

# 1. Ogólna charakterystyka stopów Mg-Al-Zn

## 1.1. Techniczne znaczenie magnezu

Magnez został odkryty przez Humphrey'a Davy'ego – angielskiego chemika i fizyka. W 1808 roku uczony otrzymał w postaci amalgamatów pierwiastki: wapń, stront, bar i magnez. Magnez jest jednym z najlżejszych metali o gęstości  $1,74 \text{ g/cm}^3$ , masie atomowej 24,31 i barwie srebrzystoszarej, stanowiącym 2% masy skorupy ziemskiej, co daje mu szóste miejsce wśród pierwiastków chemicznych pod względem dostępności. Temperatura topnienia i wrzenia magnezu wynosi odpowiednio 650 i 1107°C. Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej magnezu, w temperaturze pokojowej, jest równy  $26 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  [1-6].

Magnez krystalizuje w sieci heksagonalnej zwartej A3, o parametrach  $a=0,321 \text{ nm}$  i  $c=0,521 \text{ nm}$ . Poniżej 225°C w strukturze magnezu możliwy jest tylko poślizg w płaszczyźnie podstawowej  $\{0001\}$   $\langle 1120 \rangle$ , razem z bliźniakowaniem w płaszczyźnie  $\{1012\}$   $\langle 1011 \rangle$ . Czysty magnez i konwencjonalne odlewnicze stopy magnezu wykazują tendencję do kruchości, charakteryzując się przelomem międzykrystalicznym i lokalnym przelomem śródkrystalicznym w bliźniaczych strefach lub podstawowej płaszczyźnie  $\{0001\}$  z dużymi ziarnami. Powyżej 225°C uaktywniana jest nowa płaszczyzna podstawowa  $\{1011\}$  powodująca dobrą odkształcalność magnezu. Zakres temperatury, w którym najłatwiej można poddać magnez obróbce plastycznej, to 350-450°C [7, 8].

Własności wytrzymałościowe i plastyczne czystego magnezu są stosunkowo niskie i zależą od jego czystości. W stanie lanym wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  wynosi 80-120 MPa, granica plastyczności  $R_e=20 \text{ MPa}$ , wydłużenie  $A=4-6\%$ , a twardość 30 HBW [9-11]. Magnez jako czysty pierwiastek cechuje się niewielkimi własnościami wytrzymałościowymi i plastycznymi, dlatego też nie jest stosowany jako materiał konstrukcyjny. Zalety magnezu, tj. wysokie ciepło spalania, duża aktywność chemiczna i mała gęstość, przyczyniają się do stosowania go w pirotechnice, w przemyśle chemicznym, energetyce jądrowej i w metalurgii (tab. 1.1.1).

Magnez najczęściej wykorzystywany jest jednak przy tworzeniu elementów ze stopów aluminium, gdzie jest dodawany w celu poprawienia wytrzymałości i odporności korozyjnej. Stosowany jest także jako dodatek do stopów cynku w celu poprawienia własności mechanicznych i trwałości wymiarowej [12-15]. Swój największy obszar zastosowań magnez zyskał

tworząc stopy metali lekkich w połączeniu z innymi pierwiastkami, tj. aluminium, manganem, cynkiem, litem, metalami ziem rzadkich, miedzią, wapniem, krzemem i innymi.

**Tablica 1.1.1.** Orientacyjny udział różnych zastosowań w rocznym zużyciu magnezu [4]

| Zastosowanie                    | Udział zużytego magnezu, % |
|---------------------------------|----------------------------|
| <b>Konstrukcyjne, w tym:</b>    |                            |
| • odlewy matrycowe              | 11,3-11,4                  |
| • odlewy grawitacyjne           | 0,8                        |
| • produkty walcowane            | 2,9                        |
| <b>Niekonstrukcyjne, w tym:</b> |                            |
| • dodatek stopowy w stopach Al  | 53,5                       |
| • odsiarczanie                  | 11,5                       |
| • modyfikacja żeliwa            | 6,3                        |
| • redukcja metali               | 4,1                        |
| • chemikalia                    | 3,2                        |
| • elektrochemikalia             | 3,2                        |
| • inne                          | 3,2                        |

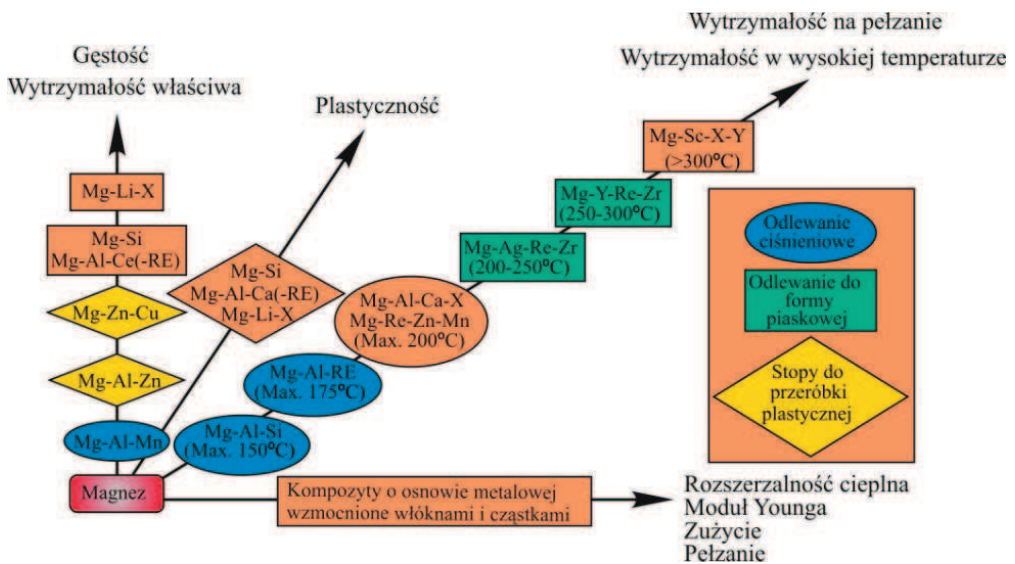
## 1.2. Stopy magnezu

Magnez i jego stopy do pierwszej połowy ubiegłego wieku były produkowane właściwie tylko dla celów wojskowych. W przemyśle cywilnym z uwagi na skomplikowany proces wytwarzania i wysokie koszty produkcji, mimo lepszych własności mechanicznych, nie mogły konkurować ze znacznie tańszymi materiałami konstrukcyjnymi. Obecnie dzięki poczynionym postępom w zakresie technologii stopów magnezu (stopy otrzymane poprzez chłodzenie z dużymi szybkościami – *Rapid Solidification Processing*, kompozyty na osnowie magnezu – MMCs czyli – *Metal-Matrix Composites*, odlewanie w stanie stało-ciekłym, reodlewanie, tiksoodlewanie i tiksoprasowanie), kształtowania, obróbki cieplnej, ulepszeń technologicznych i zapobiegania przed działaniem korozji, znajdują one coraz szersze zastosowanie w wielu dziedzinach życia [16, 17].

Odlewane i obrabiane plastycznie elementy wytwarzane ze stopów magnezu znajdują powszechne zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym i budowy maszyn. Niewielka gęstość przy bardzo korzystnych własnościach wytrzymałościowych umożliwia wytwarzanie z nich

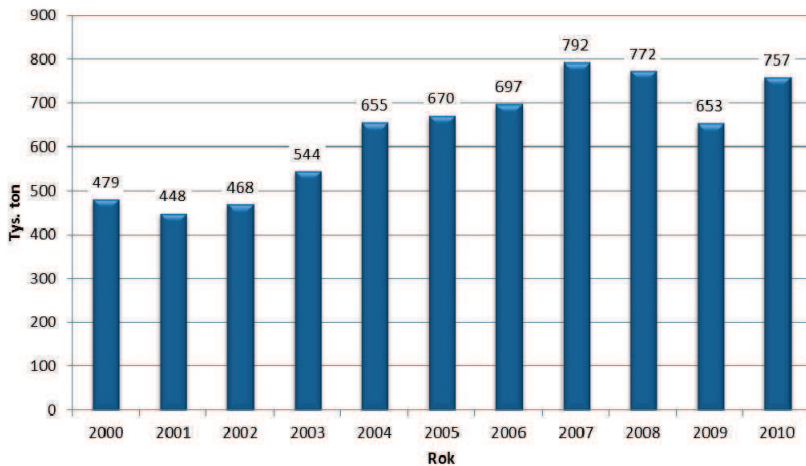
elementów metodą odlewania, obróbki plastycznej, obróbki mechanicznej lub też spawania. Szczególne zainteresowanie we współczesnym przemyśle budowy maszyn budzą wysokowytrzymałe odlewnicze stopy o własnościach identycznych lub bardzo zbliżonych do własności stopów przeznaczonych do obróbki plastycznej. Wytwarzanie elementów konstrukcyjnych technologią odlewania umożliwia uzyskanie dokładnych i złożonych ich kształtów, o dużym stopniu jednorodności materiału i wysokiej wytrzymałości przy jednocześnie dobrej plastyczności stopu, a także mniejszych nakładach pracy na ich wykonanie i relatywnie niskich kosztach obróbki mechanicznej.

Stopy magnezu są materiałami konstrukcyjnymi szeroko stosowanymi w różnych gałęziach przemysłu, ze względu na niską gęstość i dużą wytrzymałość właściwą (odniesioną w stosunku do małej masy) [10, 18, 19]. Ponadto wykazują dobrą odporność korozyjną, brak agresywności w odniesieniu do materiału formy i niewielkie ciepło topnienia. Wysoka zdolność do tłumienia drgań oraz niska bezwładność, umożliwiają zastosowanie stopów magnezu na szybko poruszające się elementy w miejscach gdzie pojawiają się gwałtowne zmiany prędkości. Wzrost zużycia stopów magnezu nastąpił również w wyniku postępu w produkcji nowych wysokowytrzymałych stopów z dodatkiem Zr, Ce i Cd, stopów bardzo lekkich z Li (stosowane są w konstrukcjach lotniczych i pojazdach kosmicznych) (rys. 1.2.1) [20-22].

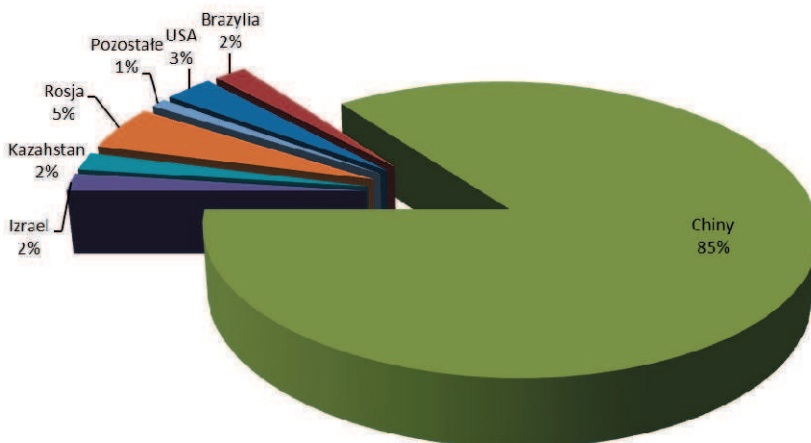


Rysunek 1.2.1. Kierunki rozwoju stopów magnezu [20]

Dane opublikowane przez US Geological Survey wskazują, że światowa produkcja magnezu w roku 2010 wyniosła ok 185 tys. ton, nie wliczając w to Stanów Zjednoczonych i Chin. China Magnesium Association (CMA) ogłosiła, że produkcja magnezu w 2010 r. wyniosła 700 tys. ton, a szacunkowa wartość wyprodukowanego magnezu przez USA wyniosła ok. 52 tys. ton. (rys. 1.2.2, 1.2.3). W Europie najczęściej odlewów magnezowych produkują Niemcy i Włochy.



*Rysunek. 1.2.2. Światowa produkcja magnezu na przełomie ostatniej dekady [23]*



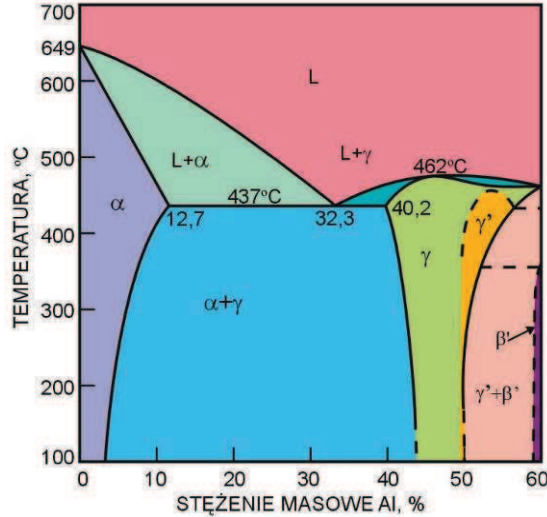
*Rysunek 1.2.3. Udział poszczególnych krajów w produkcji magnezu w 2010 r. [23]*

Własności mechaniczne czystego magnezu są stosunkowo niskie, dlatego też nie są brane pod uwagę z punktu widzenia konstrukcyjnego, można je jednak poprawić przez wprowadzenie dodatków stopowych [24-26].

Najważniejszym dodatkiem w stopach Mg jest Al, znacząco zwiększającym wytrzymałość na rozciąganie, szczególnie przez tworzenie fazy międzymetalicznej  $Mg_{17}Al_{12}$ . Podobne zwiększenie wytrzymałości można uzyskać w obecności cynku i manganu, a dodatek srebra prowadzi do uzyskania dobrych własności wytrzymałościowych w podwyższonej temperaturze [24, 27-29]. Wysokie stężenie krzemu zmniejsza lejność i prowadzi do kruchości, podczas gdy dodatek cyrkonu, dzięki wysokiemu powinowactwu do tlenu, powoduje powstanie tlenków, które stanowią zarodki krystaliczne. Z tego też powodu, fizyczne własności stopów Mg polepszane są przez utwardzanie dyspersyjne. Dodawanie metali ziem rzadkich, tj. Y, Nd, Ce stało się bardzo popularne od czasu, gdy stwierdzono znaczące zwiększenie wytrzymałości w wyniku utwardzania wydzieleniowego. Cu, Ni i Fe są bardzo rzadko stosowane, ponieważ zwiększają skłonność do korozji, przez wydzielanie związków katodowych podczas krzepnięcia stopów. Jest to jednym z powodów, dla czego rozwój stopów Mg podąża w kierunku stopów wysokiej czystości (HP – *high purity*) z bardzo małym stężeniem Fe, Ni i Cu [8, 12, 17, 24, 30, 31]. Trzy podstawowe pierwiastki stopowe w stopach magnezu to: Al, Zn i Mn.

**Aluminium** zwiększa twardość, wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  i wydłużenie  $A$  w stopach Mg, przy czym największa wytrzymałość na rozciąganie występuje przy stężeniu ok. 5% Al, a największe wydłużenie przy stężeniu ok. 6% Al. Twardość jest zwiększona w wyniku wydzielenia fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  i utrzymuje się tylko do temperatury 120°C. Wraz ze zwiększaniem się stężenia Al wzrasta także granica plastyczności oraz lejność (przy stężeniu ok. 10% Al stopy magnezu charakteryzują się bardzo dobrą lejnością). Aluminium ponadto zmniejsza skurcz odlewniczy, ale powoduje kruchość na gorąco [8, 24]. W stopach odlewniczych stężenie Al mieści się w granicach od 3 do 11%, przy maksymalnym stężeniu ok. 9% w stopach przeznaczonych do obróbki plastycznej [3, 4, 6, 27, 24, 32, 33]. Magnez tworzy z aluminium układ fazowy z eutektyką o stężeniu 32,3% Al w temperaturze 437°C (rys. 1.2.4). Eutektyka składa się z roztworu stałego  $\alpha$  i fazy międzymetalicznej  $\gamma$  o stężeniu 40,2% Al. Graniczna rozpuszczalność aluminium w magnezie wynosi 12,7% w temperaturze eutektycznej, malejąc znacznie wraz z obniżaniem temperatury do 1,5% w temperaturze pokojowej. Stopy Mg-Al są więc podatne na starzenie [3, 4, 17, 27, 34]. Wykazują one strukturę roztworu stałego  $\alpha$ , mieszaniny eutektycznej  $\alpha$  i fazy międzymetalicznej  $\gamma$ - $Mg_{17}Al_{12}$ . Stopy Mg mają szeroki zakres

roztworu stałego, co korzystnie wpływa na ich własności. W stopach magnez-aluminium znaczącą rolę odgrywają również takie pierwiastki jak Mn, Zn, Cu [3, 4, 20, 32, 35, 36].

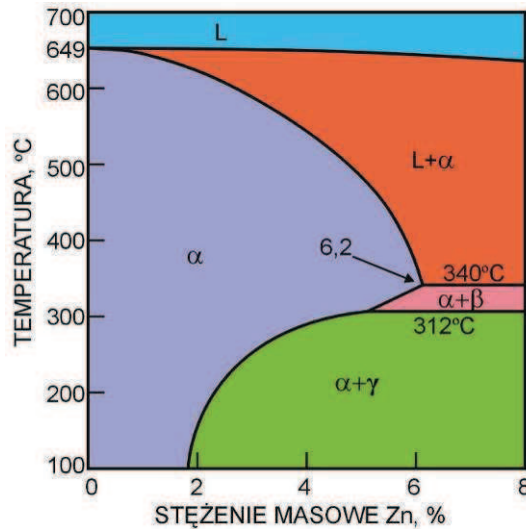


Rysunek 1.2.4. Wykres równowagi fazowej Mg-Al [3]

**Cynk** jest drugim po Al składnikiem, mającym największy wpływ na własności stopów magnezu. Podobnie jak Al, powoduje zwiększenie wytrzymałości i granicy plastyczności stopów magnezu, lecz tylko w obecności Al i Mn. Największą wytrzymałość i plastyczność osiągają stopy o stężeniu ok. 5% Zn. Stopy magnezu o stężeniu ok. 3% cynku charakteryzują się bardzo dobrą leżnością, natomiast większe stężenie Zn powoduje kruchość na gorąco oraz występowanie zjawiska mikroporowatości. W stopach o stężeniu powyżej 2% Zn zmniejsza się wydłużenie. Cynk rozpuszcza się w magnezie oraz wchodzi także w skład fazy utwardzającej stopy Mg-Al i powoduje występowanie w tym układzie eutektyki ziarnistej. Cynk jest także stosowany z cyrkonem, metalami ziem rzadkich lub torem do wytwarzania utwardzalnych wydzieleniowo stopów o wysokiej wytrzymałości. Cynk przeciwdziała także szkodliwemu wpływowi na odporność korozyjną zanieczyszczeń zawierających Fe i Ni, które mogą być obecne w stopach Mg [3, 12, 13, 17, 20, 35, 37-39].

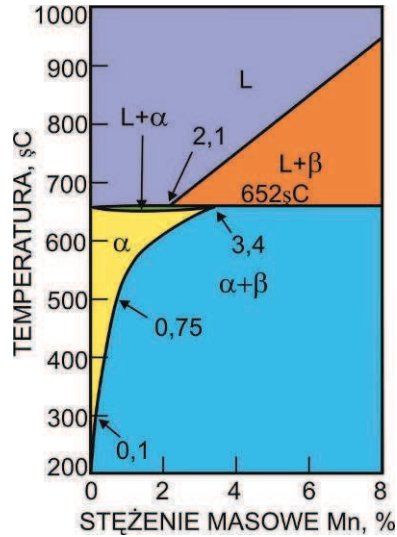
Magnez tworzy z cynkiem układ fazowy z eutektyką w temperaturze 340°C, która składa się z roztworu stałego  $\alpha$  o maksymalnej rozpuszczalności cynku w magnezie wynoszącej 6,2% i roztworu stałego wtórnego  $\beta$  na podstawie fazy międzymetalicznej Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub> (rys. 1.2.5).

W temperaturze 312°C faza ta ulega eutektoidalnemu rozkładowi na mieszaninę roztworu  $\alpha$  i roztworu stałego wtórnego  $\gamma$  na osnowie fazy międzymetalicznej MgZn. Rozpuszczalność cynku w magnezie maleje z obniżaniem temperatury od 6,2% w temperaturze 340°C i do ok. 2% w temperaturze 100°C. Jako dodatek do stopów Mg-Zn często stosuje się Zr w stężeniu od 0,3 do 0,5%, który rozdrabnia ziarno [40, 41].



*Rysunek 1.2.5. Wykres równowagi fazowej Mg-Zn [3]*

**Mangan**, który jako podstawowy składnik występuje prawie we wszystkich stopach magnezu, dodawany jest w stężeniu do około 2,5%, chociaż komercyjne stopy zawierające Mn rzadko zawierają ponad 1,5% tego pierwiastka, a w obecności Al rozpuszczalność Mn w stanie stałym jest zmniejszona do 0,3%. Mangan nie ma wielkiego wpływu na wytrzymałość na rozciąganie (wzrost następuje przy stężeniu ponad 1,5%), ale poprawia nieco granicę plastyczności. Jego najważniejszą funkcją jest zwiększenie odporności na korozję stopów Mg-Al i Mg-Al-Zn w słonej wodzie, ponieważ ogranicza niekorzystny wpływ żelaza, które jest przyczyną korozji. W stopach Mg-Al mangan wchodzi w skład różnych faz międzymetalicznych, których twardość wzrasta wraz z udziałem Al. Umożliwia także spawanie stopów Mg [3, 15, 17-19, 24, 27, 31]. Stopy Mg-Mn, w odróżnieniu od stopów Mg-Al, charakteryzują się niewielkim zakresem roztworu stałego  $\alpha$  (rys. 1.2.6). Rozpuszczalność Mn w Mg wynosi 2,1% w temperaturze perytektycznej 652°C i wraz z jej obniżaniem maleje, osiągając 0,75% w temperaturze 500°C, 0,1% w 300°C, a w temperaturze pokojowej – stężenie bliskie zeru [32, 35, 39].

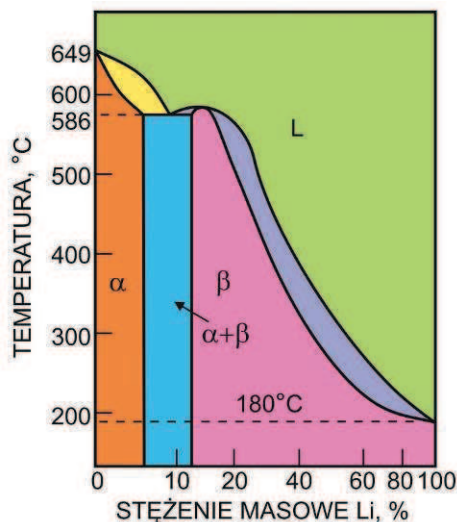


*Rysunek 1.2.6. Wykres równowagi fazowej Mg-Mn [27]*

**Lit** ma stosunkowo dużą rozpuszczalność w stanie stałym w magnezie (5,5%) z powodu swojej niskiej gęstości wynoszącej  $0,54 \text{ g/cm}^3$ . Jest pierwiastkiem dodawanym w celu obniżenia gęstości stopów magnezu. Dodatek litu w stopach magnezu powoduje spadek wytrzymałości przy jednoczesnym zwiększaniu plastyczności. Stopy Mg-Li mogą być także utwardzane wydzieleniowo, chociaż mają tendencję do przestarzenia w podwyższonej temperaturze (ok.  $60^\circ\text{C}$ ). Dotychczas stopy Mg-Li mają ograniczone zastosowanie, co w przeważającej części podyktowane jest dość wysoką ceną tych materiałów [13, 42-44]. Rozpuszczalność Li w Mg jest stosunkowo niewielka (roztwór stały  $\alpha$ ) i wynosi około 5%, natomiast występuje szeroki zakres roztworu stałego  $\beta$ , który powstaje na skutek rozpuszczenia się magnezu w Li (rys. 1.2.7) [13, 25, 33, 39]. Po przekroczeniu 11% Li powstaje faza  $\beta$  o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (zamiast heksagonalnej zwartej), co skutkuje znaczną poprawą odkształcalności półproduktów przeznaczonych do obróbki plastycznej, oraz fazy międzymetalicznej  $\text{AlLi}$  – twardej i stanowiącej podstawę utwardzania wydzieleniowego. Niejednokrotnie obserwuje się występowanie metastabilnej fazy  $\text{Li}_2\text{MgAl}$ .

**Beryl** nieznacznie rozpuszcza się w magnezie, a dodawany do stężenia 0,001% zmniejsza tendencję powierzchni roztopionego metalu do utleniania podczas topnienia, odlewania i spawania. Może być z powodzeniem stosowany w stopach na odlewy ciśnieniowe i do obróbki plastycznej, ale musi być „rozsądnie” używany w stopach odlewanych do formy piaskowej, ze względu na jego niekorzystny wpływ na rozrost ziarn [35, 43, 45-48].





*Rysunek 1.2.7. Wykres równowagi fazowej Mg-Li [39]*

**Cyna** powoduje zwiększenie plastyczności stopu i tym samym jego lepszą podatność na kucie na młotach, ponieważ zmniejsza tendencję stopu do pęknięć podczas obróbki plastycznej na gorąco [27, 35, 39, 43, 46].

**Cyrkon** ma silny wpływ na rozdrobnienie ziarn stopów Mg. Uważa się, że jest to spowodowane parametrami sieci krystalicznej cyrkonu ( $a=0,323$  nm,  $c=0,514$  nm), które są bardzo zbliżone do odpowiadających parametrów magnezu ( $a=0,320$  nm,  $c=0,520$  nm). Zr jest dodawany do stopów zawierających Zn, metale ziem rzadkich – RE lub kombinacje tych pierwiastków, gdzie powoduje rozdrobnienie ziarn (aż do jego granicznej rozpuszczalności w stanie stałym). Cyrkon tworzy także fazy międzymetaliczne nawet przy minimalnym stężeniu w stopie, takich pierwiastków jak H, Fe, Si, C, O, N, Mn, Al, np.  $Mn_2Zr$ ,  $Al_3Zr$  [10, 13, 20, 27, 49].

**Itr** ma stosunkowo dużą rozpuszczalność w stanie stałym w magnezie (12,4%) i jest dodawany z innymi metalami ziem rzadkich, aby zwiększyć wytrzymałość stopów na pełzanie do temperatury 300°C [13, 32, 50].

**Krzem** dodawany do stopów Mg jest stosowany w celu poprawy lejułości materiału w stanie roztopionym. Jednak zmniejsza odporność na korozję, jeżeli w stopie jest obecny dodatek Fe. Ze względu na znaczne zmniejszenie wydłużenia względnego stopów na skutek wzrostu stężenia Si, ogranicza się jego stężenie do 0,3% [13, 49].

**Metale ziem rzadkich** (ang.: *rare earth* – RE) są dodawane do stopów magnezu albo jako tzw. „mieszmetal” albo jako „dydym”. „Mieszmetal” jest naturalną mieszaniną metali ziem

rzadkich zawierającą ok. 50% ceru, pozostałą część stanowią głównie lantan i neodym. „Dydym” jest naturalną mieszaniną ok. 85% neodymu i 15% praeodymu. Dodatki metali ziem rzadkich zwiększają wytrzymałość stopów Mg w podwyższonej temperaturze. Zmniejszają także skłonność do pęknięć w spoinie i porowatość w odlewach, w wyniku zawężania zakresu temperatury krzepnięcia stopów [50].

**Miedź** niesprzyjająco oddziałuje na odporność korozyjną stopów Mg w przypadku przekroczenia stężenia 0,05%. Jednak zwiększa wytrzymałość wysokotemperaturową [13].

**Nikiel**, tak jak Fe, jest szkodliwym zanieczyszczeniem stopów Mg, ponieważ znacznie zmniejsza odporność na korozję tych stopów, nawet przy jego małym stężeniu. W komercyjnych stopach Mg, stężenie Ni może średnio wynosić od 0,01 do 0,03%, ale w celu osiągnięcia maksymalnej odporności na korozję już 0,005% jest określone jako górna granica stężenia niklu [13, 32, 20, 51, 52].

**Srebro** polepsza własności mechaniczne stopów Mg poprzez zwiększoną reakcję stopu na utwardzanie wydzieleniowe [24, 53].

**Tor** zwiększa wytrzymałość na pęcznienie stopów Mg w temperaturze do 370°C. Najbardziej znane stopy zawierają od 2 do 3% toru w połączeniu z Zn, Zr lub Mn. Tor poprawia spawalność stopów zawierających cynk [13, 25].

**Wapń** jest składnikiem stopowym dodawanym w bardzo małym stężeniu przez niektórych producentów, wpływającym na kontrolę procesu metalurgicznego. Stosowany jest w dwóch celach: dodawany do stopów odlewniczych bezpośrednio przed odlewaniem zmniejsza utlenianie w stanie ciekłym, tak dobrze jak podczas dalszej obróbki cieplnej odlewu oraz zwiększa zdolność do walcowania blach magnezowych. Dodatek Ca musi być regulowany do stężenia poniżej 0,3%, inaczej blacha będzie podatna na pękanie podczas spawania [53, 54].

**Żelazo** jest jednym z kilku szkodliwych zanieczyszczeń występujących w stopach Mg, ponieważ w znacznym stopniu zmniejsza odporność na korozję nawet w przypadku niewielkiego stężenia tego pierwiastka. W komercyjnych grupach stopów stężenie Fe może średnio wynosić od 0,01 do 0,03%. Aby uzyskać maksymalną odporność na korozję, graniczne stężenie Fe nie powinno przekroczyć 0,005% [54].

Ze względu na skład chemiczny można wyróżnić 5 podstawowych grup stopów, które są obecnie produkowane w celach komercyjnych, opartych na głównych pierwiastkach stopowych takich jak Al, Mn, Zn, Zr i RE. Są one podzielone na następujące podgrupy [13, 17, 33, 55-57]:

- Mg-Mn,

- Mg-Al-Mn,
- Mg-Al-Zn-Mn,
- Mg-Zr,
- Mg-Zn-Zr,
- Mg-RE-Zr,
- Mg-Ag- RE-Zr,
- Mg-Y-RE-Zr.

Do niedawna także tor był składnikiem w podanych grupach stopów, jednak z powodu jego szkodliwego oddziaływania stopy te obecnie są wycofywane z zastosowania:

- Mg-Th-Zr,
- Mg-Th-Zn-Zr,
- Mg-Ag-Th-RE-Zr.

Stopy **Mg-Al-Zn** można podzielić na stopy o stężeniu od 7 do 10% Al z niewielkimi dodatkami Zn i Mn oraz na stopy o mniejszym stężeniu Al, ale za to większym – Zn i Mn. Zdecydowana większość stopów magnezu reprezentuje grupę przeznaczoną do odlewania. W stanie surowym odlewu, faza  $\gamma$  ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) tworzy się blisko granic ziarn, najpowszechniej występując podczas odlewania do formy piaskowej lub kokilowej, gdzie szybkość chłodzenia materiału jest mała. Wyżarzanie lub przesykanie w temperaturze ok. 430°C powoduje całkowite lub częściowe rozpuszczenie fazy  $\gamma$ . Można się spodziewać, że kolejne przesykanie i starzenie może wywołać znaczący wpływ utwardzania wydzieleniowego, jakkolwiek starzenie prowadzi do wydzielania fazy  $\gamma$  z przesyconego roztworu stałego, bez pojawienia się stref GP lub faz pośrednich [13, 17, 55-61].

Grupa stopów Mg, których głównym dodatkiem jest Al, charakteryzuje się niską ceną oraz dobrą wytrzymałością, plastycznością i odpornością na korozję atmosferyczną. Zn jest zwykle dodawany do tych stopów w celu uzyskania lepszej wytrzymałości oraz dla poprawy odporności korozyjnej w słonej wodzie, gdy stopień zanieczyszczenia ciężkimi metalami nie jest kontrolowany. Mangan, podobnie jak Zn, jest dodawany w celu przeciwdziałania korozji. Odporność na korozję w słonej wodzie stopów magnezu jest stosunkowo wysoka, gdy udział takich pierwiastków jak Fe, Cu i Ni jest ograniczony do jak najniższych stężeń [13, 33, 35, 39, 55, 56].

Stopy odlewnicze Mg-Al zawierają zwykle między 6 a 10% Al. Powszechnie stosowane stopy w tej grupie to EN-MCMgAl6Zn1, EN-MCMgAl8Zn1, EN-MCMgAl9Zn1 i EN-MCMgAl10Mn. Największe znaczenie ma stop EN-MCMgAl9Zn1 odlewany

ciśnieniowo. Na odporność korozyjną tego stopu niesprzyjająco oddziałują takie dodatki jak Fe i Ni. Wersja tego stopu o wysokiej czystości (HP) charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję [29, 33, 62-68]. Stop wysokiej czystości EN-MCMgAl9Zn1(HP) jest najpowszechniej stosowanym stopem magnezu, który charakteryzuje się dobrą lejnością i wysoką wytrzymałością, znajdując zastosowanie między innymi w motoryzacji, sprzęcie komputerowym, elementach telefonów komórkowych (obudowy), elementach pił łańcuchowych, narzędziach ręcznych, wyposażeniu domowym [17, 24, 32, 69]. Oprócz wyżej wymienionych materiałów popularność zyskały również stopy EN-MCMgAl5Mn(HP) i EN-MCMgAl6Mn(HP) charakteryzujące się wysoką odpornością korozyjną, znacznym wydłużeniem przy wysokiej wytrzymałości oraz dobrą lejnością. Są często stosowane w przemyśle motoryzacyjnym m.in. na siedzenia, kierownice, tablice rozdzielcze, wentylatory [24, 33, 53, 70, 71]. Własności mechaniczne stopów grupy Mg-Al-Zn i Mg-Al-Mn znacznie maleją w zakresie temperatury od 120 do 130°C. To zachowanie powodowane jest faktem, iż stopy Mg ulegają pęcznieniu głównie przez poślizg na granicach ziarn [17, 24, 58, 62, 63].

W stopach **Mg-Al-Si** dodatek wapnia o stężeniu nieprzekraczającym 1% zwiększa wytrzymałość na pęcznienie, którą można także polepszyć przez obniżenie stężenia aluminium i dodanie krzemu. Powoduje to jednak zmniejszenie udziału fazy  $Mg_{17}Al_{12}$ , ponieważ Si łączy się z Mg tworząc drobne i stosunkowo twarde cząstki  $Mg_2Si$  na granicach ziarn. Przykładami takich stopów są EN-MCMgAl4Si i EN-MCMgAl2Si, których wytrzymałość na pęcznienie jest lepsza od stopu EN-MCMgAl9Zn1 w temperaturze przekraczającej 130°C. Stop EN-MCMgAl2Si, z mniejszym stężeniem Al, wykazuje lepszą charakterystykę pracy niż EN-MCMgAl4Si, ale ze względu na mniejszą lejność jest trudny do odlewania. Stopy te były eksploatowane na dużą skalę w różnych generacjach silników marki Volkswagen [13, 17, 59, 62, 72-76]. Wytrzymałość na pęcznienie stopów Mg-Al-Si jest jednak gorsza od konkurencyjnych odlewniczych stopów aluminium, co kilka lat temu doprowadziło w rezultacie do dodania do stopów Mg-Al, metali ziem rzadkich, jako składników stopowych w postaci naturalnie występującego „mismetalu”. Stopy Mg-Al w połączeniu z metalami ziem rzadkich także były przeznaczone do odlewania ciśnieniowego, ponieważ chłodzenie z mniejszą szybkością skutkuje tworzeniem się gruboziarnistych cząstek Al-RE, skutecznie stabilizujących podstrukturę w przypadku pęcznienia dyslokacyjnego. Mechanizm polepszenia wytrzymałości na pęcznienie tych stopów przez dodatki RE nie jest do końca oczywisty, chociaż w podwójnym, starzonym stopie Mg-1,3% RE wydzielają się drobne cząstki  $Mg_2Ce$ , co może zahamować

poślizg po granicach ziarn. Jednak koszt dodatków metali ziem rzadkich jest kilkakrotnie większy niż dodatku Si [7, 13, 70, 77-80].

Podwójne stopy **Mg-Zn**, tak jak stopy Mg-Al, również poddaje się utwardzaniu wydzieleniowemu i w przeciwieństwie do stopów Mg-Al, tworzą się w ich strukturze koherentne strefy GP i półkoherentne fazy pośrednie [13, 59, 81, 82]. Badania wykazały, że dodatek Cu w stopach Mg-Zn prowadzi do znacznego zwiększenia zarówno plastyczności jak i podatności na utwardzanie wydzieleniowe, a własności mechaniczne odlewów Mg-Zn-Cu są zbliżone do własności odlewów ze stopu EN-MCMgAl9Zn1 w temperaturze pokojowej. W dodatku stopy Mg-Zn-Cu wykazują większą stabilność wymiarową w podwyższonej temperaturze niż stopy Mg-Al-Zn-Mn. Typowym stopem Mg-Zn-Cu jest stop odlewany do formy piaskowej EN-MCMgZn6Cu3Mn [13, 36, 58, 72, 83].

Przez wprowadzenie litu, jako składnika stopowego do Mg, razem z innymi pierwiastkami takimi jak Al, Zn i Si opracowano kilka ultralekkich stopów. Stopy te znalazły jednak tylko ograniczone zastosowanie. Stopy **Mg-Li**, które osiągnęły komercyjny sukces to między innymi EN-MCMgLi12Al1 i EN-MCMgLi14Al1. Były one wytworzone w latach 60-tych ubiegłego stulecia w formie blach, elementów wyciskanych i odlewów, głównie na potrzeby lotnictwa i kosmonautyki oraz do zastosowań wojskowych. Dla przykładu, stopy te były używane na obudowy sprzętu komputerowego w projekcie kosmicznym NASA – rakiecie Saturn V, pokrycie układów komputerowych w projekcie kosmicznym Gemini, obudowy przyspieszoniomierzy w pociskach Minuteman oraz na części przyrządów celowniczych wyrzutni rakiet TOW [13, 25, 33, 43, 84].

Powodem, dla którego stopy Mg-Li użyto w podanych zastosowaniach jest ich mała gęstość przy zachowaniu wysokiej wytrzymałości. Współczynnik sprężystości wzdłużnej w temperaturze pokojowej stopu LA141A (EN-MCMgLi14Al1) wynosi 42 GPa i jest porównywalny ze współczynnikiem sprężystości konwencjonalnych stopów Mg (45 GPa), jednak gęstość stopu EN-MCMgLi14Al1 w temperaturze pokojowej jest znacząco mniejsza i wynosi 1,35 g/cm<sup>3</sup> w porównaniu do 1,8 g/cm<sup>3</sup> dla większości konwencjonalnych stopów Mg. Dzięki temu stop EN-MCMgLi14Al1 cechuje ponad 2 razy większa sztywność zginania przy jednokowej masie w porównaniu z powszechnie znanymi stopami Mg. Stop EN-MCMgLi14Si1 charakteryzuje się modułem Younga wynoszącym 41 GPa i gęstością tylko 1,33 g/cm<sup>3</sup>, co daje nawet większą sztywność zginania niż w przypadku stopu EN-MCMgLi14Al1 i ponad 5 razy większą od aluminium [24, 43, 64, 83, 85].

Stopy Mg-Li oprócz wysokiej sztywności i małej gęstości wykazują również dobrą podatność na obróbkę skrawaniem. Jedną z wad tych materiałów jest fakt, iż są one o wiele bardziej aktywne chemicznie niż pozostałe stopy Mg. Ponadto, ze wzrostem stężenia Al odporność korozyjna stopów Mg-Li maleje, mimo stosowania powłok ochronnych, co spowodowane jest reakcjami elektrochemicznymi.

Rezultatem decyzji o nie stosowaniu toru w stopach magnezu, spowodowanej jego radioaktywnością, były intensywne badania nad alternatywnymi stopami odpornymi na pełzanie. Dlatego powstały nowe stopy **Mg-Sc** zdolne do pracy w podwyższonej temperaturze (powyżej 300°C) [25, 43, 65-67]. Aby polepszyć odporność cieplną stopów Mg-Sc, dodawane są do nich takie dodatki jak Al, Mn, Ce, Y czy Gd w celu utworzenia wydzielań wzmacniających strukturę stopu. Obróbka powodująca tworzenie drobnych wydzielań i ujednorodnionej struktury umożliwia zastosowanie tych materiałów w temperaturze ponad 300°C [31, 53, 86-90].

Dodatki stopowe takie jak metale ziem rzadkich i skand są bardzo drogie. Przemysł kosmiczny, lotniczy, a także jądrowy, w którym stosowane są te stopy, wymagający od nich najlepszej charakterystyki pracy, jest w stanie ponieść tego typu koszty. Dla szerszego zakresu zastosowań wymagania te nie są aż tak surowe i zbędne jest stosowanie drogich dodatków stopowych, gdy temperatura pracy poszczególnych elementów i maszyn mieści się w przedziale 100-150°C.

Drobnoziarnistą strukturę stopów Mg-Zn uzyskuje się dzięki wprowadzeniu takiego składnika stopowego jak Zr, dzięki czemu powstają potrójne odlewnicze stopy **Mg-Zn-Zr** – EN-MCMgZn5Zr1 i EN-MCMgZn6Zr1 oraz stopy do obróbki plastycznej, takie jak EN-MBMgZn1Zr2, EN-MBMgZn3Zr1, EN-MBMgZn4Zr, EN-MBMgZn6Zr lub EN-MBMgZn6Zr1. Odlewnicze stopy zawierające więcej niż 4% Zn nie są spawalne, ponieważ Zn zwiększa kruchość na gorąco i porowatość skurczową. Z tego względu nie znajdują one zbyt szerokiego zastosowania, w przeciwieństwie do stopów do obróbki plastycznej, gdzie cynk nie ma tak znaczącego wpływu, dlatego też są one powszechnie dostępne jako elementy wyciskane [20, 32, 36, 37, 91].

Znajdującym najszerokie zastosowanie stopem odlewniczym układu **Mg-RE** jest stop EN-MCMgZn4RE1Zr. Jednym z popularniejszych jego zastosowań są obudowy skrzyń przekładniowych helikopterów. Produkowane w tym układzie stopy do obróbki plastycznej, to m.in. EN-MBMgZn1REZr w postaci cienkiej i grubej blachy oraz EN-MBMgZn4RE2Zr i EN-MBMgZn6RE2Zr przeznaczone na odkuwki [7, 33, 84, 92-94].

Wykorzystując dobrą rozpuszczalność w stanie stałym itru w Mg (12,5%) i zdolność stopów Mg-Y do utwardzania wydzieleniowego, produkowane są odlewnicze stopy magnezu Mg-Y-Nd-Zr, charakteryzujące się zarówno wysoką wytrzymałością w temperaturze otoczenia jak i dobrą wytrzymałością na pełzanie w temperaturze do 300°C. Obrabiane cieplnie, wykazują o wiele lepszą odporność na korozję niż inne stopy Mg przeznaczone do pracy w podwyższonej temperaturze i porównywalną do wielu stopów odlewniczych na bazie aluminium. Ze względu na dość duży koszt czystego itru i jego silne powinowactwo do tlenu zaczęto stosować mieszaninę metali ziem rzadkich: 75% itru Y z erbem (Er) i gadolinem (Gd) z powodzeniem zastępującą czysty itr [13, 24, 33, 53].

Maksymalne umocnienie stopów Mg-Y-Nd połączone z wysoką plastycznością występuje w stopie zawierającym 6% Y i 2% Nd i związane jest z powstaniem fazy  $Mg_{12}NdY$  w trakcie obróbki cieplnej. Pierwszym dostępnym, komercyjnym stopem, który pojawił się na rynku jest EN-MCMgY5RE4Zr charakteryzujący się o wiele wyższymi własnościami w podwyższonej temperaturze w porównaniu do istniejących stopów Mg. Zbyt długi czas pracy w temperaturze około 150°C stopniowo obniża jednak własności tego materiału, dlatego zaczęto szukać zamiennika o lepszych własnościach w podwyższonej temperaturze, który w efekcie powstał dzięki obniżeniu stężenia itru i zwiększenia neodymu – EN-MCMgY4RE3Zr [13, 24, 33, 53].

W celu polepszenia własności mechanicznych oraz wytrzymałości na pełzanie stopów Mg-RE-Zr, dodano do nich jako składnik stopowy srebro, a także zastąpiono mieszaniny bogate w neodym cerem [13, 33].

Najczęściej używanym stopem grupy **Mg-Ag** jest odlewniczy stop EN-MCMgRE2Ag2Zr, stosowany do niektórych zastosowań lotniczych, jak np. na koła podwozia, obudowy skrzyń biegów i głowice wirników. Jeżeli stężenie Ag jest mniejsze niż 2%, utwardzanie wydzieleniowe przebiega podobnie do tego dla stopów Mg-RE i obejmuje tworzenie się wydzieleni Mg-Nd. Przy większym stężeniu Ag zauważalne są dwa niezależne procesy wydzieleniowe, każdy z nich ostatecznie prowadzi do utworzenia równowagowych faz o prawdopodobnym składzie  $Mg_{12}Nd_2Ag$ . Dodatek Ag powoduje także rozdrobnienie tych wydzieleni [13, 33].