszej i o znacznie mniejszej (w porównaniu do miedzi) plastyczności, a także duża dyspersja cząstek tej fazy powodują istotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie kompozytu oraz zmniejszenie plastyczności w porównaniu do magnezu. W mikrostrukturze kompozytu o osnowie stopu AZ91 z cząstkami miedzi występują ponadto cząstki faz międzymetalicznych magnezowo-aluminiowych i aluminiowo-miedziowych [350].

Nikiel tworzy z aluminium związki międzymetaliczne Mg_2Ni i $MgNi_2$ (rys. 49). Wprowadzony do ciekłego magnezu w postaci cząstek proszku o średnicy $29 \pm 19 \mu m$ reaguje z magnezem tworząc fazę międzymetaliczną Mg_2Ni [351]. Reakcja na granicy magnez-nikiel w warunkach procesu wytwarzania kompozytu nie dobiega do końca. W mikrostrukturze kompozytu obserwowano pozostałość metalicznego niklu – cząstki o średnicy $5 \pm 2 \mu m$ [351]. Cząstki fazy Mg_2Ni cechuje duża twardość i kruchość w porównaniu zarówno z magnezem jak i niklem. Dlatego obecność cząstek fazy Mg_2Ni w mikrostrukturze kompozytu powoduje znaczny wzrost granicy plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie i twardości oraz zmniejszenie wydłużenia kompozytu (tab. 30).

Tabela 30. Właściwości mechaniczne kompozytów Mg-Cu [349, 350] i Mg-Ni [351] w porównaniu z właściwościami osnowy

Materiał	Zawartość Cu		Właściwości mechaniczne			
	% mas.	% obj.	$R_{0,2}$, MPa	R_m , MPa	A, %	E, GPa
Kompozyt Mg-Cu	17,95	4,08	355 ± 11	386 ± 3	$1,5 \pm 0,3$	47 ± 2
Mg	–	–	100 ± 4	258 ± 16	$7,7 \pm 1,2$	43 ± 1
Kompozyt AZ91A-Cu	15,54	3,59	299 ± 5	382 ± 6	6 ± 1	54 ± 1
AZ91A	–	–	263 ± 12	389 ± 5	7 ± 4	43 ± 3
Kompozyt Mg-Ni	14,46	3,2	370 ± 12	358 ± 5	$3,1 \pm 0,1$	47 ± 1
Mg	–	–	100 ± 4	258 ± 16	$7,7 \pm 1,2$	43 ± 1

11.2.5. Kompozyty magnezu umocnione nanocząstkami

Jednym ze sposobów poprawienia plastyczności kompozytów magnezu jest stosowanie cząstek umacniających o rozmiarach nanometrycznych. Na przykład kompozyt Mg- Al_2O_3 umocniony cząstkami Al_2O_3 o średnicy 50 nm i objętości względnej od 0,22 do 1,11% cechuje większe wydłużenie w porównaniu z magnezem, stanowiącym osnowę kompozytu (tab. 26). Podobną właściwość mają kompozyty na osnowie magnezu umacniane nanocząstkami tlenków itru i cyrkonu [352, 353], miedzi [354], a nawet kompozyty umocnione nanocząsteczkami SiC [355]. Charakterystyka mechaniczna tych kompozytów jest niezwykle korzystna – mają dobrą wytrzymałość na rozciąganie przy zachowaniu dobrej plastyczności. W niektórych przypadkach stwierdza się zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie kompozytu w porównaniu do osnowy.

Kompozyty magnezu umacniano nanocząstkami tlenku Al_2O_3 o średnicy 50 nm, nanocząstkami Y_2O_3 – 29 nm lub nanocząstkami ZrO_2 – 29-68 nm [352]. Kompozyty wytwarzano metodą metalurgii proszków i następnie wyciskano w temperaturze 350°C. Stwierdzono, że nanocząstki Al_2O_3 w największym stopniu zwiększają wytrzymałość na rozciąganie tych kompozytów. Natomiast nanocząstki ZrO_2 najkorzystniej wpływają na ich właściwości plastyczne. Ze wzrostem objętości względnej nanocząstek Y_2O_3 zwiększa się wartość granicy plastyczności przy niewielkim obniżeniu wydłużenia kompozytu. Na przykład kompozyt o osnowie magnezu zawierający nanocząstki Y_2O_3 wielkości 32-36 nm, których objętość względna wynosiła 0,5% uzyskał po wyciskaniu w temperaturze 350°C granicę plastyczności $R_{0,2} = 141$ MPa. Zwiększenie do 2% objętości nanocząstek tlenku Y_2O_3 powoduje wzrost granicy plastyczności kompozytu do 162 MPa. Kompozyty o objętości względnej Y_2O_3 od 0,5 do 2% osiągały wytrzymałość na rozciąganie odpowiednio $R_m = 223$ -227 MPa oraz wydłużenie $A = 8,5$ -7,0% [353]. Wzrost naprężenia plastycznego płynięcia kompozytu spowodowany jest blokowaniem przemieszczających się dyslokacji na nanocząstkach Y_2O_3 – mechanizm Orowana oraz rozdrobieniem ziarn osnowy. Drobnoziaństwo osnowy jest efektem blokowania przez nanocząstki migracji granic ziarn podczas wyciskania kompozytu na gorąco. Stwierdzono także, że odkształcanie plastyczne kompozytu w temperaturze pokojowej powoduje uaktywnienie poślizgu w systemach niezwiązanych z płaszczyzną (0001) [353]. W ziarnach osnowy odkształconego kompozytu Mg- Y_2O_3 obserwowano dyslokacje typu c związane z płaszczyzną pryzmatyczną oraz dyslokacje typu $a + c$ pochodzące z płaszczyzny piramidy. Właściwości mechaniczne kompozytów magnezu wzmocnionych nanocząstkami zebrano w tabeli 31.

Tabela 31. Właściwości mechaniczne kompozytów magnezu umocnionych nanocząstkami w porównaniu z właściwościami osnowy [352]

Materiał	Kompozyt		Średnia średnica nanocząstek, nm	Średnia średnica ziarn osnowy, μm	Właściwości mechaniczne		
	% mas.	% obj.			$R_{0,2}$, MPa	R_m , MPa	A, %
Mg	–	–	–	60 \pm 10	132 \pm 7	193 \pm 2	4,2 \pm 0,1
Kompozyt Mg- Al_2O_3	2,5	1,1	50	31 \pm 13	194 \pm 5	250 \pm 3	6,9 \pm 1,0
Kompozyt Mg- Y_2O_3	3,1	1,1	29	12 \pm 3	153 \pm 3	195 \pm 2	9,1 \pm 0,2
Kompozyt Mg- ZrO_2	3,7	1,1	29-68	11 \pm 3	146 \pm 1	199 \pm 5	10,8 \pm 1,3

W mikrostrukturze kompozytu Mg-Cu wytworzonego metodą metalurgii proszków (proszek Cu miedzi o cząstkach 50 nm) i poddanego wyciskaniu w temperaturze 350°C stwierdzono obecność zarówno nanocząstek miedzi, jak i cząstek fazy Mg₂Cu wzdłuż granic ziarn osnowy. Kompozyt ten ma większą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do magnezowej osnowy oraz właściwości plastyczne zbliżone do właściwości plastycznych magnezu (tab. 32). Ze wzrostem zawartości proszku miedzi użytego do wykonania kompozytu pojawia się jednak tendencja do tworzenia klasterów – stwierdzono zmniejszenie wydłużenia kompozytu o zawartości nanoproszku miedzi 4,9% mas.

Tabela 32. Właściwości mechaniczne kompozytu Mg-Cu umocnionych nanocząstkami miedzi o średnicy 50 nm w porównaniu z właściwościami osnowy [354]

Materiał	Kompozyt		Średnia średnica ziarn osnowy, μm	Właściwości mechaniczne			
	% mas.	% obj.		$R_{0,2}$, MPa	R_m , MPa	A, %	E, GPa
Mg	–	–	27 \pm 7	116 \pm 11	168 \pm 10	6,1 \pm 2	45 \pm 0,9
Kompozyt Mg-Cu	1,5	0,3	17 \pm 5	188 \pm 13	218 \pm 11	5,9 \pm 1,1	57,7 \pm 6,6
Kompozyt Mg-Cu	3,0	0,6	15 \pm 4	237 \pm 24	286 \pm 8	5,4 \pm 1,2	59,7 \pm 6,7
Kompozyt Mg-Cu	4,9	1,0	15 \pm 4	194 \pm 17	221 \pm 17	2,9 \pm 0,4	60,1 \pm 1,3

Prowadzone są prace nad kompozytami magnezu umacnianymi nanorurkami węglowymi [309, 356-358]. Do osnowy – stop AZ31 (z dodatkiem 3% stopu aluminium) wprowadzono nanorurki o średnicy zewnętrznej 40-70 nm. Objętość względna nanorurek wynosiła 1%.

Wytworzony kompozyt uzyskał moduł Younga $E = 61$ GPa, wytrzymałość na rozciąganie $R_m = 296$ MPa oraz wydłużenie $A = 12,2\%$ [358]. Wzrost właściwości mechanicznych kompozytu w porównaniu do właściwości osnowy był możliwy dzięki równomiernemu rozmieszczeniu, rozmiarom oraz kształtowi cząstek umacniających – nanorurek, a także był spowodowany korzystną teksturą, którą uzyskał kompozyt podczas wyciskania [356, 357]. Zwiększenie objętości względnej nanorurek umacniających kompozyt powoduje zmniejszenie wydłużenia kompozytu. Kompozyty o osnowie stopu AZ61 umocnione nanorurkami węglowymi o średnicy 150 nm, długości 8 μm i objętości względnej nanorurek 0,71, 1,37 i 1,56% miały wydłużenie odpowiednio 12,2, 8,3 oraz 5,4% [358].

Literatura

- [1] Humphrey Davy – Wikipedia the Free Encyclopaedia.
- [2] Avedesian M.M., Baker H.: *Magnesium and magnesium alloys*, ASM Specialty Handbook USA, 1999.
- [3] International Magnesium Association. Industry Statistics.
- [4] Polmear I.J.: *Magnesium alloys and applications*, Mater. Sci. Techn., 10, 1994, pp. 1-16.
- [5] Brown R.E.: *Magnesium in the 21 century*, Adv. Mater. & Processes, 2009.
- [6] Edgar R.L.: *Global overview on demand and applications for magnesium alloys*, Proc. of the Int. Conf. on Magnesium Alloys and Their Applications, ed. K.U. Kainer, 2000, Wiley-Vch, pp. 3-8.
- [7] Hehmann F.: *Magnesium alloys and their application*, Proc. Int. Conf., Oberursel, Germany, DGM Informationsgesellschaft, 1992.
- [8] Das S.: *Magnesium for automotive applications: Primary production cost assessment*, JOM, 55, 2003, pp. 22-26.
- [9] Blawert N.C., Hort N., Kainer K.U., *Automotive applications of magnesium and its alloys*, Trans. Indian Inst. Met., 57, 2004, pp. 397-408.
- [10] Friedrich H., Schumann S.: *Research for a "new age of magnesium" in the automotive industry*, J. Mat. Processing Technology 117, 2001, pp. 276-281.
- [11] Cherubini F., Raugei M., Ulgiati S.: *LCA of magnesium production. Technological overview and worldwide estimation of environmental burdens*, Resources, Conservation and Recycling, 52, 2008, pp. 1093-1100.
- [12] Orman M., Orman Z.: *Technologia magnezu i jego stopów*, wyd. Śląsk, Katowice, 1965.
- [13] Brooks G., Wulandari W.: *New processes for magnesium production*, Ed. Swinburne, Swinburne University of Technology, 2009.
- [14] Gao F., Nie Z., Wang Z., Gong X., Zuo T.: *Life cycle assessment of primary magnesium production using the Pidgeon process in China*, Int. J. Life Cycle Assess, 14, 2009, pp. 480-489.
- [15] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 38th Ed., CRS Press, 1987-88, p. B-224.
- [16] Okamoto H.: *Mg (Magnesium) phase diagrams of binary magnesium alloys*, ed. Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B., ASM International, 1988, pp. 1-3.
- [17] Kaczyński J., Prowans S.: *Podstawy teoretyczne metaloznawstwa*, wyd. „Śląsk” Katowice, 1972, s. 88.
- [18] Zachariasen W.H.: *A set of empirical crystal radii for ions with inert gas configurations*, Z. Krist., 80, 1931, p. 137.
- [19] Roberts C.S.: *Magnesium and its alloys*, J. Wiley & Sons, 1960, p. 8.
- [20] Busk R.S.: *Lattice parameters of magnesium alloys*, Trans. AIME, 188, 1952, p. 1460.
- [21] Busk R.S.: *Effect of temperature on the lattice parameters of magnesium alloys*, Trans. AIME, 194, 1952, pp. 207-209.
- [22] Iida T., Guthrie R.I.L.: *The physical properties of liquid metals*, Oxford Science Press, Oxford, 1988.

- [23] Watanabe S., Ogino K., Tsu Y.: *Handbook of physico-chemical properties at high temperatures*, Ed. Kawai Y. and Shiraishi Y., ISIJ, Tokyo 1988.
- [24] Buch A.: *Własności mechaniczne czystych metali*, WNT, Warszawa, 1968.
- [25] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, Vol. 14, 3rd ed. New York, Wiley.
- [26] Ishikawa K., Watanabe H., Mukai T.: *High temperature compressive properties over a wide range of strain rates in an AZ31 magnesium alloy*, J. Mater. Sci., 40, 2005, pp. 1577-1582.
- [27] Watanabe H., Mukai T., Sugioka M., Ishikawa K.: *Elastic and damping properties from room temperature to 673 K in an AZ31 magnesium alloy*, Scripta Mater., 51, 2004, pp. 291-295.
- [28] Emley E.F.: *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press, 1966.
- [29] Zheng M., Fan G., Tong L., Hu X., Wu K.: *Damping behaviour and mechanical properties of Mg-Cu-Mn alloy processed by equal channel angular pressing*, Trans. Nonferrous Metals Society of China, 18, 2008, pp. 33-38.
- [30] Trojanová Z., Lukáč P., Riehemann W., Mordike B.L.: *Influence of rapid solidification on the damping behavior of some magnesium alloys*, Mater. Sci. Eng. A 226-228, 1997, pp. 867-870.
- [31] Lambri O.A., Riehemann W., Trojanová Z.: *Mechanical spectroscopy of commercial AZ91 magnesium alloy*, Scripta Mater. 45, 2001, pp. 1365-1371.
- [32] Song J.M., Lui T.S., Chang H.W., Chen L.H.: *The influence of Al content and annealing on vibration fracture properties of wrought Mg-Al-Zn alloys*, Scripta Mater. 54, 2006, pp. 399-404.
- [33] Zhang Z., Zeng X., Dind W.: *The influence of heat treatment on damping response of AZ91 D magnesium alloy*, Mater. Sci. Eng. A392, 2005, pp. 150-155.
- [34] Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L., eds.: *Binary alloy phase diagrams*, 1990, Metals Park, OH ASM Int.
- [35] Landolt-Börstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, New series, Group IV: Physical chemistry, Phase equilibria, Crystallographic and thermodynamic data of binary alloys, Springer-Verlag Berlin, 1998.
- [36] Raynor G.V.: *The physical metallurgy of magnesium and its alloys*, Pergamon Press, 1959, p. 13.
- [37] Dinsdale A.T.: *SGTE data for pure metals*, CALPHAD 15, 1991, pp. 317-425.
- [38] Kubaschewski O., Evans E.L.: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London, 1958.
- [39] Stull D.R., McDonald R.A.: *The enthalpy and heat capacity of magnesium and type 430 stainless steel from 700 to 1100 K*, J. American Chem. Soc., 77, 1955, p. 5293.
- [40] Stull D.R., Sinke G.C.: *Thermodynamic properties of the elements*, Advances in Chemistry Series, No 18, American Chem. Soc. 1956, p. 124.
- [41] Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Desai P.D.: *Thermophysical properties of matter*, New York, IFI/Plenum, 1978.

- [42] Berry R.L., Raynor G.V.: *A note on the lattice spacings of Ti at elevated temperatures*, London, Research 6/4, 1953, pp. 21-25.
- [43] Mills K.C., Monaghan B.J., Keene B.J.: *Thermal conductivities of molten metals. Part 1. Pure metals*, International Materials Reviews 41, 1996, pp. 209-242.
- [44] Powell R.W.: *The thermal and electrical conductivities of some magnesium alloys*, Phil. Mag., 27, 1939, p. 677.
- [45] Bungardt W., Kallenbach R.: *Über den Zusammenhang zwischen der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit bei Aluminium und Magnesium-Legierungen*, Metall, 4, 1950, s. 317, 365.
- [46] Salkovitz E.I., Schindler A.J., Kammer F.W.: *Transport properties of dilute binary magnesium alloys*, Phys. Review, 105, 1957, p. 887.
- [47] Rosenberg H.M.: *The thermal and electrical conductivity of magnesium at low temperatures*, Phil. Mag., 3, 45, 1954, p. 13.
- [48] Spobr D.A., Webber R.T.: *Resistance minimum of magnesium: Electrical and thermal resistivities*, Phys. Rev., 105, 1957, p. 1427.
- [49] Schmid E.: *Beiträge zur Physik und Metallographie des Magnesiums*, Z. Elektrochem., 37, 1931, s. 447.
- [50] Bakarian P.W., Mathewson C.H.: *Slip and twinning of magnesium single crystals at elevated temperatures*, Trans. AIME, 152, 1943, p. 226.
- [51] Hauser F.E., Starr C.D., Tietz L.S., Dorn J.E.: *Deformation mechanisms in polycrystalline aggregates of magnesium*, Trans ASM, 47, 1955, p. 102.
- [52] Hauser F.E., Landon P.R., Dorn J.E.: *Deformation and fracture mechanisms of polycrystalline magnesium at low temperatures*, Trans ASM, 48, 1955, p. 986.
- [53] Reed-Hill R.E., Robertson W.D.: *Deformation of magnesium single crystals by non-basal slip*, Trans. AIME, 209, 1957, p. 496.
- [54] Reed-Hill R.E., Robertson W.D.: *Pyramidal slip in magnesium*, Trans. AIME, 212, 1958, p. 256.
- [55] Yoshinaga H., Horiuchi R.: *On the flow stress of a solid solution Mg-Li alloy single crystals*, Trans. JIM, 4, 1963, pp. 134-141.
- [56] Yoshinaga H., Horiuchi R.: *On the nonbasal slip in magnesium crystals*, Trans. JIM, 5, 1963, pp. 14-21.
- [57] Yoo M.H., Agnew S.R., Morris J.R., Ho K.M.: *Non-basal slip systems in HCP metals and alloys: source mechanisms*, Mater. Sci. Eng. A319-321, 2001, pp. 87-92.
- [58] Stohr J.F., Poirier J.P.: *Etude en microscopie électronique du glissement pyramidal $\{11\bar{2}2\} <11\bar{2}3>$ dans le magnésium*, Phil. Mag., 25, 1972, pp. 1313-1329.
- [59] Lavrentev F.F., Pochil J.A.: *Relation of dislocation density in different slip systems to work hardening parameters for magnesium crystals*, Mater. Sci. Eng., 18, 1975, pp. 261-270.
- [60] Agnew S.R., Horton J.A., Yoo M.H.: *Transmission electron microscopy investigation of $<c + a>$ dislocations in Mg and α -solid solution Mg-Li alloys*, Metall. Material Trans., A33, 2002, pp. 851-858.

- [61] Máthis K., Nyilas K., Axt A., Dragomir-Cernatescu I., Ungár T., Lukáč P.: *The evolution of non-basal dislocations as a function of deformation temperature in pure magnesium determined by X-ray diffraction*, Acta Mater., 52, 2004, pp. 2889-2894.
- [62] Hehmann F., Predel B.: *Extension of solid solubility in magnesium by rapid solidification*, Mater. Sci. Eng. A 125, 1990, pp. 249-265.
- [63] Agnew S.R., Yoo M.H., Tomé C.N.: *Application of texture simulation to understanding mechanical behaviour of Mg and solid solution alloys containing Li or Y*, Acta Mater., 49, 2001, pp. 4277-4289.
- [64] Al-Samman T.: *Comparative study of the deformation behaviour of hexagonal magnesium-lithium alloys and a conventional magnesium AZ31 alloy*, Acta Mater., 57, 2009, pp. 2229-2242.
- [65] Chino Y., Kado M., Mabuchi M.: *Compressive deformation behaviour at room temperature-773 K in Mg-0,2 mass % (0,035 at.%) Ce alloy*, Acta Mater., 56, 2008, pp. 387-394.
- [66] Koike J., Kobayashi T., Mukai T., Watanabe H., Suzuki M., Maruyama T., Higashi K.: *The activity of non-basal systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grained AZ31B magnesium alloys*, Acta Mater., 51, 2003, pp. 2055-2065.
- [67] Koike J., Ohyama R.: *Geometrical criterion for the activation of prismatic slip in AZ61 Mg alloy sheets deformed at room temperature*, Acta Mater., 53, 2005, pp. 1963-1972.
- [68] Agnew S.R., Tomé C.N., Brown D.W., Holden T.M., Vogel S.V.: *Study of slip mechanisms in a magnesium alloy by neutron diffraction and modeling*, Scripta Mater., 48, 2003, pp. 1003-1008.
- [69] Styczyński A., Hartig Ch., Bohlen J., Letzig D.: *Cold rolling textures In AZ31 wrought magnesium alloy*, Scripta Mater., 50, 2004, pp. 943-947.
- [70] Kang F., Liu J.Q., Wang J.T., Zhao X.: *The effect of hydrostatic pressure on activation of non-basal slip in a magnesium alloy*, Scripta Mater., 61, 2009, pp. 844-847.
- [71] Christian J. W., Mahajan S.: *Deformation twinning*, Progress in Mater. Sci., 39, 1995, pp. 1-157.
- [72] Barnett M.R., Davies C.H.J., Ma X.: *An analytical constitutive law for twinning dominated flow in magnesium*, Scripta Mater., 52, 2005, pp. 627-632.
- [73] Nave M.D., Barnett M.R.: *Microstructure and textures of pure magnesium deformed in plane-strain compression*, Scripta Mater., 51, 2004, pp. 881-885.
- [74] Brown D.W., Agnew S.R., Bourke M.A.M., Holden T.M., Vogel S.C., Tomé C.N.: *Internal strain and texture evolution during deformation twinning in magnesium*, Mater. Sci. Eng. A 399, 2005, pp. 1-12.
- [75] Li B., Ma E.: *Zonal dislocations mediating $\{10\bar{1}1\} <10\bar{1}\bar{2}>$ twinning in magnesium*, Acta Mater., 57, 2009, pp. 1734-1743.
- [76] Godet S., Jiang L., Luo A.A., Jonas J.J.: *Use of Schmid factors to select extension twin variants in extruded magnesium alloy tubes*, Scripta Mater., 55, 2006, pp. 1055-1058.

- [77] Jiang L., Jonas J.J., Mishra R.K., Luo A.A., Sachdev A.K., Godet S.: *Twinning and texture development in two Mg alloys subjected to loading along three different strain paths*, Acta Mater., 55, 2007, pp. 3899-3910.
- [78] Barnett M.R., Keshavarz Z., Beer A.G., Ma X.: *Non-Schmid behavior during secondary twinning in a polycrystalline magnesium alloy*, Acta Mater., 56, 2008, pp. 5-15.
- [79] Jiang L., Jonas J.J., Luo A.A., Sachdev A.K., Godet S.: *Twinning-induced softening in polycrystalline AMK30 Mg alloy at moderate temperatures*, Scripta Mater., 54, 2006, pp. 771-775.
- [80] Barnett M.R.: *Twinning and the ductility of magnesium alloys, Part I: "Tension" twins*, Mater. Sci. Eng. A 464, 2007, pp. 1-7.
- [81] Dziadoń A.: Prace niepublikowane.
- [82] Barnett M., Nave M.D., Bettles C.J.: *Deformation microstructures and textures of some cold rolled Mg alloys*, Mater. Sci. Eng. A 386, 2004, pp. 205-211.
- [83] Keshavarz Z., Barnett M.R.: *EBSD analysis of deformation modes in Mg-3Al-1Zn*, Scripta Mater., 55, 2006, pp. 915-918.
- [84] Barnett M.R.: *Twinning and ductility of magnesium alloys, Part II. "Contraction" twins*, Mater. Sci. Eng. A 464, 2007, pp. 8-16.
- [85] Reed-Hill R.E.: *Inhomogeneity of Plastic Deformation*, ASM Metals Park, Ohio, 1973, p. 285.
- [86] Yang P., Yu Y., Chen I., Mao W.: *Experimental determination and theoretical prediction of twin orientations in magnesium alloy AZ31*, Scripta Mater., 50, 2004, pp. 1163-1168.
- [87] Jain A., Agnew S.R.: *Modelling the temperature effect of twinning on the behaviour of magnesium alloy AZ31B*, Mater. Sci. Eng. A 462, 2007, pp. 29-36.
- [88] Pospiech J.: *Effects in the texture and microstructure in some metals of cubic and hexagonal symmetry caused by the change of the rolling direction*, Archiv. Metall. Mater., 53, 2008, pp. 83-87.
- [89] Huang X., Suzuki K., Saito N.: *Textures and stretch formability of Mg-6Al-1Zn magnesium alloy sheets at high temperatures up to 793 K*, Scripta Mater., 60, 2009, pp. 651-654.
- [90] Jin Q., Shim S.Y., Lim S.G.: *Correlation of microstructural evolution and formation of basal texture in a coarse grained Mg-Al alloy during hot rolling*, Scripta Mater., 55, 2006, pp. 843-846.
- [91] Valle J.A., Pérez-Prado M.T., Ruano O.A.: *Texture evolution during large-strain hot rolling of the Mg AZ61 alloy*, Mater. Sci. Eng. A 355, 2003, pp. 68-78.
- [92] Ernst T., Laves F.: *The deformation of magnesium and its alloys*. Z. Metallk., 40, 1949, p. 1.
- [93] Couling S.L., Pearsall G.W.: *Determination of orientation in magnesium by polarized light examination*, Trans. AIME, 209, 1957, p. 939.
- [94] Couling S.L., Pashak J.F., Starkey L.: *Unique deformation and ageing characteristics of certain magnesium-base alloys*, Trans. ASM, 51, 1959, p. 94.

- [95] Courtney T.H.: *Mechanical behaviour of materials*, McGraw-Hill, New York, 1990.
- [96] Su C.W., Lu L., Lai M.O.: *Recrystallization and grain growth of deformed magnesium alloy*, Phil. Mag., 88, No 2, 2008, pp. 181-200.
- [97] Drits M.Y., Sviderskaya Z.A., Kadaner E.S., Feligina S.V.: *Effect of manganese, aluminum and calcium on recrystallization of magnesium*, Metal Sci. Heat Treatment, 4, 1962, pp. 466-468.
- [98] Avrami M.: *Kinetics of phase change I: General theory*, J. Chemical Phys., 7, 1939, pp. 1103-1112.
- [99] Liu Yu, Liu Tian-Mo: *Static recrystallization process comparison of AZ31 magnesium alloy deformed by cold compression and cold forging*, J. Chongqing University, 9, 2010, pp. 35-40.
- [100] Beer A.G., Barnett M.R.: *The post-deformation recrystallization behaviour of magnesium alloy Mg-3Al-1Zn*, Scripta Mater., 61, 2009, pp. 1097-1100.
- [101] Jain J., Poole W.J., Sinclair C.W.: *A study on the static recrystallization of cold rolled magnesium alloy AZ80*, Magnesium Technology 2006, 2006 TMS Annual Meeting, San Antonio, Texas, pp. 147-152.
- [102] Ion S.E., Humphreys F.J., White S.H.: *Dynamic recrystallization and the development of microstructure during the high temperature deformation of magnesium*, Acta Metall., 30, 1982, pp. 1909-1919.
- [103] Tan J.C., Tan M.J.: *Dynamic continuous recrystallization characteristics in two stage deformation of Mg-3Al-1Zn alloy sheet*, Mater. Sci. Eng. A 339, 2003, pp. 124-132.
- [104] Barnett M.R.: *Recrystallization during and following hot working of magnesium alloy AZ31*, Mater. Sci. Forum, 419-422, 2003, pp. 503-508.
- [105] Zhou H.T., Zeng X.Q., Liu L.L., Dong J., Wang Q.D., Ding W.J., Zhu Y.P.: *Microstructural evolution of AZ61 magnesium alloy during hot deformation*, Mater. Sci. Tech., 20, 2004, pp. 1397-1402.
- [106] Barnett M.R., Keshavarz Z., Nave M.D.: *Microstructural features of rolled Mg-3Al-1Zn*, Metallurg. Mater. Trans. A, 36, 2005, pp. 1697-1704.
- [107] Kuc D., Hadasik E., Niewielski G., Płachta A.: *Structure and plasticity of the AZ31 magnesium alloy after hot deformation*, J. Achievements Mater. and Manufacturing Eng., 27, 2008, pp. 27-30.
- [108] Xin R.L., Wang B.S., Chen X.P., Huang G.J., Liu Q., *Examination of dynamic recrystallization during compression of AZ31 magnesium*, Sci. China Series E: Technological Sci., 52, 2009, pp. 176-179.
- [109] Mwembela A., Konopleva E. B., McQueen H. J.: *Microstructural development in Mg alloy AZ31 during hot working*, Scripta Mater., 37, 1997, pp. 1789-1795.
- [110] Yin D.L., Zhang K.F., Wang G.F., Han W.B.: *Warm deformation behaviour of hot-rolled AZ31 Mg alloy*, Mater. Sci. Eng. A 392, 2005, pp. 320-325.
- [111] Dzwonczyk J., Slooff F., Zhou J., Duszczyk J.: *Flow instabilities of Mg-Al4-Zn1 alloy during high strain-rate deformation*, Proc. the 7th Int. Conf. Magnesium Alloys and Their Applications, ed. K. U. Kainer, 2007, Wiley-Vch, pp. 541-546.

- [112] Liu Z., Bai S., Kang S.B.: *Low temperature dynamic recrystallization occurring at a high deformation temperature. Turing hot compression of twin-roll-cast Mg-5.51Zn-0.49Zr alloy*, Scripta Mater., 60, 2009, pp. 403-406.
- [113] Smithells Metals Reference Book, 7th ed. Butterworths, 1983.
- [114] Ashby M.F., Jones D.R.H.: *Materiały Inżynierskie t. 1*, WNT, Warszawa 1995.
- [115] Whitby L., *Corrosion resistance of metals and alloys*, ed. McKay R.J., LaQue F.L., Reinhold Publishing, New York, 1963, p. 169.
- [116] Metals Handbook, Vol. 2, 9th ed., American Society of Metals, Cleveland, Ohio, 1970.
- [117] Bothwell M.R.: *The Corrosion of Light Metals*, Chichester, U.K., Wiley, p. 84.
- [118] Corrosion, Vol. 1, Metal/Environment Reactions, ed. Shreir L.L., Jarman R.A., Burstein G.T., Butterworth-Heinemann, Oxford 2000, p. 4:100.
- [119] Hanawalt J.D., Nelson C.E., Peloubet J.A.: *Corrosion studies of magnesium and its alloys*, Trans. AIME 147, 1942, pp. 273-299.
- [120] Akavipat S., Hale E.B., Habermann C.E., Hagans P.L.: *Effects of iron implantation on the aqueous corrosion of magnesium*, Mater. Sci. Eng. 69, 1985, pp. 311-316.
- [121] Krishnamurthy S., Khobaib M., Robertson E., Froes F.H.: *Corrosion behaviour of rapidly solidified Mg-Nd and Mg-Y alloys*, Mater. Sci. Eng. 99, 1988, pp. 507-511.
- [122] Froats A., Aune T.K., Hawke D., Unsworth W., Hillis J.: *ASM Metals Handbook*, Vol. 13, 9th ed. Metals Park, OH, ASM Int., 1987, pp. 740-753.
- [123] Song G., Bowles A.L., John D.H.S.: *Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D*, Mater. Sci. Eng. A 366, 2004, pp. 74-86.
- [124] Liu M., Qiu D., Zhao M.Ch., Song G., Atrens A.: *The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium*, Scripta Mater., 58, 2008, pp. 421-424.
- [125] Wesołowski K.: *Metaloznawstwo*, t. III, PWT Warszawa, 1957.
- [126] Hansen, M., Anderko, K.: *Constitution of Binary Alloys*, Second. Ed., New York McGraw-Hill Book Comp., 1958.
- [127] Przybyłowicz K.: *Metaloznawstwo*, wyd. VI, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1999, pp. 121.
- [128] Giessen B.C., Hong J., Kabacoff L., Polk D. E., Raman R., Amand S.: *Proc. Rapidly quenched metals III*, Vol. 1, ed. Cantor B., London, The Metal Soc., 1978, pp. 249.
- [129] Moser Z., Gąsior W., Wypartowicz J., Zabdyr L.: *The Cd-Mg (Cadmium-Magnesium) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams 5, No. 1, 1984, pp. 23-30.
- [130] Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.: *The Ce-Mg (Cerium-Magnesium) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams 9, No. 2, 1988, pp. 162-172.
- [131] Yue A.S.: [in:] *Physical Chem. of Process Metallurg.*, ed. Pierre R.S., Vol. 7, Interscience Publ. Inc., New York, 1961, pp. 613.
- [132] Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.: *The Cu-Mg (Copper-Magnesium) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams 5, No. 1, 1984, pp. 36-43.
- [133] Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B., Swartzendruber L.J.: *The Fe-Mg (Iron-Magnesium) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams 6, No. 3, 1985, pp. 235-238.

- [134] Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.: *The La-Mg (Lanthanum-Magnesium) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams 9, No. 2, 1988, pp. 172-178.
- [135] Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.: *The Mg-Mn (Magnesium-Manganese) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams 6, No. 2, 1985, pp. 160-164.
- [136] Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.: *The Mg-Nd (Magnesium-Neodymium) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams 9, No. 5, 1988, pp. 618-623.
- [137] Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.: *The Mg-Ni (Magnesium-Nickel) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams 6, No. 3, 1985, pp. 238-244.
- [138] Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.: *The Mg-Pr (Magnesium-Praseodymium) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams 10, No. 1, 1989, pp. 23-27.
- [139] Okamoto H.: *Mg-Y (Magnesium-Yttrium)*, J. Phase Equilibria and Diffusion, 28, No. 2, 2007, pp. 229-230.
- [140] Okamoto H.: *Mg-Zr (Magnesium-Zirconium)*, J. Phase Equilibria 13, No. 1, 1992, pp. 105-106.
- [141] Zhang Y.N., Kevorkov D., Bridier F., Medraj M.: *Experimental study of the Ca-Mg-Zn system using diffusion couples and key alloys*, Sci. Techn. Adv. Mater. 12, 2011, pp. 1-13.
- [142] Brooks C.R.: *Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys*, ASM, Metals Park, OH, 1984.
- [143] Clark J.B.: *Age hardening in a Mg-9wt% Al alloy*, Acta Metall., 16, 1968, pp. 141-152.
- [144] Celotto S., Bastow T.J.: *Study of precipitation in aged binary Mg-Al and ternary Mg-Al-Zn alloys using ^{27}Al NMR spectroscopy*, Acta Mater., 49, 2001, pp. 41-51.
- [145] Bettles C.J.: *The effect of gold addition on the ageing behaviour and creep properties of the magnesium alloy AZ91E*, Mater. Sci. Eng. A 348, 2003, pp. 280-288.
- [146] Duly D., Simon J.P., Brechet Y.: *On the competition between continuous and discontinuous precipitations in binary Mg-Al alloys*, Acta Metall. Mater., 43, 1995, pp. 101-106.
- [147] Feng A.H., Ma Z.Y.: *Microstructural evolution of cast Mg-Al-Zn during friction stir processing and subsequent aging*, Acta Mater., 57, 2009, pp. 4248-4260.
- [148] Duly D., Brechet Y., Acta Metall. Mater.: *Nucleation mechanism of discontinuous precipitation in Mg-Al alloys and relation with the morphology*, 42, 1994, pp. 3035-3043.
- [149] Duly D., Cheynet M.C., Brechet Y.: *Morphology and chemical nanoanalysis of discontinuous precipitation in Mg-Al alloys –I. Regular growth*, Acta Metall. Mater., 42, 1994, pp. 3843-3854.
- [150] Klinger L.M., Brechet Y., Purdy G.R.: *On velocity and spacing selection in discontinuous precipitation-I. Simplified analytical approach*, Acta Mater. 45, 1997, pp. 5005-5013.
- [151] Duly D., Brechet Y., Chenal B.: *Macroscopic kinetics of discontinuous precipitation in a Mg-8.5 wt% Al alloy*, Acta Metall., 40, 1992, pp. 2289-2300.
- [152] Crawley A.F., Milliken K.S.: *Precipitate morphology and orientation relationships in an aged Mg-9% Al-1% Zn-0.3% Mn alloy*, Acta Metall., 22, 1974, pp. 557-565.

- [153] Celotto S.: *TEM study of continuous precipitation in Mg-9wt%Al-1wt%Zn alloy*, Acta Mater., 48, 2000, pp. 1775-1787.
- [154] Nie J.F., Xiao X.L., Luo C.P.: *Characterization of Precipitate Phases in WE54 and AZ91 Alloys*, Proc. of the Int. Conf. on Magnesium Alloys and Their Applications, ed. K.U. Kainer, 2000, Wiley-Vch, pp. 318-323.
- [155] Dziadoń A., Maurer J.: *Structural aspect of overageing in CuTi alloys*, Arch. Metall., 43, 1998, pp. 363-374.
- [156] Wang Y., Liu G., Fan Z.: *A new heat treatment procedure for rheo-diecast AZ91D magnesium alloy*, Scripta Mater., 54, 2006, pp. 903-908.
- [157] Kim I.J., Bae D.H., Kim D.H.: *Precipitates in a Mg-Zn-Y alloy reinforced by an icosahedral quasicrystalline phase*, Mater. Sci. Eng. A 359, 2003, pp. 313-318.
- [158] Clark J.B.: *Transmission electron microscopy study of age hardening in a Mg-5 wt% Zn alloy*, Acta Metall., 13, 1965, pp. 1281-1289.
- [159] Wei L.Y., Dunlop G.L., Westengen H.: *Precipitation hardening of Mg-Zn and Mg-Zn-RE alloys*, Metall. Mater. Trans. A, 26, 1995, pp. 1705-1716.
- [160] Bettles C.J., Gibson M.A., Venkatesan K.: *Enhanced age-hardening behaviour in Mg-4 wt.% Zn micro-alloyed with Ca*, Scripta Mater., 51, 2004, pp. 193-197.
- [161] Gao X., Nie J.F.: *Characterization of strengthening precipitate phases in a Mg-Zn alloy*, Scripta Mater., 56, 2007, pp. 645-648.
- [162] Mendis C.L., Oh-ishi K., Hono K.: *Enhanced age hardening in a Mg-2.4 at.% Zn alloy by trace additions of Ag and Ca*, Scripta Mater., 57, 2007, pp. 485-488.
- [163] Villars P., Calvert L. D.I.: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, second ed. ASM International Materials Park, OH, 1991.
- [164] Singh A., Tsai A.P.: *Structural characteristics of β_1' precipitates in Mg-Zn-based alloys*, Scripta Mater., 57, 2007, pp. 941-944.
- [165] Mendis C.L., Oh-ishi K., Kawamura Y., Honma T., Kamado S., Hono K.: *Precipitation-hardenable Mg-2.4Zn-0.1Ag-0.1Ca-0.16Zr (at%) wrought magnesium alloy*, Acta Mater., 57, 2009, pp. 749-760.
- [166] Lorimer G.W.: [in:] Proc. Magnesium Technology, Institute of Metals, Londyn, 1986, p. 47.
- [167] Vostrý P., Stuliková I., Smola B., Cieslar M., Mordike B. L.: *Study of the decomposition of supersaturated Mg-Y-Nd, Mg-Y and Mg-Nd alloys*, Z. Metallkde., 79, 1988, pp. 340-344.
- [168] Socjusz-Podosek M., Lityńska L.: *Effect of yttrium on structure and mechanical properties of Mg alloys*, Mater. Chemistry Phys. 80, 2003, pp. 472-475
- [169] Yang-Do Kim, Nam-Hyun Kang, Il-Guk Jo, Kyung-Hyun Kim, In-Bae Kim: *Ageing behavior of Mg-Y-Zr and Mg-Nd-Zr cast alloys*, J. Mater. Sci. Technol., 24, 2008, pp. 80-84.
- [170] Suzuki M., Sato H., Muruyama K., Oikawa H.: *Creep behaviour and deformation microstructures of Mg-Y alloys at 550 K*, Mater. Sci. Eng. A 252, 1998, pp. 248-255.
- [171] Mizer D., Peters B.C.: *A study of precipitation at elevated temperatures in a Mg-8,7 pct Y alloy*, Metall. Trans., 3, 1972, pp. 3262-3264.

- [172] Zhang M.X., Kelly P.M.: *Morphology and crystallography of Mg₂₄Y₅ precipitate in Mg-Y alloy*, Scripta Mater., 48, 2003, pp. 379-384.
- [173] Rokhlin L.L., Nikitina N.I.: in Proceedings of the International Conference on Light Alloys and Composites Eds. Dutkiewicz J., Pietrowski S., Pisarek B., Zakopane 1999, p. 205.
- [174] Nie J.F., Muddle B.C.: *Precipitation in magnesium alloy WE54 during isothermal ageing at 250 °C*, Scripta Mater., 40, 1999, pp. 1089-1094.
- [175] Apps P.J., Karimzadeh H., King J.F., Lorimer G.W.: *Precipitation reactions in magnesium-rare earth alloys containing Yttrium, Gadolinium or Dysprosium*, Scripta Mater., 48, 2003, pp. 1023-1028.
- [176] Nie J.F., Muddle B.C.: *Characterisation of strengthening precipitate phases in a Mg-Y-Nd alloy*, Acta Mater., 48, 2000, pp. 1691-1703.
- [177] Nie J.F., Xiao X.L., Lao C.P.: *Characterisation of Precipitate Phases in WE54 and AQZ91 Alloys*, Proc. of the Int. Conf. on Magnesium Alloys and Their Applications, ed. K. U. Kainer, 2000, Wiley-Vch, pp. 318-323.
- [178] Zhang M., Zhang W.Z.: *Interpretation of the orientataion relationship and habit plane orientation of the equilibrium β-phase in an Mg-Y-Nd alloy*, Scripta Mater. 59, 2008, pp. 706-709.
- [179] Antion C., Donnadiou P., Perrard F., Deschamps A., Tassin C, Pisch A.: *Hardening precipitation in a Mg-4Y-3RE alloy*, Acta Mater., 51, 2003, pp. 5335-5348.
- [180] Smola B., Stuliková I., Buch von F., Mordike B.L.: *Structural aspects of high performance Mg alloys design*, Mater. Sci. Eng. A 324, 2002, pp. 113-117.
- [181] Gao X., He S.M., Zeng X.Q., Peng L.M., Ding W.J., Nie J.F.: *Microstructure evolution in a Mg-15Gd-0.5Zr (wt. %) alloy during isothermal aging at 250 °C*, Mater. Sci. Eng. A 431, 2006, pp. 322-327.
- [182] He S.M., Zeng X.Q., Peng L.M., Gao X., Nie J.F., Ding W.J.: *Precipitation in a Mg-10Gd-3Y-0.4Zr (wt. %) alloy during isothermal ageing at 250 °C*, J. Alloys Comp., 421, 2006, pp. 309-313.
- [183] Honma T., Ohkubo T, Kamado S., Hono K.: *Effect of Zn additions on the age-hardening of Mg-2.0Gd-1.2Y-0.2Zr alloys*, Acta Mater., 55, 2007, pp. 4137-4150.
- [184] Yang Z., Li J.P., Guo Y.C., Liu T., Xia F., Zeng Z.W., Liang M.X.: *Precipitation process and effect on mechanical properties of Mg-9Gd-3Y-0.6Zn-0.5Zr alloy*, Mater. Sci. Eng. A 454-455, 2007, pp. 274-280.
- [185] Honma T., Ohkubo T., Hono K., Kamado S.: *Chemistry of nanoscale precipitates in Mg-2.1Gd-0.4Y-0.2Zr (at.%) alloy investigated by the atom probe technique*, Mater. Sci. Eng. A 395, 2005, pp. 301-306.
- [186] Tang B.I., Chen P., Li D.L., Yi J.X., Wen L., Peng L.M., Ding W.J.: *First-principles investigation of the structural and mechanical properties of β'' phase in Mg-Gd alloy system*, J. Alloys Comp. 492, 2010, pp. 416-420.
- [187] Wang J., Meng J., Zhang D., Tang D.: *Effect of Y for enhanced age hardening response and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys*, Mater. Sci. Eng. A 456, 2007, pp. 78-84.

- [188] Vostrý P., Smola B., Stuliková I., von Buch F., Mordike B.L.: *Microstructure evolution in isochronally heat treated Mg-Gd alloys*, Phys. Stat. Sol. (a) 175, 1999, pp. 491-500.
- [189] Peng Q., Wang J., Wu Y., Meng J., Wang L.: *The effect of La or Ce on ageing response and mechanical properties of cast Mg-Gd-Zr alloys*, Mater. Characterization 59, 2008, pp. 435-439.
- [190] Nie J.F., Gao X., Zhu S. M.: *Enhanced age hardening response and creep resistance of Mg-Gd alloys containing Zn*, Scripta Mater., 53, 2005, pp. 1049-1053.
- [191] Gao X., Nie J.F.: *Enhanced precipitation-hardening in Mg-Gd alloys containing Ag and Zn*, Scripta Mater. 58, 2008, pp. 619-623.
- [192] Nie J.F., Oh-ishi K., Gao X., Hono K.: *Solute segregation in a creep-resistant Mg-Gd-Zn Alloy*, Acta Mater., 56, 2008, pp. 6061-6076.
- [193] Yamada K., Hoshikawa H., Maki S., Ozaki T., Kuroki Y., Kamado S., Kojima Y.: *Enhanced age-hardening and formation of plate precipitates in Mg-Gd-Ag alloys*, Scripta Mater., 61, 2009, pp. 636-639.
- [194] Nuttall P.A., Pike T.J., Noble B.: *Metallography of dilute Mg-Nd-Zn alloys*, Metallography, 13, 1980, pp. 3-20.
- [195] Ping D.H., Hono K., Nie J.F.: *Atom probe characterization of plate-like precipitates in a Mg-RE-Zn-Zr casting alloy*, Scripta Mater., 48, 2003, pp. 1017-1022.
- [196] Barucca G., Ferragut R., Lussana D., Mengucci P., Moia F., Riontino G.: *Phase transformation in QE22 Mg alloy*, Acta Mater. 57, 2009, pp. 4416-4425.
- [197] Oh J.C., Ohkubo T., Mukai T., Hono K.: *TEM and 3 DAP characterization of an age-hardened Mg-Ca-Zn alloy*, Scripta Mater., 53, 2005, pp. 675-679.
- [198] Gao X., Zhu S.M., Muddle B.C., Nie J.F.: *Precipitation-hardened Mg-Ca-Zn alloys with superior creep resistance*, Scripta Mater., 53, 2005, pp. 1321-1326.
- [199] Nie J.F., Muddle B.C.: *Precipitation hardening of Mg-Ca(-Zn) alloys*, Scripta Mater., 37, 1997, p. 1475-1481.
- [200] Levi G., Avraham S., Zilberov A., Bamberger M.: *Solidification, solution treatment and age hardening of a Mg-1.6 wt%Ca-3.2 wt% Zn alloy*, Acta Mater., 54, 2006, pp. 523-530.
- [201] Polska norma PN-EN 12421 : 2001. Gatunki magnezu.
- [202] Ono N., Nowak R., Miura S.: *Effect of deformation temperature on Hall-Petch relationship registered for polycrystalline magnesium*, Mater. Letters 58, 2003, pp. 39-43.
- [203] Carapella L.A.: *Fundamental alloying nature of magnesium*, Metal Progress, 48, 1945, p. 297.
- [204] Neite G., Kubota K., Higashi K., Hehmann F.: *Magnesium-based alloys*, Materials Science and Technology eds. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., Wiley-Vch Verlag, Vol. 8/9, 2005, p. 113-212.
- [205] Wyatt O.H., Dew-Hughes D.: *Wprowadzenie do inżynierii materiałowej*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1978, s. 452.

- [206] Yamashita A., Horita N.Z., Langdon T.G.: *Improving the mechanical properties of magnesium alloy through severe plastic deformation*, Mater. Sci. Eng. A 300, 2001, pp. 142-147.
- [207] Nussbaum G. Sainfort P., Regazzoni G., Gjestland H.: *Strengthening mechanisms in the rapidly solidified AZ91 magnesium alloy*, Scripta Mater., 23, 1989, pp. 1079-1084.
- [208] Mabuchi M., Higashi K.: *Strengthening mechanisms of Mg-Si alloys*, Acta Mater., 44, 1996, pp. 4611-4618.
- [209] Wang Y.N., Chang C.I., Lee C.J., Lin H.K., Huang J.C.: *Texture and weak grain size dependence in friction stir processed Mg-Al-Zn alloy*, Scripta Mater., 55, 2006, pp. 637-640.
- [210] Wang Y.N., Huang J.C.: *Grain size dependence of yield strength in randomly textured Mg-Al-Zn alloy*, Mater. Trans., 48, 2007, pp. 184-188.
- [211] Polmear I.J.: *Light Alloys*, Publ. John Wiley and Sons, Third ed. London-New York-Sydney-Auckland, 1995.
- [212] Friedrich H.E., Mordike B.L.: *Magnesium technology*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2006.
- [213] Lee Y.C., Dahle nA. K., St.John D.H.: *The role of solute in grain refinement of magnesium*, Metall. Mater. Trans. A, 31A, 2000, pp. 2895-2906.
- [214] St.John D. H., Qian M., Easton M. A., Cao P., Hildebrand Z.: *Grain refinement of magnesium alloys*, Metall. Mater. Trans. A, 36A, 2005, pp. 1669-1679.
- [215] Zhang M.X., Kelly P.M., Qian M., Taylor J.A.: *Crystallography and grain refinement in Mg-Al based alloys*, Acta Mater., 53, 2005, pp. 3261-3270.
- [216] Vinotha D., Raghukandan K., Pillai U.T.S., Pai B.C.: *Grain refining mechanisms in magnesium alloys – an overview*, Trans. Indian Inst. Metals, 62, 2009, pp. 521-532.
- [217] Nimityongskul S., Jones M., Choi H., Lakes R., Kou S., Li X.: *Grain refining mechanisms in Mg-Al alloys with Al₄C₃ microparticles*, Mater. Sci. Eng. A 527, 2010, pp. 2104-2111.
- [218] Motegi T., Yano E., Tamura Z., Sato E.: *Clarification of grain refining mechanisms of superheated-treated Mg-Al-Zn alloy casting*, Mater. Sci. Forum, 350-351, 2000, pp. 191-198.
- [219] Bamberger M.: *Structural refinement of cast magnesium alloys*, Mater. Sci. Techn., 17, 2001, pp. 15-24.
- [220] Cao P., Qian M., St.John D.H.: *Effect of iron on grain refinement of high-purity Mg-Al alloys*, Scripta Mater., 51, 2004, pp. 125-129.
- [221] Qian M., St.John D.H., Frost M.T.: *Characteristic zirconium-rich coring structures in Mg-Zr alloys*, Scripta Mater., 46, 2002, pp. 649-654.
- [222] Qian M., St.John D.H., Frost M.T.: *Heterogeneous nuclei size in magnesium-zirconium alloys*, Scripta Mater., 50, 2004, pp. 1115-1119.
- [223] Song G., St.John D.: *The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ*, J. Light Metals, 2, 2002, pp. 1-16.

- [224] Qian M., StJohn D.H., Frost M.T.: *Zirconium alloying and grain refinement of magnesium alloys*, Magnesium Technology 2003, ed. H. I. Kaplan, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2003, pp. 209-214.
- [225] Qian, M., Zheng L., Graham D., Frost M.T., StJohn D.H.: *Settling of undissolved zirconium particles in pure magnesium melts*, J. Light Metals, 1, 2001, pp. 157-165.
- [226] Polska norma PN-EN 1754:2002. Magnez i stopy magnezu. Anody, gąski i odlewy z magnezu i stopów magnezu. System oznaczenia.
- [227] Polska norma PN-EN 1753:2001. Magnez i stopy magnezu. Gąski i odlewy ze stopów magnezu.
- [228] Gupta M., Sharon N.M.L.: *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites*, Wiley & Sons, New Jersey, 2011.
- [229] Akhtar, Teghtsoonian E.: *Solid solution strengthening of magnesium single crystals – alloying behavior in basal slip*, Acta Metall., 17, 1969, pp. 1339-1349.
- [230] Akhtar, Teghtsoonian E.: *Substitutional solution hardening of magnesium single crystals*, Phil. Mag. 25, 1972, pp. 897-916.
- [231] Akhtar, Teghtsoonian E.: *Solid solution hardening in magnesium alloys*, Trans Jpn. Ins. Met., 9, 1968, pp. 692-697.
- [232] Cáceres C.H., Rovera D.M.: *Solid solution strengthening in concentrated MgAl alloys*, J. Light Metals 1, 2001, pp. 151-156.
- [233] Fox F.A.: *The properties of some magnesium-aluminium-zinc casting alloys and the incidence of microporosity*, J. Inst. Met. 71, 1945, pp. 415-439.
- [234] Dahle A.K., Lee Y.C., Nave M.D., Schaffer P.L., StJohn D.H.: *Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminium alloys*, J. Light Metals 1, 2001, pp. 61-72.
- [235] Venkatesan K., Bettles C.J.: *Ageing behaviour and microstructure of a Mg-9Al-Zn alloy*, Proc. of the Int. Conf. on Magnesium Alloys and Their Applications, ed. K.U. Kainer, 2000, Wiley-Vch, pp. 149-154.
- [236] Ninomiya R., Ojiro T., Kubota K.: *Improved heat resistance of Mg-Al alloys by the Ca additions*, Acta Metall. Mater., 43, 1995, pp. 669-674.
- [237] Zhong Y., Liu J., Witt R.A., Sohn Y., Liu Z. K.: *Al₂(Mg,Ca) phases in Mg-Al-Ca ternary system: First-principles prediction and experimental identification*, Scripta Mater., 55, 2006, pp. 573-576.
- [238] Blum W., Li Y.J., Zeng X.H., Zhang P., von Großmann B., Haberling C.: *Creep deformation mechanisms in high-pressure die-cast magnesium-aluminium base alloys*, Metall. Mater. Trans. A, 36A, 2005, pp. 1721-1728.
- [239] Regev M., Aghion E., Rosen A.: *Creep studies of AZ91 D pressure die casting*, Mater. Sci. Eng. A 234-236, 1997, pp. 123-126.
- [240] Blum W., Zhang P., Watzinger B., Grossman B.V., Haldenwanger H.G.: *Comparative study of creep of the die-cast Mg-alloys AZ91, AS21, AS41, AM60 and AE42*, Mater. Sci. Eng. A 319-321, 2001, pp. 735-740.
- [241] Zhu S.M., Gibson M.A., Nie J.F., Easton M.A., Abbott T.R.: *Microstructural analysis of the creep resistance of die-cast Mg-4Al-2RE alloy*, Scripta Mater., 58, 2008, pp. 477-480.

- [242] Bakke P., Bowles A.L., Westengen H.: *Elevated temperature alloys – path for further performance gains in AE44*, Proc. of the 7th Int. Conf. on Magnesium Alloys and Their Applications, ed. K. U. Kainer, 2007, Wiley-Vch, pp. 55-66.
- [243] Luo A., Pekguleryuz M.O.: Review, *Cast magnesium alloys for elevated temperature applications*, J. Mater. Sci. 29, 1994, pp. 5259-5271.
- [244] Pekguleryuz M.O., Kaya A.A.: *Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications*, Proc. of the 6th Int. Conf. on Magnesium Alloys and Their Applications, ed. K.U. Kainer, 2004, Wiley-Vch, pp. 74-93.
- [245] Buha J.: *Natural ageing in magnesium alloys and alloying with Ti*, J. Mater. Sci., 43, 2008, pp. 1220-1227.
- [246] Buha J., Ohkubo T.: *Natural ageing in Mg-Zn(-Cu) alloys*, Metall. Mater. Trans. A, 39A, 2008, pp. 2259-2273.
- [247] Buha J.: *Mechanical properties of naturally aged Mg-Zn-Cu-Mn alloy*, Mater. Sci. Eng. A 489, 2008, pp. 127-137.
- [248] Buha J.: *Reduced temperature (22-100°C) ageing of an Mg-Zn alloy*, Mater. Sci. Eng. A 492, 2008, pp. 11-19.
- [249] Gao L., Chen R.S., Han E.H.: *Solid solution strengthening behaviors in binary Mg-Y single phase alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 472, 2009, pp. 234-240.
- [250] Gao L., Chen R.S., Han E.H.: *Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys*, J. Alloys Comp., 481, 2009, pp. 379-384.
- [251] Miura S., Imagawa S., Toyoda T., Ohkubo K., Mohri T.: *Effect of rare-earth elements Y and Dy on the deformation behavior of Mg alloy single crystals*, Mater. Trans., 49, 2008, pp. 952-956.
- [252] Mordike B.L.: *Creep-resistant magnesium alloys*, Mater. Sci. Eng. A 324, 2002, pp. 103-112.
- [253] Kumar N.V.R., Blandin J.J., Suery M., Grosjean E.: *Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys*, Scripta Mater., 49, 2003, pp. 225-230
- [254] Li Y., Zhang K., Zhang Y., Li X., Ma M.: *Microstructural evolution and mechanical properties of Mg-5Y-5Gd-xNd-0,5Zr magnesium alloys at different states*, Rare Metals, 29, 2010, pp. 317-322.
- [255] Gao Y., Wang Q., Gu J., Zhao Y., Tong Y.: *Behaviour of Mg-15Gd-5Y-0,5Zr alloy during solution heat treatment from 500 to 540°C*, Mater. Sci. Eng. A 459, 2007, pp. 117-123.
- [256] Janik V., Yin D.D., Wang Q.D., He S.M., Chen C.J., Chen Z., Boehlert C.J.: *The elevated-temperature mechanical behaviour of peak-aged Mg-10Gd-3Y-0,4Zr Alloy*, Mater. Sci. Eng. A 528, 2011, pp. 3105-3112.
- [257] Light Alloys, Directory and Databook, compiled by Hussey B. and Wilson J., publ. by Chapman & Hall, 1998, London.
- [258] Mukai T., Yamanoi M., Higashi K.: *Ductility enhancement in magnesium alloys under dynamic loading*, Mater. Sci. Forum, 350, 2000, pp. 97-102.

- [259] El-Magd E., Abouridouane M.: *Influence of strain rate and temperature on the compressive ductility of Al, Mg and Ti alloys*, J. Phys. IV, 110, 2003, pp. 15-20.
- [260] Ishikawa K., Watanabe H., Mukai T.: *High temperature compressive properties over a wide range of strain rates in an AZ31 magnesium alloy*, J. Mater. Sci., 40, 2005, pp. 1577-1582.
- [261] Liao J., Hotta M., Kaneko K., Kondoh K.: *Enhanced impact toughness of magnesium alloy by grain refinement*, Scripta Mater., 61, 2009, pp. 208-211.
- [262] Yi S., Bohlen J., Heinemann F., Letzing D.: *Mechanical anisotropy and deep drawing behavior of AZ31 and ZE10 magnesium alloy sheets*, Acta Mater., 58, 2010, pp. 592-605.
- [263] Liang S., Sun H., Liu Z., Wang E.: *Mechanical properties and texture evolution during rolling process of an AZ31 Mg alloy*, J. Alloys Comp., 472, 2009, pp. 127-132.
- [264] Pérez-Prado M.T., del Valle J.A., Ruano O.A.: *Grain refinement of Mg-Al-Zn alloys via accumulative roll bonding*, Scripta Mater., 51, 2004, pp. 1093-1097.
- [265] Sakai T., Utsunomiya H., Koh H., Minamiguchi S.: *Texture of AZ31 magnesium alloy sheet heavily rolled by high speed warm rolling*, Mater. Sci. Forum, 539-543, 2007, pp. 3359-3364.
- [266] Utsunomiya H., Izumi K.I., Sakai T., Mukai T.: *Grain refinement of magnesium alloy sheets by ARB using high-speed rolling mill*, Int. Conf. on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008. J. Phys.: Conf. Series 165, 2009, 01.2011.
- [267] Yukutake E., Kaneko J., Sugamata M.: *Anisotropy and non-uniformity in plastic behaviour of AZ31 magnesium alloy plates*, Mater. Trans., 44, 2003, pp. 452-457.
- [268] Watanabe H., Mukai T., Ishikawa K.: *Differential speed rolling of an AZ31 magnesium alloy and the resulting mechanical properties*, J. Mater. Sci., 39, 2004, pp. 1477-1480.
- [269] Kim W.J., Lee J.B., Kim W.Y., Jeong H.T., Jeong H.G.: *Microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Zn alloy sheets severely deformed by asymmetrical rolling*, Scripta Mater., 56, 2007, pp. 309-312.
- [270] Huang X., Suzuki K., Watazu A., Shigematsu I., Saito N.: *Mechanical properties of Mg-Al-Zn alloy with a tilted basal texture obtained by differential rolling*, Mater. Sci. Eng., A 488, 2008, pp. 214-220.
- [271] Huang X., Suzuki K., Watazu A., Shigematsu I., Saito N.: *Microstructure and texture of Mg-Al-Zn alloy processed by differential speed rolling*, J. Alloys Comp., 457, 2008, pp. 408-412.
- [272] Huang X., Suzuki K., Watazu A., Shigematsu I., Saito N.: *Improvement of formability of Mg-Al-Zn alloy sheet at low temperatures using differential speed rolling*, J. Alloys Comp., 470, 2009, pp. 263-268.
- [273] Huang X., Suzuki K., Watazu A., Shigematsu I., Saito N.: *Effect of thickness reduction per pass on microstructure and texture of Mg-Al-Zn alloy sheet processed by differential speed rolling*, Scripta Mater., 60, 2009, pp. 964-967.
- [274] Singh A., Watanabe M., Kato A., Tsai A.P.: *Microstructure and strength of quasicrystal containing extruded Mg-Zn-Y alloys for elevated temperature application*, Mater. Sci. Eng. A 385, 2004, pp. 382-396.

- [275] Laser T., Hartig Ch., Nürnberg M.R., Letzig D., Borman R.: *The influence of calcium and cerium mischmetal on the microstructural evolution of Mg-3Al-1Zn during extrusion and resulting mechanical properties*, Acta Mater., 56, 2008, pp. 2791-2798.
- [276] Kleiner S., Uggowitzer P. J.: *Mechanical anisotropy of extruded Mg-6%Al-1%Zn alloy*, Mater. Sci. Eng., A379, 2004, pp. 258-263.
- [277] Grabski M.W.: *Nadplastyczność strukturalna metali*, Wyd. Śląsk, Katowice 1973.
- [278] Kim W.J., Chung S.W., Chung C.S., Kum D.: *Superplasticity in magnesium alloy sheets and deformation mechanism maps for magnesium alloys at elevated temperatures*, Acta Mater., 49, 2001, pp. 3337-3345.
- [279] Wei Y.H., Wang Q.D., Zhu Y.P., Zhou H.T., Ding W.J., Chino Y., Mabuchi M.: *Superplasticity and grain boundary sliding in rolled AZ91 magnesium alloy at high strain rates*, Mater. Sci. Eng., A360, 2003, pp. 107-115.
- [280] Panicker R., Chokshi A.H., Mishra R.K., Verma R., Krajewski P.E.: *Microstructural evolution and grain boundary sliding in a superplastic magnesium AZ31 alloy*, Acta Mater., 57, 2009, pp. 3683-3693.
- [281] Wang Y.N., Huang J.C.: *Comparison of grain boundary sliding in fine grained Mg and Al alloys during superplastic deformation*, Scripta Mater., 48, 2003, pp. 1117-1122.
- [282] Watanabe H., Mukai T.: *Superplasticity in a ZK60 magnesium alloy at low temperatures*, Scripta Mater., 40, 1999, pp. 477-484.
- [283] Lin H.K., Huang J.C., Langdon T.G.: *Relationship between texture and low temperature superplasticity in an extruded AZ31 Mg alloy processed by ECAP*, Mater. Sci. Eng., A402, 2005, pp. 250-257.
- [284] Figueiredo R.B., Langdon T.G.: *Developing superplasticity in a magnesium AZ31 alloy by ECAP*, J. Mater. Sci., 43, 2008, pp. 7366-7371.
- [285] Chuvildeev V.N., Nieh T.G., Gryaznov M.Y., Sysoev A.N., Kopylov V.I.: *Low-temperature superplasticity and internal friction in microcrystalline Mg alloys processed by ECAP*, Scripta Mater., 50, 2004, pp. 861-865.
- [286] Watanabe H., Mukai T., Ishikawa K., Higashi K.: *Low temperature superplasticity of a fine-grained ZK60 magnesium alloy processed by equal-channel-angular extrusion*, Scripta Mater., 46, 2002, pp. 851-856.
- [287] Figueiredo R.B., Langdon T.G.: *Strategies for achieving high strain rate superplasticity in magnesium alloys processed by equal-channel angular pressing*, Scripta Mater., 61, 2009, pp. 84-87.
- [288] Furui M., Xu Ch., Aida T., Inoue M., Anada H., Langdon T.G.: *Improving the superplastic properties of a two-phase Mg-8% Li alloy through processing by ECAP*, Mater. Sci. Eng., A410-411, 2005, pp. 439-442.
- [289] Furui M., Kitamura H., Anada H., Langdon T.G.: *Influence of preliminary extrusion conditions on the superplastic properties of a magnesium alloy processed by ECAP*, Acta Mater., 55, 2007, pp. 1083-1091.
- [290] Liu T., Zhang W., Wu S.D., Jiang C.B., Li S.X., Xu Y.B.: *Mechanical properties of a two-phase alloy processed by equal channel angular pressing*, Mater. Sci. Eng., A 360, 2003, pp. 345-349.

- [291] Horita Z., Matsubara K., Makii K., Langdon T.G.: *A two-step processing route for achieving a superplastic forming capability in dilute magnesium alloys*, Scripta Mater., 47, 2002, pp. 255-260.
- [292] Mukai T., Yamanoi M., Watanabe H., Higashi K.: *Ductility enhancement in AZ31 magnesium alloy by controlling its grain structure*, Scripta Mater., 45, 2001, pp. 89-94.
- [293] Kim W.J., Park J.D., Wang J.Y., Yoon W.S.: *Realization of low-temperature superplasticity in Mg-Al-Zn alloy sheets processed by differential speed rolling*, Scripta Mater., 57, 2007, pp. 755-758.
- [294] Su C.W., Lu L., Lai M.O.: *A model for the grain refinement mechanism in equal channel angular pressing of Mg alloy from microstructural studies*, Mater. Sci. Eng., A434, 2006, pp. 227-236.
- [295] Matsubara K., Miyahara Y., Horita B.Z., Langdon T.G.: *Developing superplasticity in a magnesium alloy through a combination of extrusion and ECAP*, Acta Mater., 51, 2003, pp. 3073-3084.
- [296] Wang Y.N., Huang J.C.: *Texture characteristics and anisotropic superplasticity of AZ61 magnesium alloy*, Mater. Trans., 44, 2003, pp. 2276-2281.
- [297] Miyahara Y., Horita Z., Langdon T.G.: *Exceptional superplasticity in an AZ61 magnesium alloy processed by extrusion and ECAP*, Mater. Sci. Eng., A420, 2006, pp. 240-244.
- [298] Figueiredo R.B., Langdon T.G.: *Principles of grain refinement and superplastic flow in magnesium alloys processed by ECAP*, Mater. Sci. Eng., A501, 2009, pp. 105-114.
- [299] Yoshida Y., Arai K., Itoh S., Kamado S., Kojima Y.: *Superplastic deformation of AZ61 magnesium alloy having fine grains*, Mater. Trans., 45, 2004, pp. 2537-2541.
- [300] Mussi A., Blandin J.J., Salvo L., Rauch E.F.: *Resistance to strain-induced damage of an ultrafine-grained magnesium alloy deformed in superplastic conditions*, Acta Mater., 54, 2006, pp. 3801-3809.
- [301] Miyahara Y., Matsubara K., Horita Z., Langdon T.G.: *Grain refinement and superplasticity in a magnesium alloy processed by equal-channel angular pressing*, Metall. Mater. Trans. A, 36A, 2005, pp. 1705-1711.
- [302] Mukai T., Watanabe H., Higashi K.: *Application of superplasticity in commercial magnesium alloy for fabrication of structural components*, Mater. Sci. Techn., 16, 2000, pp. 1314-1319.
- [303] Park K.P., Birt M.J., Mawella K.J.A.: *Near net shape magnesium alloy components by superplastic forming and thixoforming*, Advanced Performance Mater., 3, 1996, pp. 365-375.
- [304] Kaibyshev R.O., Galiev A.M.: *Use of the superplasticity phenomenon for developing a process for fabricating parts from magnesium alloys*, Metallovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov, no. 11, 2006, pp. 23-25.
- [305] Ye H.Z., Liu X.Y.: *Review of recent studies in magnesium matrix composites*, J. Mater. Sci., 39, 2004, pp. 6153-6171.
- [306] Martin A., Llorca J.: *Mechanical behavior and failure mechanisms of a binary Mg-6%Zn alloy reinforced with SiC particulates*, Mater. Sci. Eng., A201, 1995, pp. 77-87.

- [307] Wang H.Y., Jiang Q.C., Li X.L., Wang J.G.: *In situ synthesis of TiC/Mg composites in molten magnesium*, Scripta Mater., 48, 2003, pp. 1349-1354.
- [308] Wang H.Y., Jiang Q.C., Zhao Y.Q., Zhao F., Ma B.X., Wang Y.: *Fabrication of TiB₂ and TiB₂-TiC particulates reinforced magnesium matrix composites*, Mater. Sci. Eng., A372, 2004, pp. 109-114.
- [309] Li Q., Vierecki A., Rottmair C.A., Singer R.F.: *Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites*, Composites Sci. Techn. 69, 2009, pp. 1193-1199.
- [310] Lianxi H., Erde W.: *Fabrication and mechanical properties of SiC_w/ZK51A magnesium matrix composite by two-step squeeze casting*, Mater. Sci. Eng., A278, 2000, pp. 267-271.
- [311] Zheng M.Y., Wu K., Liang M., Kamado S., Kojima Y.: *The effect of thermal exposure on the interface and mechanical properties of Al₁₈B₄O₃₃w/AZ91 magnesium matrix composite*, Mater. Sci. Eng., A372, 2004, pp. 66-74.
- [312] Dieringa H., Huang Y., Maier P., Hort N., Kainer H.U.: *Tensile and compressive creep behavior of Al₂O₃ (Saffil) short fiber reinforced magnesium alloy AE42*, Mater. Sci. Eng., A410-411, 2005, pp. 85-88.
- [313] Chua B.W., Lu M.L., Lai M.O.: *Influence of SiC particles on mechanical properties of Mg based composite*, Composite Structures, 47, 1999, pp. 595-601.
- [314] Prasad Y.V. R.K., Rao K.P., Gupta M.: *Hot workability and deformation mechanisms in Mg/nano-Al₂O₃ composite*, Composites Sci. Techn. 69, 2008, pp. 1070-1076.
- [315] Xi Y.L., Chai D.L., Zhang W.X., Zhou J.E.: *Titanium alloy reinforcement magnesium matrix composite with improved mechanical properties*, Scripta Mater., 54, 2006, pp. 19-23.
- [316] Contreres A., López V.H., Bedolla E.: *Mg/TiC composites manufactured by pressureless melt infiltration*, Scripta Mater., 51, 2004, pp. 249-253.
- [317] Amini S., Ni Ch., Barsoum M.W.: *Processing, microstructural characterization and mechanical properties of a Ti₂AlC/nanocrystalline Mg-matrix composite*, Composites Sci. Techn., 69, 2009, pp. 414-420.
- [318] Wang H.Y., Jiang Q.C., Li X.L., Wang J.G., Guan Q.F., Liang H.Q.: *In situ synthesis of TiC from nanopowders in a molten magnesium alloy*, Mater. Research Bull. 38, 2003, pp. 1387-1392.
- [319] Dziadoń A., Mola R., Błaż L.: *Formation of layered Mg-eutectic composite using diffusional processes at the Mg-Al interface*, Archiv. Metall. Mater., 56, 2011, pp. 677-684.
- [320] Mola R, Dziadoń A.: *Projektowanie geometrii kompozytu magnez-eutektyka*, Kompozyty, 9 :4, 2009, pp. 322-326.
- [321] Dziadoń A., Mola R.: *Compression behaviour of magnesium-eutectic mixture layered composite*, Kompozyty (Composites) 8:4, 2008, pp. 364-368.
- [322] Dziadoń A.: *Analiza procesu wytwarzania kompozytu warstwowego magnez-fazy międzymetaliczne magnezowo-aluminiowe oraz wpływu struktury na własności kompozytu – projekt badawczy N507 089 32/2436*.

- [323] Vaidya A.R., Lewandowski J.J.: *Effects of SiC_p size and volume fraction on the high cycle fatigue behaviour of AZ91D magnesium alloy composites*, Mater. Sci. Eng., A220, 1996, pp. 85-92.
- [324] Saravanan R.A., Surappa M.K.: *Fabrication and characterisation of pure magnesium-30 vol.% SiC_p particle composite*, Mater. Sci. Eng., A276, 2000, pp. 108-116.
- [325] Bochenek A., Braszczyńska K.N.: *Structural analysis of the MgAl5 matrix cast composites containing SiC particles*, Mater. Sci. Eng., A290, 2000, pp. 122-127
- [326] Manoharan M., Lim S.C.V., Gupta M.: *Application of a model for the work hardening behaviour to Mg/ SiC composites synthesized using a fluxless casting process*, Mater. Sci. Eng., 333, 2002, pp. 243-249.
- [327] Jayamathy M., Kailas S.V., Kumar K., Seshan S., Srivatsan T.S.: *The compressive deformation and impact response of a magnesium alloy: influence of reinforcement*, Mater. Sci. Eng., A393, 2005, pp. 27-35.
- [328] Garcés G., Rodriguez M., Pérez P., Adeva P.: *Microstructural and mechanical characterization of WE54- SiC composites*, Mater. Sci. Eng., A527, 2010, pp. 6511-6517.
- [329] Zheng M., Wu K., Yao C.: *Effect of interfacial reaction on mechanical behaviour of SiC_w /AZ91 magnesium matrix composites*, Mater. Sci. Eng., A318, 2001, pp. 50-56.
- [330] Zhao M., Zheng M.Y., Wu K., Peng W.F., Lei T.C.: *Effect of thermal cycling on the mechanical properties of SiC_w /ZK60 magnesium matrix composite*, J. Mater. Sci. Letters 22, 2003, pp. 643-646.
- [331] Yan F., Xu Z., Zhao M., Wu K.: *Superplasticity and texture of SiC whiskers in a magnesium-based composite*, Scripta Mater., 53, 2005, pp. 361-365.
- [332] Zheng M.Y., Wu K., Kamado S., Kojima Y.: *Ageing behavior of squeeze cast SiC_w /AZ91 magnesium matrix composite*, Mater. Sci. Eng., A348, 2003, pp. 67-75.
- [333] Ferkel H., Mordike B.L.: *Magnesium strengthened by SiC nanoparticles*, Mater. Sci. Eng., A298, 2001, pp. 193-199.
- [334] Hassan S.F., Gupta M.: *Effect of particulate size of Al_2O_3 reinforcement on microstructure and mechanical behaviour of solidification processed elemental Mg*, J. Alloys Comp., 419, 2006, pp. 84-90.
- [335] Hassan S.F., Gupta M.: *Development of high performance magnesium nano-composites using nano- Al_2O_3 as reinforcement*, Mater. Sci. Eng., A392, 2005, pp. 163-168.
- [336] *Development of hybrid Mg/ Al_2O_3 composites with improved properties using microwave assisted rapid sintering route*, J. Mater. Sci., 40, 2005, pp. 3395-3402.
- [337] Wong J.C., Pasramsothy M., Gupta M.: *Using Mg and Mg-nano Al_2O_3 concentric alternating macro-ring material design to enhance the properties of magnesium*, Composites Sci. Techn., 69, 2009, pp. 438-444.
- [338] Jiang Q.C., Wang H.Y., Wang J.G., Guan Q.F., Xu C.L.: *Fabrication of TiC_p /Mg composites by the thermal explosion synthesis reaction in molten magnesium*, Mater. Letters, 57, 2003, pp. 2580-2583.
- [339] Guan Q.F., Wang H.Y., Li X.L., Jiang Q.C.: *Effect of compact density on the fabrication of in situ Mg-TiC composites*, J. Mater. Sci., 39, 2004, pp. 5569-5572.

- [340] Chaubey A.K., Mishra B.K., Mukhopadhyay K., Mukherjee P.S.: *Effect of compact density and preheating temperature of the Al-Ti-C perform on the fabrication of in situ Mg-TiC composites*, J. Mater. Sci., 45, 2010, pp. 1507-1513.
- [341] Wang H.Y., Jiang Q.C., Li X.L., Zhao F.: *Effect of Al content on the self-propagating high-temperature synthesis reaction of Al-Ti-C system in molten aluminium*, J. Alloys Comp., 366, 2004, pp. L9-L12.
- [342] Jiang Q.C., Li X.L., Wang H.Y.: *Fabrication of TiC particulate reinforced magnesium matrix composites*, Scripta Mater., 48, 2003, pp. 713-717.
- [343] Zhang X., Liao L., Ma N., Wang H.: *New in situ synthesis method of magnesium matrix composites reinforced with TiC particulates*, Mater. Research, 9, No. 4, 2006, pp. 357-360.
- [344] Chen I.Q., Dong Q., Zhao M.L., Bi J., Kanetake N.: *Synthesis of TiC/Mg composites with interpenetrating networks by in situ reactive infiltration process*, Mater. Sci. Eng., A408, 2005, pp. 125-130.
- [345] Wang J., Guo J., Chen L.: *TiC/AZ91 composites fabricated by in situ reactive infiltration process and its tensile deformation*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 16, 2006, pp. 892-896.
- [346] Hassan S.F., Gupta M.: *Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement*, J. Alloys Comp., 345, 2002, pp. 2456-251.
- [347] Xi Y.L., Chai D.L., Zhang W.X., Zhou J.E.: *Ti-6Al-4V particle reinforced magnesium matrix composite by powder metallurgy*, Mater. Letters, 59, 2005, pp. 1831-1835.
- [348] Pérez P., Garcés G., Adeva P.: *Mechanical properties of a Mg-10 (vol.%) Ti composite*, Composites Sci. Techn., 64, 2004, pp. 145-151.
- [349] Haasan S.F., Gupta M.: *Development of a novel magnesium-copper based composite with improved mechanical properties*, Mater. Research Bull., 37, 2002, pp. 377-389.
- [350] Ho K.F., Gupta M., Srivatsan T.S.: *The mechanical behaviour of magnesium alloy AZ91 reinforced with fine copper particulates*, Mater. Sci. Eng., A369, 2004, pp. 302-308.
- [351] Hassan S.F., Gupta M.: *Development of a magnesium/nickel composite with improved mechanical properties*, J. Alloys Comp., 335, 2002, pp. L10-L15.
- [352] Hassan S.F., Gupta M.: *Effect of different types of nano-size oxide particulates on microstructural and mechanical properties of elemental Mg*, J. Mater. Sci., 41, 2006, pp. 2229-2236.
- [353] Goh C.S., Wei J., Lee L.C., Gupta M.: *Properties and deformation behaviour of Mg-Y₂O₃ nanocomposites*, Acta Mater., 55, 2007, pp. 5115-5121.
- [354] Wong W.L.E., Gupta M.: *Development of Mg/Cu nanocomposites using microwave assisted rapid sintering*, Composites Sci. Techn., 67, 2007, pp. 1541-1552.
- [355] Wong W.L.E., Gupta M.: *Simultaneously improving strength and ductility of magnesium using nanosize SiC particulates and microwaves*, Adv. Eng. Mater., 8, 2006, pp. 736-740.
- [356] Paramsothy M., Hassan S.F., Srikanth N., Gupta M.: *Adding carbon nanotubes and integrating with AA5052 aluminium alloy core to simultaneously enhance stiffness*,

- strength and failure strain of AZ31 magnesium alloy*, Composites: Part A 40, 2009, pp. 1490-1500.
- [357] Paramsothy M., Gupta M., Chan J., Kwok R.: *Carbon nanotube addition to simultaneously enhance strength and ductility of hybrid AZ31/AA5083 alloy*, Mater. Sci. Appl., 2, 2011, pp. 20-29.
- [358] Fukuda H., Kondoh K., Umeda J., Fugetsu B.: *Interfacial analysis between Mg matrix and carbon nanotubes in Mg-6 wt.% Al alloy matrix composites reinforced with carbon nanotubes*, Composites Sci. Techn., 71, 2011, pp. 705-709.

MAGNEZ I JEGO STOPY

Streszczenie

Magnez jest najlżejszym metalem konstrukcyjnym. Ma gęstość $1,74 \text{ Mg/m}^3$, co stanowi około jednej czwartej gęstości stali. Dzięki niskiej gęstości i wysokiej wytrzymałości względnej rośnie rola stopów magnezu w nowoczesnej technologii, gdyż stopy magnezu – stopy lekkie, są materiałem konstrukcyjnym pozwalającym na oszczędność energii. W związku z tym są odpowiednie do wykorzystania przede wszystkim w przemyśle samochodowym, lotniczym, a także w elektronice.

Opracowanie *Magnez i jego stopy* przedstawia aktualny stan nauki i technologii w oparciu o badania prowadzone głównie w ostatnich piętnastu latach. Rozdziały zawierają dyskusję następujących podstawowych zagadnień:

- Charakterystyki czystego magnezu – jego struktury krystalicznej, właściwości fizycznych i mechanicznych.
- Mechanizmu odkształcenia plastycznego – poślizgu i bliźniakowania w monokryształach oraz polikryształach magnezu.
- Rekrystalizacji magnezu i stopów magnezu.
- Korozji magnezu.
- Procesu wydzielania podczas starzenia stopów magnezu.
- Roli cyrkonu w rozdrabnianiu ziarna stopów magnezu.
- Problematyki odkształcalności stopów magnezu przeznaczonych do przeróbki plastycznej.
- Nadplastyczności i możliwości jej wykorzystania do wytwarzania części ze stopów magnezu.
- Wpływu rodzaju i wielkości cząstek umacniających na właściwości mechaniczne kompozytów o osnowie magnezu.

Książka przedstawia także szczegółowy opis podstawowych stopów magnezu lub grup stopów, ich przeznaczenie i właściwości mechaniczne.

MAGNESIUM AND ITS ALLOYS

Summary

Magnesium is the lightest of all structural metals. It has a density of 1.74 Mg/m³, which is about one fourth the density of steel. Due to its low density and high specific strength the role of magnesium-based alloys in modern technology is growing. Magnesium alloys as a lightweight, energy saving structural material are appropriate for applications first of all in automotive industry, aerospace and also in electronics.

A work *Magnesium and its alloys* introduces the current state of magnesium science and technology based on researches performed mostly in the last fifteen years. Chapters include discussion of following key topics:

- The characteristics of pure magnesium – its crystal structure, physical and mechanical properties.
- Deformation mechanism – slip and twinning of magnesium single crystals and polycrystals.
- Recrystallization in magnesium and magnesium alloys.
- Corrosion aspect of magnesium.
- Precipitation process in aged magnesium alloys.
- Role of zirconium in the grain refinement magnesium-based alloys.
- Problems of formability of magnesium wrought alloys.
- Superplasticity and its future use for fabrication parts from magnesium alloys.
- Effects of different types and varying size of reinforcements on the mechanical properties of magnesium-based composites.

This book also contains detailed description of important magnesium alloys or groups of alloys with their applications and mechanical properties.