

## 4. Obróbka cieplna stopów Mg-Al-Zn

### 4.1. Technologie obróbki cieplnej stopów Mg-Al-Zn

Zarówno stopy odlewnicze jak i do obróbki plastycznej mogą być obrabiane i nieobrabiane cieplnie. Obróbka cieplna stopów magnezu opiera się w większości przypadków na zmianie rozpuszczalności składników w stanie stałym i na wydzielaniu się faz o dużej twardości. Dodawanie pierwiastków stopowych do magnezu powoduje tworzenie się roztworów granicznych o malejącej rozpuszczalności wraz z obniżeniem temperatury.

Obróbka cieplna odlewniczych stopów magnezu polega na [3, 4, 17, 180, 181]:

- wyżarzaniu ujednorodniającym,
- wyżarzaniu odprężającym,
- wyżarzaniu rekrytalizującym,
- utwardzaniu wydzieleniowym.

**Wyżarzanie ujednorodniające** – polega na wygrzewaniu stopu magnezu w temperaturze 345-420°C w ciągu 16-20 h i chłodzeniu w powietrzu. Proces ten ma na celu likwidację segregacji dendrytycznej w odlewach [3, 4].

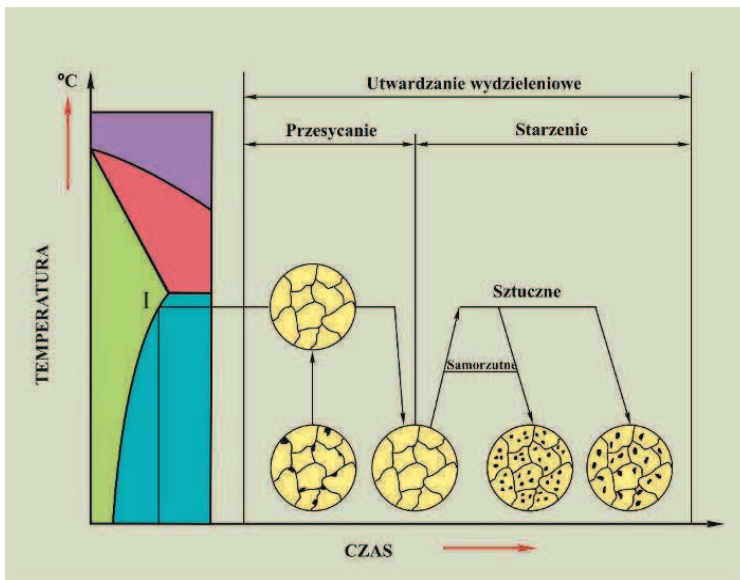
**Wyżarzanie odprężające** – polega na nagrzewaniu stopu do temperatury 250-325°C, wygrzewaniu w tej temperaturze i chłodzeniu z piecem. Wyżarzanie odprężające stosuje się dla skrócenia czasu, tzw. stabilizacji naturalnej, polegającej na samoczynnym rozładowaniu naprężeń wewnętrznych odlewu w temperaturze otoczenia przez dość długi czas [44, 182, 183].

**Wyżarzanie rekrytalizujące** – wykonuje się wyłącznie dla stopów uprzednio poddanych obróbce plastycznej w celu usunięcia umocnienia zgniotowego [184].

**Utwardzanie wydzieleniowe** – polega na wygrzewaniu stopu magnezu w temperaturze ok. 345-420°C w ciągu 16-20 h i następnym chłodzeniu w powietrzu lub w wodzie, podczas którego następuje przesycanie roztworu stałego składnikami stopowymi. Następnie wykonuje się starzenie w temperaturze 150-200°C w ciągu 12-16 h (rys. 4.1.1). Podwyższanie temperatury starzenia nie jest zalecane ze względu na możliwość nadmiernej koagulacji wydzielonych cząstek. Operacje przesycania i starzenia przyczyniają się do zwiększenia własności wytrzymałościowych, granicy plastyczności i twardości przy nieznacznym spadku wydłużenia [3, 4].

Przesycanie polega na nagrzaniu stopu do temperatury wyższej o ok. 30-50°C od linii „solidus” granicznej rozpuszczalności, w celu rozpuszczenia wydzielanej fazy w roztworze stałym, wygrzaniu w tej temperaturze i następnie szybkim ochłodzeniu w wodzie, oleju lub niekiedy powietrzu w celu otrzymania roztworu przesyconego w temperaturze otoczenia. W wyniku przesycania stop uzyskuje strukturę jednofazową [3, 4, 17, 185, 186].

Starzenie polega na nagrzaniu stopu uprzednio przesyconego do temperatury niższej od linii „solidus” granicznej rozpuszczalności, wygrzaniu w tej temperaturze i powolnym chłodzeniu, co ma na celu wydzielenie z roztworu fazy utwardzającej [3, 4, 17].



**Rysunek 4.1.1.** Schemat zmian struktury stopu podczas utwardzania wydzieleniowego [187]

Szybkość dyfuzji składników stopów magnezu jest mała i wykonanie ich obróbki cieplnej wymaga dość długiego czasu. Z tego względu utwardzanie dyspersyjne tych stopów jest stosowane rzadziej, chociaż jest skuteczne. Obróbka cieplna w temperaturze wyższej od 300°C musi odbywać się w atmosferach obojętnych. [38, 92, 102]. Piece przeznaczone do obróbki cieplnej stopów magnezu powinny jak najszczelniej zabezpieczać metal przed utlenianiem. Najlepsze efekty osiąga się w piecach elektrycznych oporowych z wymuszonym obiegiem atmosfery, wyposażonych w urządzenia do wprowadzenia atmosfery ochronnej, z automatyczną regulacją temperatury i czasu grzania [16, 30, 182]. Korzystne jest stosowanie

pieców kąpielowych (solno-chromianowych). Stosowanie kąpeli saletrzanych jest jednak niezalecane, ze względu na mały stopień bezpieczeństwa takiego procesu (wydzielający się podczas rozkładu saletry tlen wchodzi w reakcje z metalem).

Wymagane jest właściwe układanie odlewów, aby w czasie dłuższego wygrzewania nie odkształcały się plastycznie w wyniku pełzania. Rozłożenie na trzonie pieca powinno zapewniać swobodny dostęp atmosfery otoczenia dla równomiernego nagrzewania. Ponadto odlewy powinny być dobierane ze względu na jednakową grubość ścianek [13, 102, 103, 188-190].

Warunki obróbki cieplnej ustala się w zależności od jej rodzaju, składu chemicznego stopu, grubości ścianek, stopnia skomplikowania odlewu, a także rodzaju pieca. Szybkość grzania oraz czas wygrzewania zależą od geometrii odlewu, grubości jego ścianek i rodzaju pieca, przy czym im odlew jest bardziej skomplikowany i większa jest różnorodność grubości jego ścianek, tym wolniej powinien przebiegać proces. Temperaturę obróbki cieplnej ustala się według wykresów równowagi lub gotowych tabel dla danych stopów [17, 31, 189, 191, 192].

W piecach komorowych jest stosunkowo niewielka szybkość grzania, ze względu na wolną wymianę ciepła. Zbyt intensywne grzanie w piecu komorowym może wywoływać naprężenia własne i powstawanie pęknięć. W piecach kąpielowych, w ośrodku grzewczym ciekłym (roztopione sole), proces nagrzewania zachodzi o wiele szybciej i z dużą równomiernością [13, 27, 21, 36, 195-201].

## 4.2. Struktura i własności stopów Mg-Al-Zn obrobionych cieplnie

Wpływ obróbki cieplnej (utwardzania wydzieleniowego) na strukturę i własności odlewniczych stopów magnezu analizowano na przykładzie stopów MCMgAl12Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl3Zn1 o składzie chemicznym podanym w tablicy 4.2.1 [17].

*Tablica 4.2.1. Skład chemiczny analizowanych stopów*

Stężenie masowe pierwiastków stopowych w badanych stopach, %						
Al	Zn	Mn	Si	Fe	Mg	reszta
12,1	0,62	0,17	0,047	0,013	86,96	0,09
9,09	0,77	0,21	0,037	0,011	89,79	0,092
5,92	0,49	0,15	0,037	0,007	93,33	0,066
2,96	0,23	0,09	0,029	0,006	96,65	0,035

Odlewanie stopów wykonano w indukcyjnym piecu tyglowym, z wykorzystaniem kąpieli ochronnej *Flux 12*, wyposażonym w dwa filtry ceramiczne przy zastosowanej temperaturze topnienia odpowiedniej dla wytwarzanego materiału  $750 \pm 10^\circ\text{C}$ . Ze względu na zachowanie czystości metalurgicznej wytapianego metalu przeprowadzona została rafinacja gazem obojętnym o przemysłowej nazwie *Emgesalem Flux 12*. Dla poprawy jakości powierzchni stopu zastosowano warstwę ochronną *Alkon M62*. Materiał odlano w matrycach ze spoiwem bentonitowym ze względu na korzystne własności sorpcyjne oraz formowano w kształcie płyt o wymiarach 250x150x25 mm. Odlewane stopy poddano obróbce cieplnej w elektrycznym piecu próżniowym *Classic 0816 Vak* w atmosferze ochronnej argonu.

Zastosowana obróbka cieplna przebiegała według ustalonego schematu (tab. 4.2.2).

**Tablica 4.2.2.** Warunki obróbki cieplnej badanych stopów

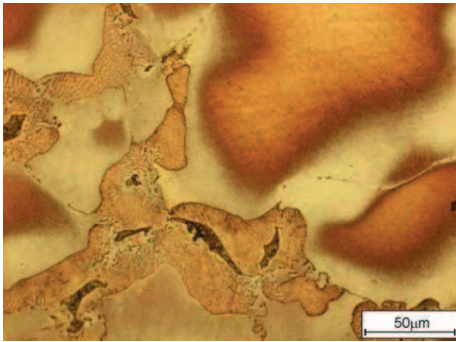
Oznaczenie stanu obróbki cieplnej	Warunki obróbki cieplnej		
	temperatura, °C	czas wygrzewania, h	sposób chłodzenia
0 – odlany, bez obróbki	–	–	–
1 – przesycony	430	10	woda
2 – przesycony	430	10	powietrze
3 – po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem	430	10	piec
4 – starzony	190	15	powietrze

Nowo opracowane wieloskładnikowe odlewnicze stopy magnezu Mg-Al-Zn o zróżnicowanym stężeniu składników stopowych, a w szczególności aluminium zmieniającego się w zakresie od 3 do 12%, a także Zn i Mn, przy stałym stężeniu mikrodotyków Pb, Ce, Zr, Sn i Be, zapewniających uzyskanie pożądanej struktury w stanie surowym i po obróbce cieplnej, wytworzono w procesie odlewania do form piaskowych [17].

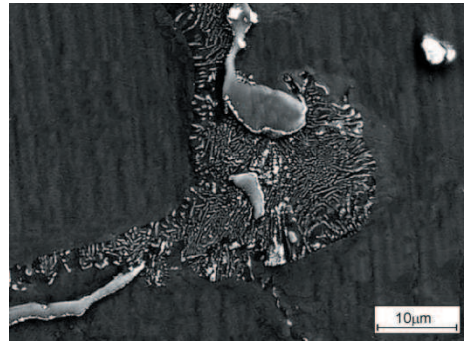
Wyniki badań metalograficznych wykonane na mikroskopie świetlnym i skaningowym (rys. 4.2.1-4.2.12), a także oparte na analizach rozkładu powierzchniowego pierwiastków i rentgenowskiej mikroanalizie ilościowej oraz rentgenowskiej analizie fazowej (rys. 4.2.13-4.2.18, tab. 4.2.3) wskazują, że odlewnicze stopy magnezu  $\text{MCMgAl}_{12}\text{Zn}_1$ ,  $\text{MCMgAl}_9\text{Zn}_1$ ,  $\text{MCMgAl}_6\text{Zn}_1$ ,  $\text{MCMgAl}_3\text{Zn}_1$  w stanie odlanym charakteryzują się strukturą roztworu stałego  $\alpha$  stanowiącego osnowę stopu oraz fazy międzymetalicznej  $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  w formie płytkowej,

umiejscowionej głównie na granicach ziarn. Ponadto w pobliżu wydzieleni fazy międzymetalicznej  $\gamma$  stwierdzono obecność eutektyki iglastej ( $\alpha + \gamma$ ) [17].

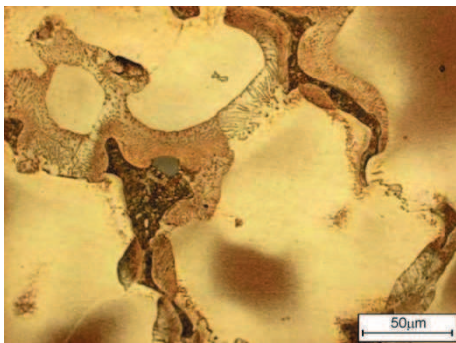
W strukturze badanych odlewniczych stopów magnezu można, oprócz wydzieleni fazy  $Mg_{17}Al_{12}$ , zaobserwować również zabarwiające się na kolor szary fazy charakteryzujące się kanciastymi konturami o gładkich krawędziach w kształcie cząstek sześciokątnych (rys. 4.2.3, 4.2.4). Na podstawie wyników badań składu chemicznego przy użyciu spektrometru rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS (rys. 4.2.14, 4.2.15, tab. 4.2.3), a także danych literaturowych stwierdzono, że jest to faza  $Mg_2Si$ , która wydzielając się podwyższa twardość odlewów [17].



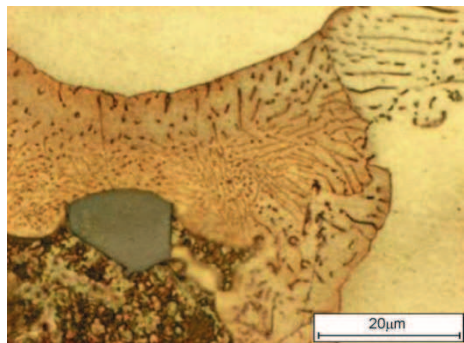
**Rysunek 4.2.1.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 w stanie odlanym



**Rysunek 4.2.2.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 w stanie odlanym



**Rysunek 4.2.3.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie odlanym

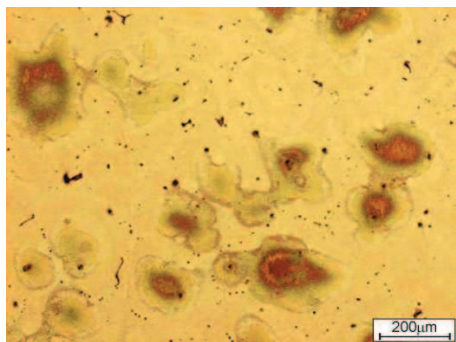


**Rysunek 4.2.4.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie odlanym

Po przesycaaniu z chłodzeniem w wodzie i powietrzu, w stopach MCMgAl9Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl3Zn1 stwierdzono w strukturze obecność fazy  $\gamma$  ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) o śladowym udziale oraz pojedyncze wydzielenia faz Mg-Si, a także występujące często w postaci sferoidalnej lub iglastej fazy Mn-Al-Fe. W strukturze nie dostrzeżono występowania wydzielen eutektycznych (rys. 4.2.5 i 4.2.6). Natomiast w stopie MCMgAl12Zn1 zaobserwowano liczne obszary nierozpuszczonej w roztworze stałym fazy  $\gamma$  oraz eutektyki (rys. 4.2.7 i 4.2.8).

Po obróbce cieplnej z wygrzewaniem w temperaturze 430°C i z chłodzeniem z piecem, w stopach MCMgAl12Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl6Zn1 ujawniono strukturę roztworu stałego  $\alpha$  z licznymi obszarami wydzielenia wtórnej fazy  $\gamma$ - $Mg_{17}Al_{12}$  (obszary morfologią przypominające eutektykę), zaobserwowano również wydzielenia fazy  $\gamma$  na granicach ziarn oraz jasnoszarej fazy usytuowanej przeważnie w obrębie granic ziarn fazy  $\gamma$  (rys. 4.2.9, 4.2.10). Stop MCMgAl3Zn1 po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem charakteryzuje się strukturą z nielicznymi wydzieleniami fazy  $\gamma$  nierównomiernie rozłożonymi w osnowie.

Zastosowane po przesycaaniu w wodzie starzenie z chłodzeniem w powietrzu powoduje wydzielenie się równomiernie rozłożonych dyspersyjnych cząstek fazy  $Mg_{17}Al_{12}$ , występujących również w postaci obszarów pseudoeutektycznych\*) (rys. 4.2.11, 4.2.12) [17].



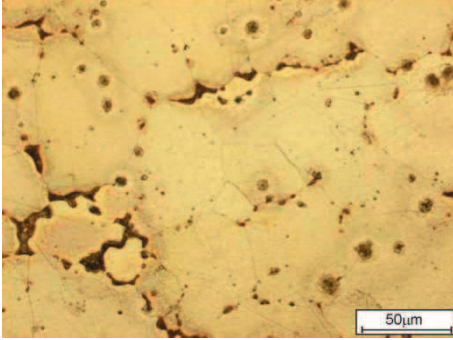
**Rysunek 4.2.5.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl3Zn1 w stanie przesyconym po ochłodzeniu w powietrzu



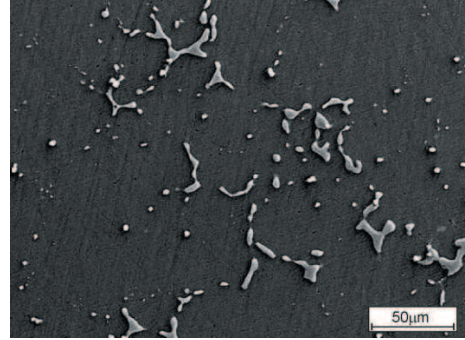
**Rysunek 4.2.6.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl3Zn1 w stanie przesyconym po ochłodzeniu w powietrzu

\*) Jako obszary pseudoeutektyczne określono strukturę utworzoną w wyniku wydzielenia się fazy  $\gamma$  z roztworu stałego podczas starzenia stopów uprzednio przesyconych z chłodzeniem w wodzie, wykazującą morfologię zbliżoną do eutektyki tworzącej się z fazy ciekłej.

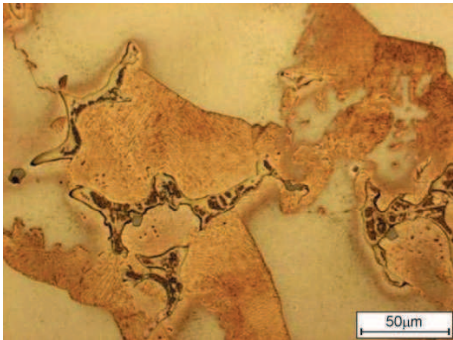




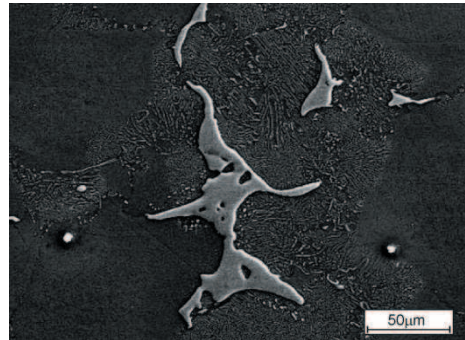
**Rysunek 4.2.7.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1 w stanie przesyconym po ochłodzeniu w wodzie



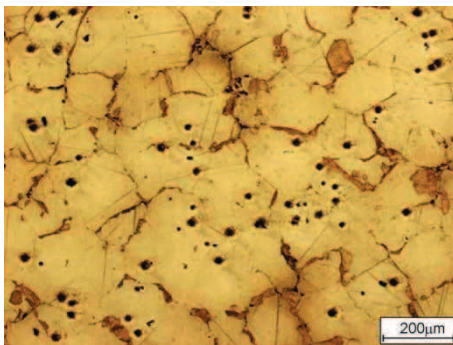
**Rysunek 4.2.8.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1 w stanie przesyconym po ochłodzeniu w wodzie



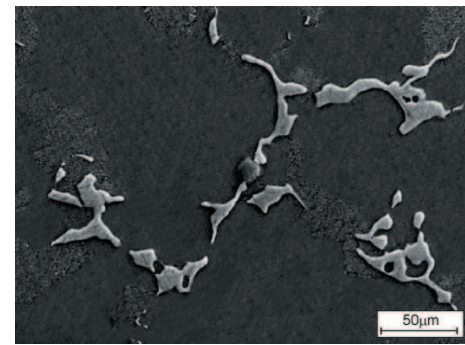
**Rysunek 4.2.9.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem



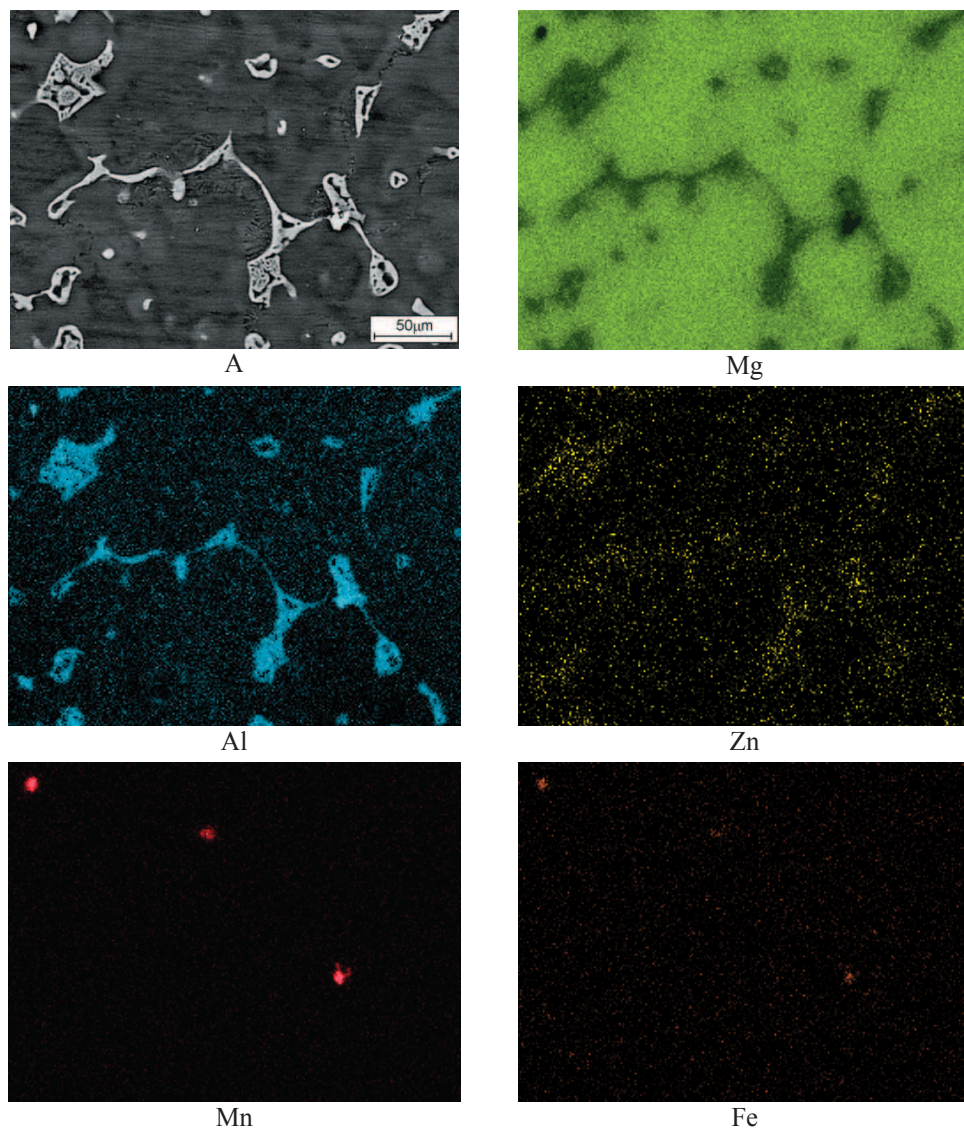
**Rysunek 4.2.10.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem



**Rysunek 4.2.11.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie po starzeniu



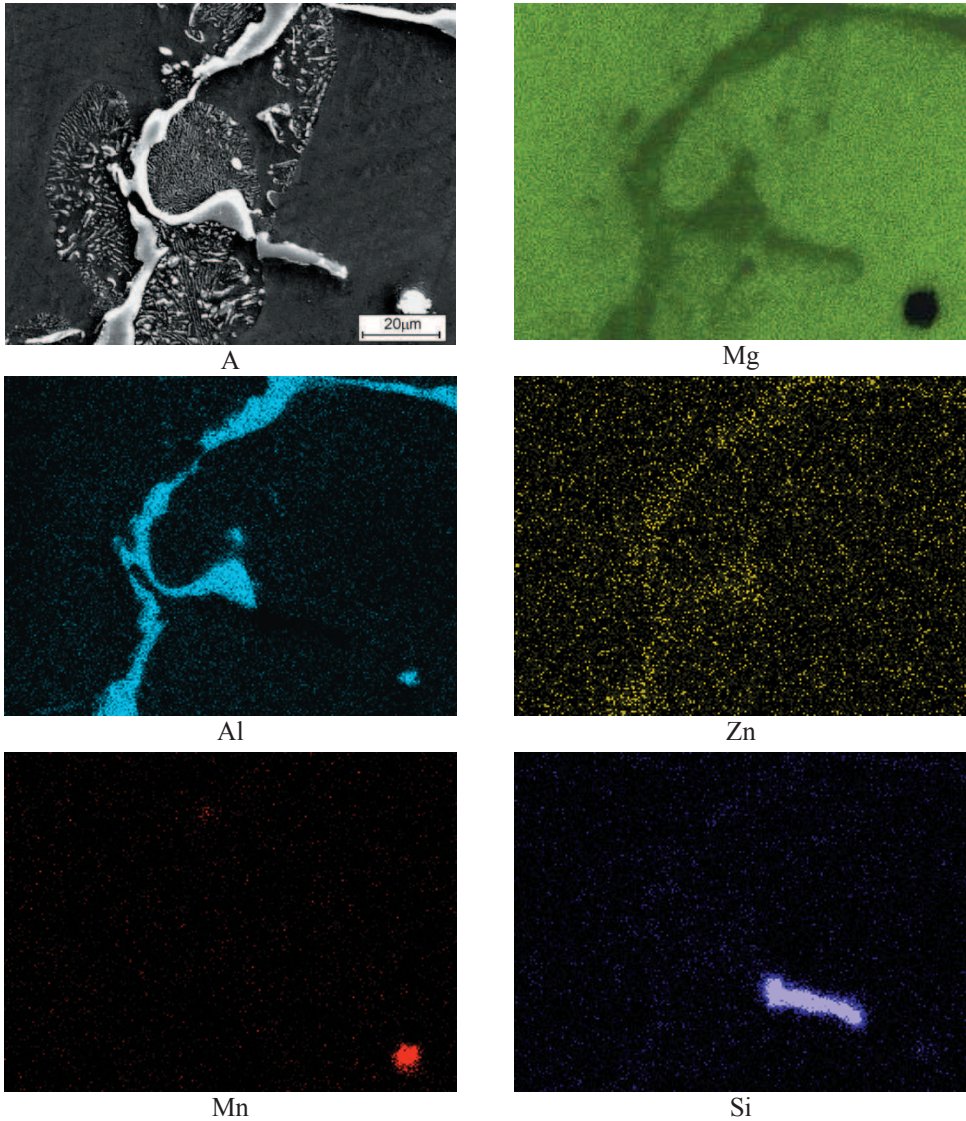
**Rysunek 4.2.12.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie po starzeniu



**Rysunek 4.2.13.** *Struktura odlewniczego stopu  $MCMgAl_{12}Zn_1$  w stanie odlanym: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (A) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków*

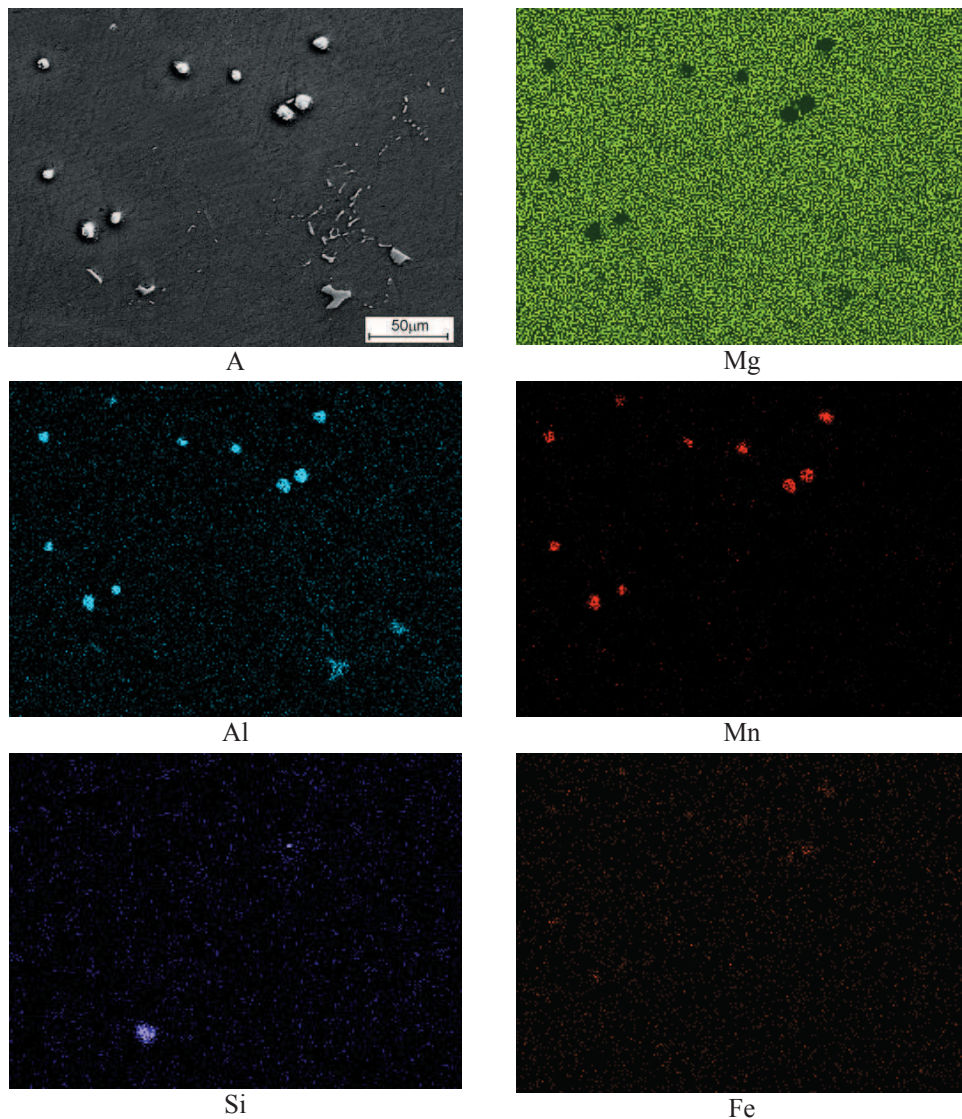
W wyniku przeprowadzonych badań rozkładu powierzchniowego pierwiastków i rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej wykonanych przy pomocy spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS potwierdzono obecność głównych dodatków stopowych Al, Mn, Zn, a także Fe i Si wchodzących w skład odlewniczych stopów magnezu w stanie





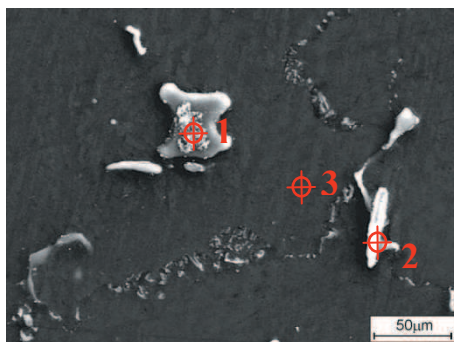
**Rysunek 4.2.14.** Struktura odlewniczego stopu  $MCMgAl_6Zn_1$  w stanie po ochłodzeniu w piecu: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (A) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków

odlanym i po obróbce cieplnej (rys. 4.2.13-4.2.16, tab. 4.2.3), a także uzyskano informacje o masowym i atomowym stężeniu poszczególnych pierwiastków w badanych punktowo mikroobszarach osnowy i wydzielań. Ponadto uzyskano również potwierdzenie wprowadzenia do stopów Pb, Ce i Cu zidentyfikowanych w obszarze fazy  $\gamma$  (rys. 4.2.16, tab. 4.2.3).



**Rysunek 4.2.15.** *Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie przesyconym po ochłodzeniu w powietrzu: obraz uzyskany z wykorzystaniem elektronów wtórnych (A) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków*

Zarówno w osnowie stopu jak również w obszarze eutektyki i dużych wydzieleniach powstałych na granicach faz zidentyfikowanych jako  $Mg_{17}Al_{12}$  stwierdzono przeważający udział magnezu i aluminium, a także niewielkie stężenie Zn (rys. 4.2.13 i 4.2.14). Analiza chemiczna rozkładu powierzchniowego pierwiastków oraz mikroanaliza ilościowa wykonana



**Rysunek 4.2.16.** Struktura odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem

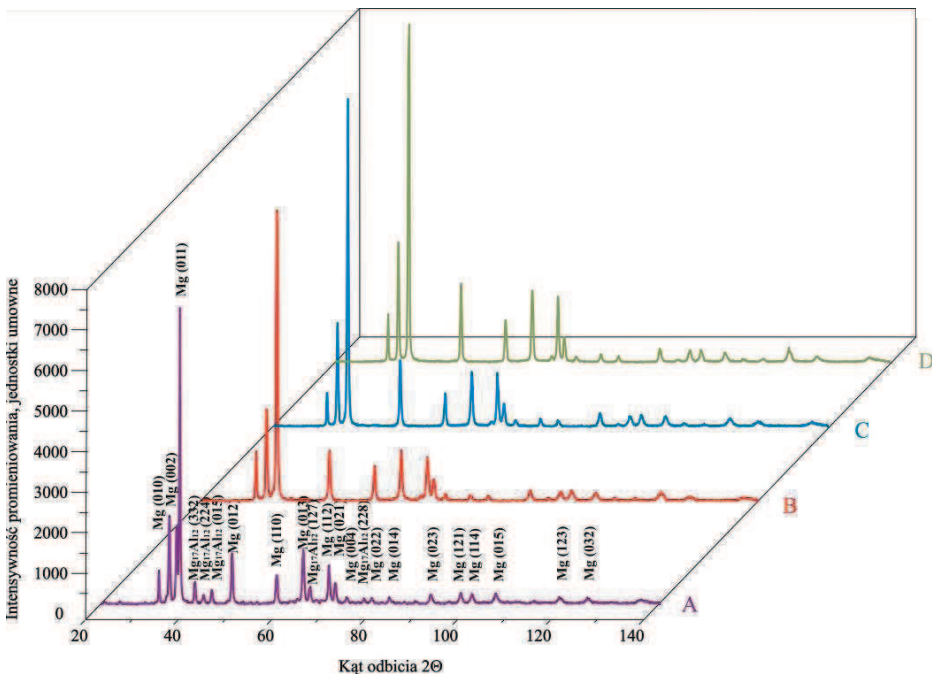
**Tablica 4.2.3.** Wynik ilościowej analizy składu chemicznego odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem (miejsca analizy zaznaczono na rysunku 4.2.16)

Pierwiastek	Stężenie pierwiastków w stopie, %	
	masowe	atomowe
Analiza 1		
Mg	51,23	61,63
Al	24,36	29,25
Zn	5,54	5,23
Mn	0,11	0,06
Si	0,17	0,20
Fe	0,08	0,05
Cu	0,72	0,36
Pb	17,79	3,22
Analiza 2		
Al	50,32	60,88
Mn	37,05	34,53
Zn	0,78	0,28
Si	0,46	0,3
Fe	0,4	0,11
Cu	0,39	0,20
Pb	0,57	0,21
Ce	10,03	3,49
Analiza 3		
Mg	91,89	93,14
Al	6,94	6,34
Zn	0,86	0,23
Ni	0,07	0,03
Ce	0,11	0,02
Cu	0,13	0,05



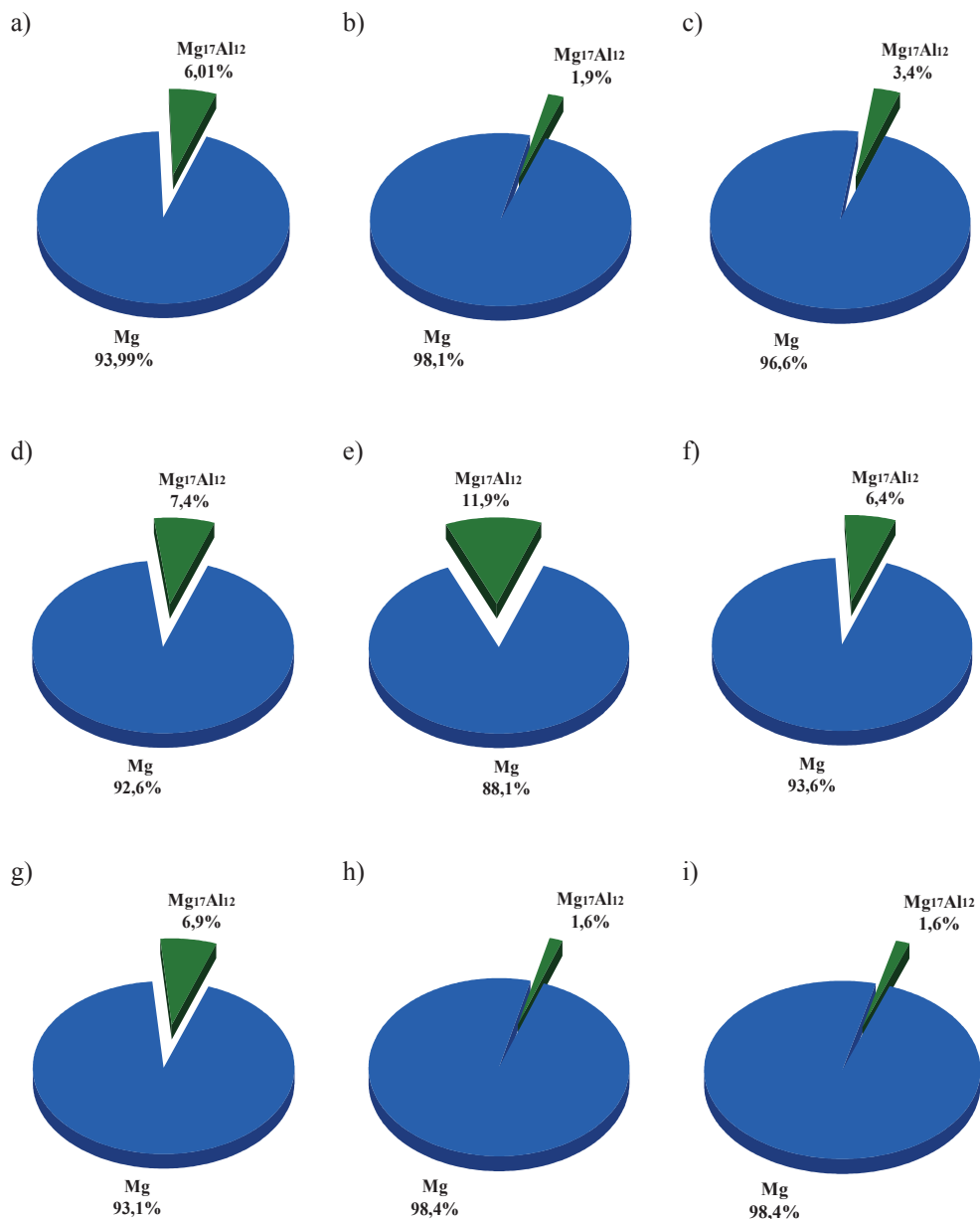
na zglądach poprzecznych z odlewniczych stopów magnezu za pomocą systemu EDS wskazuje również w niektórych obszarach wyraźne zwiększenie stężenia magnezu, krzemu, a także aluminium, manganu i żelaza, co świadczy o występowaniu w strukturze stopów wydzielen zawierających Mg i Si charakteryzujących się kanciastymi konturami (rys. 4.2.14 i 4.2.15), a także faz o dużym stężeniu Mn i Al mających kształt nieregularny, występujących często w postaci sferoidalnej lub iglastej (rys. 4.2.14 i 4.2.15) [17].

Na rysunku 4.2.17 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie badanych stopów magnezu po obróbce cieplnej. Metodami rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej i ilościowej stwierdzono, że w badanych materiałach występuje faza  $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> oraz faza  $\alpha$ -Mg stanowiąca osnowę stopów. Udziały objętościowe wydzielen fazy  $\gamma$  w strukturze stopów MCMgAl12Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl6Zn1 uzależnione są od stężenia aluminium wprowadzonego jako główny dodatek stopowy, przyjmując swoją maksymalną wartość 11,9% dla stopu MCMgAl12Zn1 w stanie po starzeniu oraz minimalną – 1,6% dla stopów MCMgAl9Zn1 w stanie po starzeniu i MCMgAl6Zn1 w stanie odlanym (rys. 4.2.18) [17].



**Rysunek 4.2.17.** Dyfraktogram rentgenowski odlewniczych stopów magnezu A – MCMgAl12Zn1, B – MCMgAl9Zn1, C – MCMgAl6Zn1, D – MCMgAl3Zn1 w stanie po starzeniu





**Rysunek 4.2.18.** Wyniki rentgenowskiej analizy ilościowej odlewniczych stopów magnezu: MCMgAl12Zn1 – a) w stanie odlanym, b) w stanie przesyconym po ochłodzeniu w wodzie, c) w stanie przesyconym po ochłodzeniu w powietrzu, d) w stanie po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem, e) w stanie po starzeniu; MCMgAl19Zn1 – f) w stanie odlanym, g) w stanie po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem, h) w stanie po starzeniu; MCMgAl6Zn1 – i) w stanie odlanym

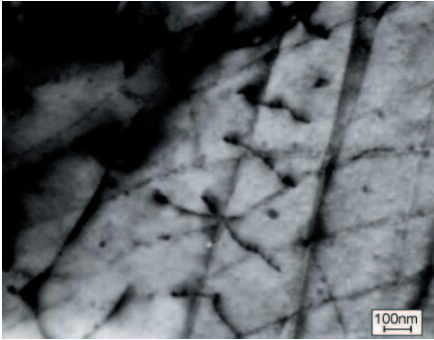
Zbyt mały udział objętościowy pozostałych faz występujących w materiale, a także fazy  $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> dla przypadków stopów po przesycaaniu lub o małym stężeniu aluminium: MCMgAl<sub>9</sub>Zn<sub>1</sub>, MCMgAl<sub>6</sub>Zn<sub>1</sub>, MCMgAl<sub>3</sub>Zn<sub>1</sub>, nie pozwala na ich jednoznaczną identyfikację na wykonanych dyfraktogramach rentgenowskich.

W wyniku badań cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym stwierdzono, iż strukturę nowo opracowanych eksperymentalnych odlewniczych stopów magnezu MCMgAl<sub>12</sub>Zn<sub>1</sub>, MCMgAl<sub>9</sub>Zn<sub>1</sub>, MCMgAl<sub>6</sub>Zn<sub>1</sub>, MCMgAl<sub>3</sub>Zn<sub>1</sub> w stanie po przesycaaniu stanowi przesycony roztwór stały  $\alpha$ -Mg. W przesyconym roztworze stałym występują dyslokacje o małej gęstości (rys. 4.2.19). Badania cienkich folii badanych stopów po starzeniu wskazują, że strukturę odlewniczych stopów magnezu w tym stanie stanowi roztwór stały  $\alpha$ -Mg z równomiernie rozmieszczonymi wydzieleniami fazy wtórnej  $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (rys. 4.2.21-4.2.23). W roztworze stałym stanowiącym osnowę odlewniczych stopów magnezu po starzeniu występują dyslokacje tworzące skupiska i splecione sieci o gęstości znacznie większej w stosunku do stanu przesyconego (rys. 4.2.20). Generowanie tych dyslokacji wiąże się zapewne z naprężeniami wytwarzanymi w osnowie przez wydzielające się cząstki fazy międzymetalicznej Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Dyspersyjne wydzielenia znajdujące się w roztworze stałym w starzonych stopach magnezu mają w większości badanych przypadków uprzywilejowaną orientację krystalograficzną z osnową. Część z nich (rys. 4.2.21-4.2.23) wykazuje relacje:

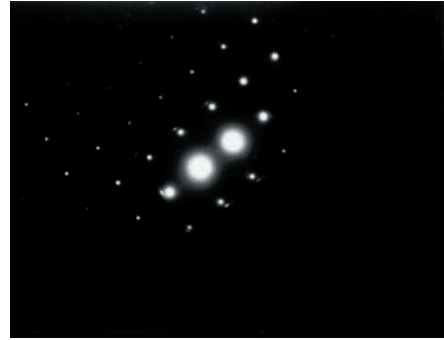
$$\begin{aligned} (1\bar{1}01)\alpha\text{-Mg} \parallel (10\bar{1})\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} \\ [11\bar{2}0]\alpha\text{-Mg} \parallel [111]\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

zgodne z podanymi przez S. Guldburga i N. Ryuma [49] dla występujących między innymi w strukturze eutektycznej stopów Mg zawierających 33% Al [17]. Niektóre wydzielenia w badanych stopach magnezu przesyconych i starzonych wykazują orientację, w której płaszczyzny z rodziny  $\{110\}$  Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> są odchylone o ok. 10° od płaszczyzn z rodziny  $\{1\bar{1}01\}$  roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (rys. 4.2.23), natomiast inne mają jeszcze większe odchylenie od zależności podanej przez S. Guldburga i N. Ryuma [49]. Wydzielenia fazy  $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> mają najczęściej kształt pręcików oraz płytek, a dominującym kierunkiem ich wzrostu są kierunki z rodziny  $\langle 110 \rangle$   $\alpha$ -Mg (rys. 4.2.21-4.2.23) [17].

a)

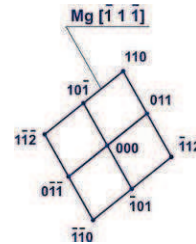


b)

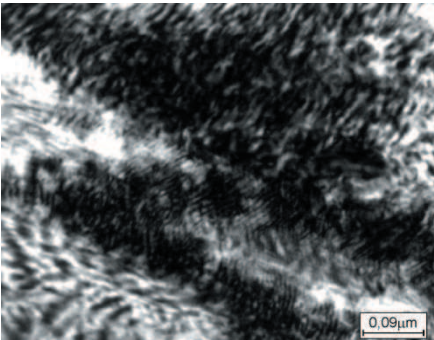


**Rysunek 4.2.19.** Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu magnezu  $MgAl_9Zn_1$  w stanie przesyconym:  
a) obraz w polu jasnym, b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a), c) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b)

c)



a)

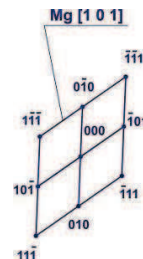


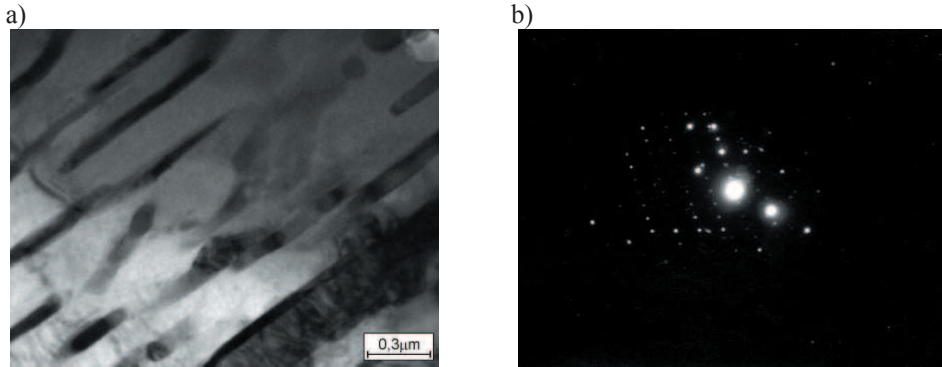
b)



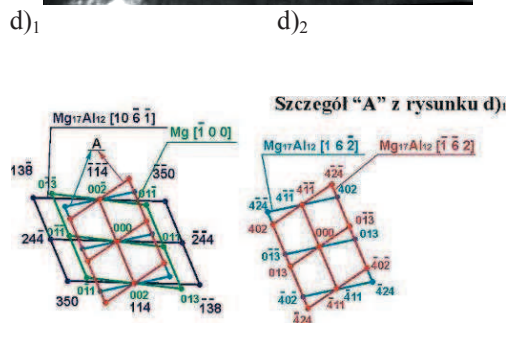
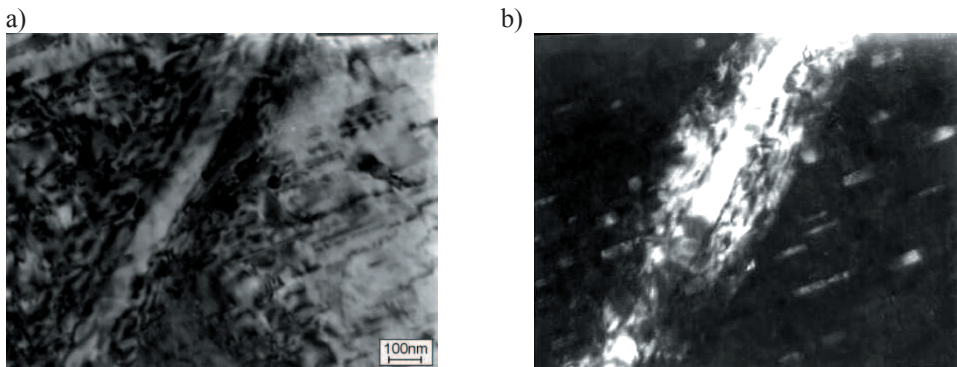
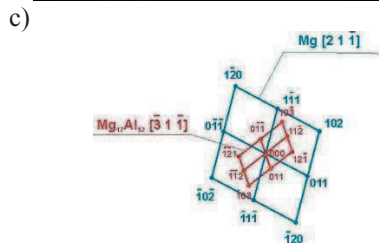
**Rysunek 4.2.20.** Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu magnezu  $MgAl_9Zn_1$  w stanie po starzeniu  
a) obraz w polu jasnym, b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a), c) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b)

c)





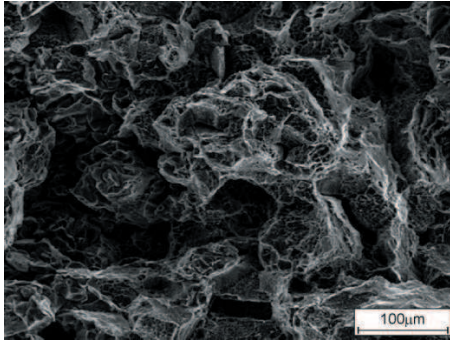
**Rysunek 4.2.21.** Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu magnezu  $MCMgAl_9Zn_1$  w stanie po starzeniu: a) obraz w polu jasnym, b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a), c) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b)



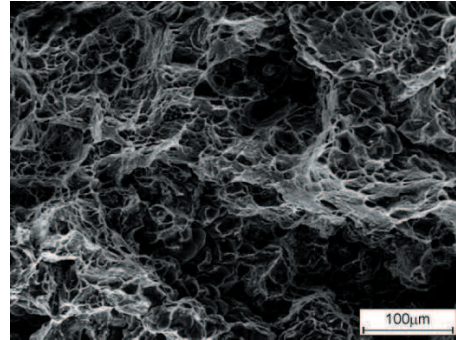
**Rysunek 4.2.22.** Struktura cienkiej folii z odlewniczego stopu magnezu  $MCMgAl_9Zn_1$  w stanie po starzeniu: a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu  $(\bar{4} 0 \bar{2})$  fazy  $Mg_{17}Al_{12}$ , c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i b), d)1 i d)2 rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c)



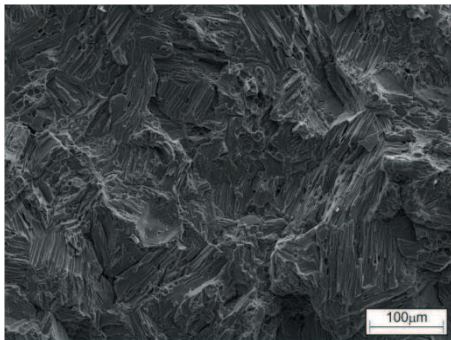




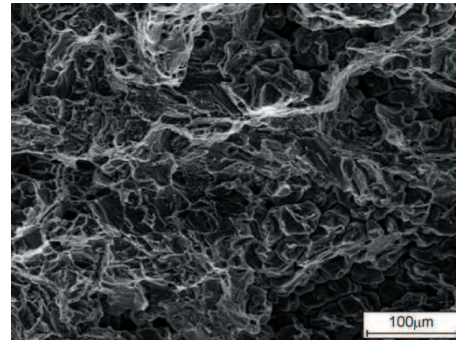
*Rysunek 4.2.24. Struktura przelomu ciągliwego odlewniczego stopu magnezu MCMgAl3Zn1 w stanie odlanym*



*Rysunek 4.2.25. Struktura przelomu ciągliwego odlewniczego stopu magnezu MCMgAl9Zn1 w stanie przesyconym po ochłodzeniu w powietrzu*



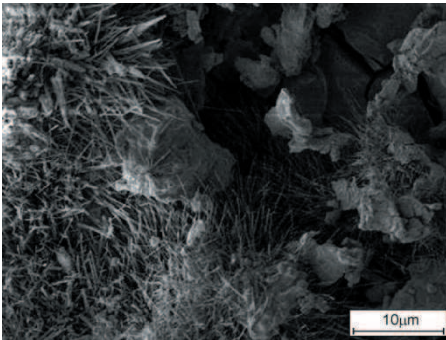
*Rysunek 4.2.26. Struktura przelomu kruchego odlewniczego stopu MCMgAl12Zn1 w stanie po starzeniu*



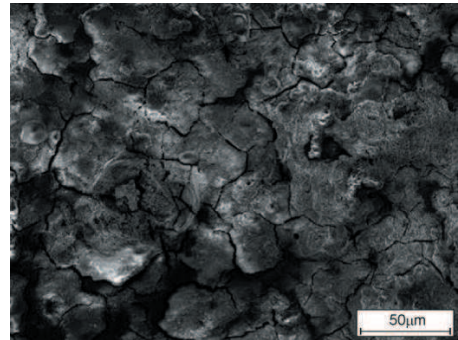
*Rysunek 4.2.27. Struktura przelomu mieszanego odlewniczego stopu magnezu MCMgAl6Zn1 w stanie po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem*

wyraźnie można zaobserwować przelom ciągliwy (rys. 4.2.24) Poddanie stopów obróbce cieplnej polegającej na przesycaaniu z chłodzeniem w wodzie oraz w powietrzu, zwiększyło plastyczność stopów, o czym może świadczyć w większości przypadków ciągliwy charakter przelomów oraz wzrost wartości przewężenia i wydłużenia (rys. 4.2.25). Z kolei stopy MCMgAl12Zn1 po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem i poddany starzeniu oraz MCMgAl9Zn1 po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem, w których nastąpił widoczny wzrost twardości w stosunku do stanu wyjściowego i nieznaczne obniżenie wartości przewężenia i wydłużenia, wykazują przelom kruchy (rys. 4.2.26). W odlewach ze stopów MCMgAl6Zn1 i MCMgAl3Zn1 stwierdzono przelom mieszany (rys. 4.2.27).

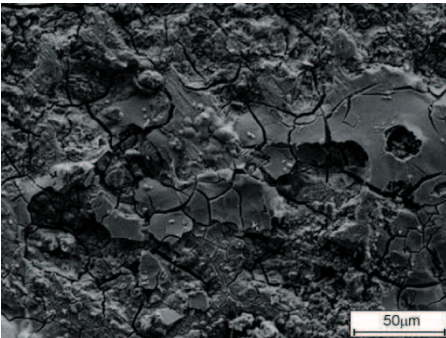
Morfologie powierzchni badanych próbek po teście korozyjnym w stanie przed i po obróbce cieplnej przedstawiają wżery i liczne pęknięcia warstwy wierzchniej materiału o nieregularnym kształcie (rys. 4.2.28-4.2.33), w największej liczbie widoczne dla przypadku po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem, rozwijające się wokół wydzielen, co powoduje nieciągłość warstwy wierzchniej i duży ubytek masy (rys. 4.2.29). Najmniejszym widocznym zniszczeniem warstwy wierzchniej charakteryzują się odlewnicze stopy magnezu  $\text{MCMgAl}_6\text{Zn}_1$  i  $\text{MCMgAl}_3\text{Zn}_1$  (rys.4.2.31-4.2.33).



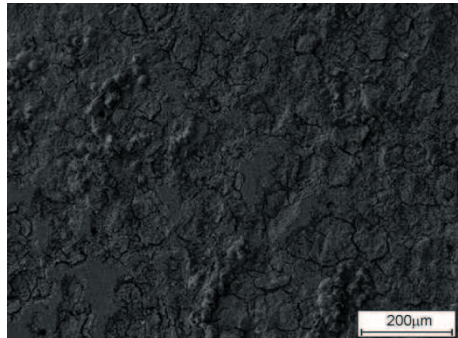
*Rysunek 4.2.28. Struktura powierzchni odlewniczego stopu magnezu  $\text{MCMgAl}_{12}\text{Zn}_1$  w stanie przesyconym po ochłodzeniu w powietrzu oraz po teście korozyjnym*



*Rysunek 4.2.29. Struktura powierzchni odlewniczego stopu magnezu  $\text{MCMgAl}_{12}\text{Zn}_1$  w stanie po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem oraz po teście korozyjnym*



*Rysunek 4.2.30. Struktura powierzchni odlewniczego stopu magnezu  $\text{MCMgAl}_9\text{Zn}_1$  w stanie odlanym oraz po teście korozyjnym*

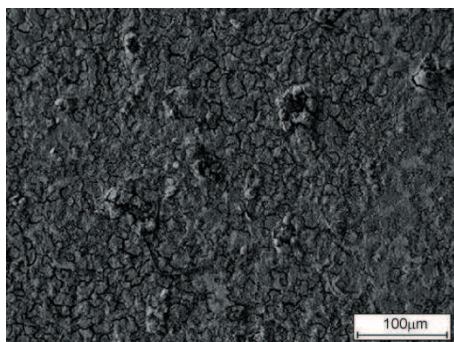


*Rysunek 4.2.31. Struktura powierzchni odlewniczego stopu magnezu  $\text{MCMgAl}_6\text{Zn}_1$  w stanie przesyconym po ochłodzeniu w wodzie oraz po teście korozyjnym*

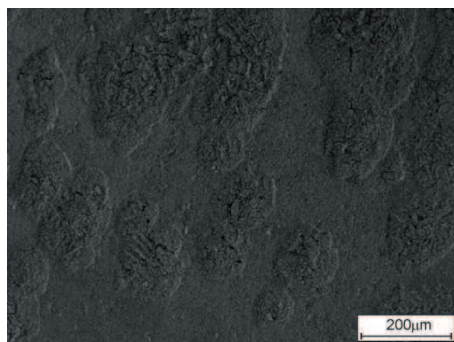


Na powierzchni próbek uwidoczniono również produkty korozji tworzące zwarte aglomeraty o charakterystycznych iglastych kształtach powstających w większości przypadków wewnątrz wżerów (rys. 4.2.28). Analiza składu chemicznego w mikroobszarach (EDS) potwierdza występowanie produktów korozyjnych na powierzchni próbek (rys. 4.2.34).

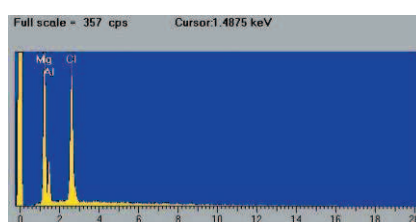
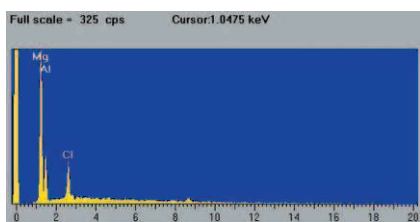
Wpływ stężenia aluminium oraz rodzaju obróbki cieplnej na twardość odlewanych stopów magnezu przedstawiono na rysunku 4.2.35. Ze wzrostem stężenia aluminium w analizowanych stopach od 3 do 12% rośnie twardość [17]. Największą twardość 75,4 HRF w stanie odlanym wykazują odlewy ze stopu MCMgAl12Zn1. Jest ona ponad dwukrotnie wyższa niż dla stopu MCMgAl3Zn1 30,6 HRF. Poddanie materiału obróbce cieplnej (przesykanie i starzenie) spowodowało wzrost twardości. Stopy MCMgAl12Zn1, MCMgAl9Zn1 i MCMgAl6Zn1 osiągnęły największą twardość po starzeniu, odpowiednio 94,6; 75,1 i 53,2 HRF oraz po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem – 85,1; 71,2 i 51,84 HRF. Po przesycaniu twardość nieznacznie spada w stosunku do stanu wyjściowego. Dla odlewów ze stopu MCMgAl3Zn1



**Rysunek 4.2.32.** *Struktura powierzchni odlewniczego stopu magnezu MCMgAl3Zn1 w stanie odlanym oraz po teście korozyjnym*



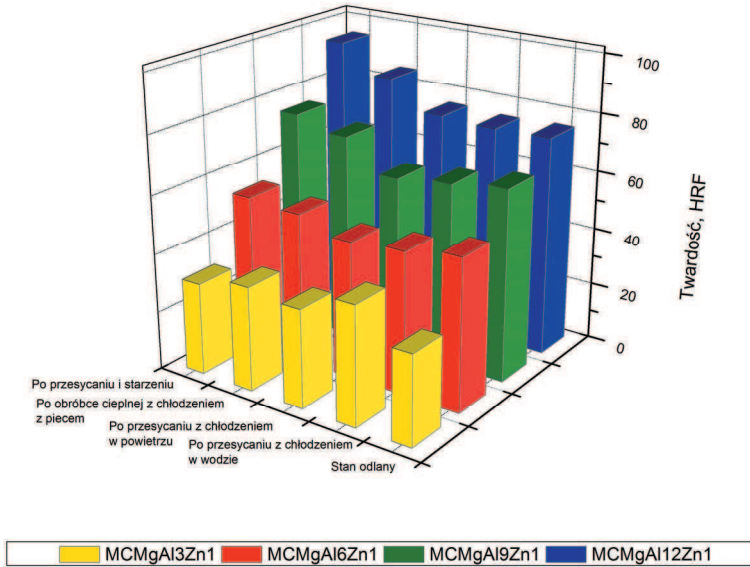
**Rysunek 4.2.33.** *Struktura powierzchni odlewniczego stopu magnezu MCMgAl3Zn1 w stanie przesyconym po ochłodzeniu w powietrzu oraz po teście korozyjnym*



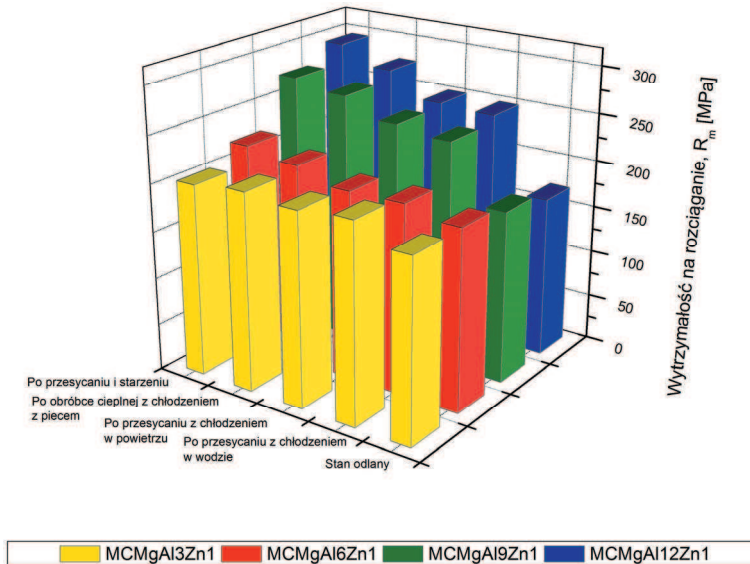
**Rysunek 4.2.34.** *Wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z obszaru produktów korozyjnych*



największą twardość wykazują próbki po przesycaniu z chłodzeniem w wodzie 40,7 HRF; dla pozostałych przypadków wyniki prób twardości są do siebie zbliżone [17].



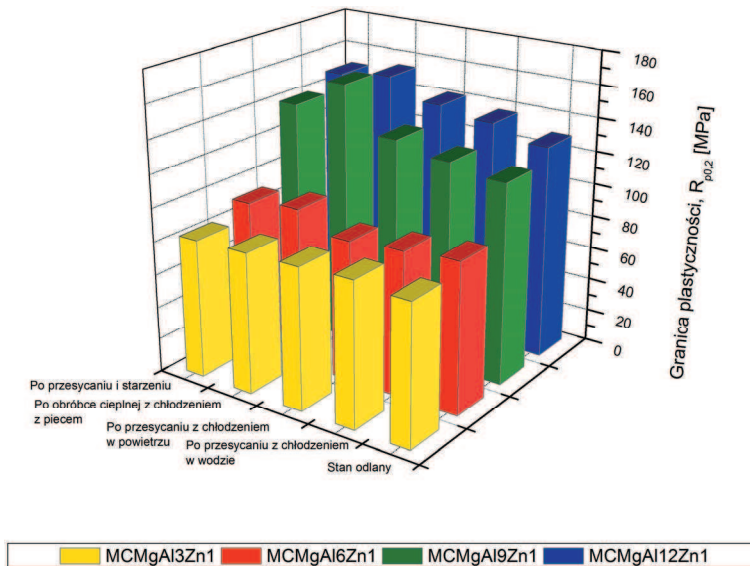
*Rysunek 4.2.35. Wyniki pomiaru twardości HRF odlewniczych stopów magnezu*



*Rysunek 4.2.36. Wyniki pomiaru wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  odlewniczych stopów magnezu*

Wpływ stężenia aluminium oraz rodzaju obróbki cieplnej na wytrzymałość na rozciąganie odlewanych stopów magnezu przedstawiono na rysunkach 4.2.36-4.2.38. Wyniki statycznej próby rozciągania umożliwiają określenie i porównanie własności wytrzymałościowych i plastycznych badanych, odlewniczych stopów magnezu w stanie odlanym i po obróbce cieplnej. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że największą wytrzymałością na rozciąganie w stanie odlanym charakteryzują się stopy  $\text{MCMgAl6Zn1}$  i  $\text{MCMgAl3Zn1}$ , odpowiednio 192,1 i 191,3 MPa, które mają również największe wydłużenie w stanie odlanym – odpowiednio 11,6 i 15,2 %. Wykazano także, że podwyższenie stężenia Al z 6 do 12% obniża wytrzymałość na rozciąganie w stanie odlanym do 170,9 MPa. Obróbka cieplna z chłodzeniem z piecem oraz przesycanie z następnym starzeniem powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie (rys. 4.2.36).

Maksymalną wytrzymałość na rozciąganie 294,8 MPa uzyskano po starzeniu dla stopu  $\text{MCMgAl12Zn1}$  [17]. Stwierdzono również znaczny (50%) wzrost wytrzymałości na rozciąganie próbek  $\text{MCMgAl9Zn1}$  po starzeniu. Najmniejszy przyrost wytrzymałości na rozciąganie po obróbce cieplnej uzyskano dla materiałów  $\text{MCMgAl6Zn1}$  i  $\text{MCMgAl3Zn1}$ , odpowiednio 30,3 i 12,4 MPa. Różnice wartości wytrzymałości na rozciąganie stopów podanych przesycaniu z chłodzeniem w wodzie i w powietrzu wynoszą maksymalnie 6 MPa.

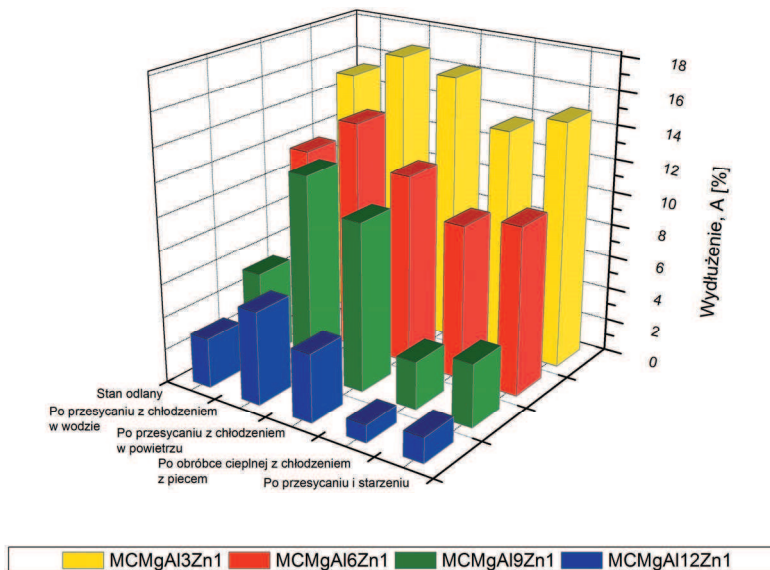


Rysunek 4.2.37. Wyniki pomiaru granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  odlewniczych stopów magnezu

Maksymalną granicę plastyczności 129,4 MPa w stanie odlanym wykazują próbki z 12% stężeniem aluminium – MCMgAl12Zn1 (rys. 4.2.37). Po zastosowaniu obróbki cieplnej największą wartość granicy plastyczności wykazują stopy MCMgAl12Zn1, MCMgAl9Zn1 i MCMgAl6Zn1 po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem, uzyskując odpowiednio wartości 153,7; 158,9 i 96,3 MPa, nieznacznie wyższe niż w przypadku materiałów starzonych, gdy wynoszą one odpowiednio 149,6; 143,8 i 92,03 MPa.

Wzrost stężenia aluminium do 12% zmniejsza wydłużenie badanych stopów do wartości ok. 3%, pięciokrotnie niższej w porównaniu do wydłużenia odlewów ze stopów MCMgAl3Zn1 (rys. 4.2.38) [17]. Przesycanie z chłodzeniem w wodzie i w powietrzu powoduje wzrost wartości wydłużenia, nawet o 100% dla stopów MCMgAl12Zn1 i MCMgAl9Zn1. Stopy po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem oraz starzone charakteryzują się nieznacznym spadkiem wydłużenia w stosunku do stanu odlanego.

W celu porównania odporności na ścieranie w warunkach symulujących warunki pracy odlewniczych stopów magnezu, wykonano badania ścierania w układzie metal-metal. Wyniki przeprowadzonej próby ścieralności wykazują, że najmniejszy średni ubytek masy w stanie odlanym, jak i w stanie po obróbce cieplnej, przy wzrastającym obciążeniu od 6 do 12 N następuje dla stopów MCMgAl12Zn1 (rys. 4.2.39). Stopy te charakteryzują się najlepszymi

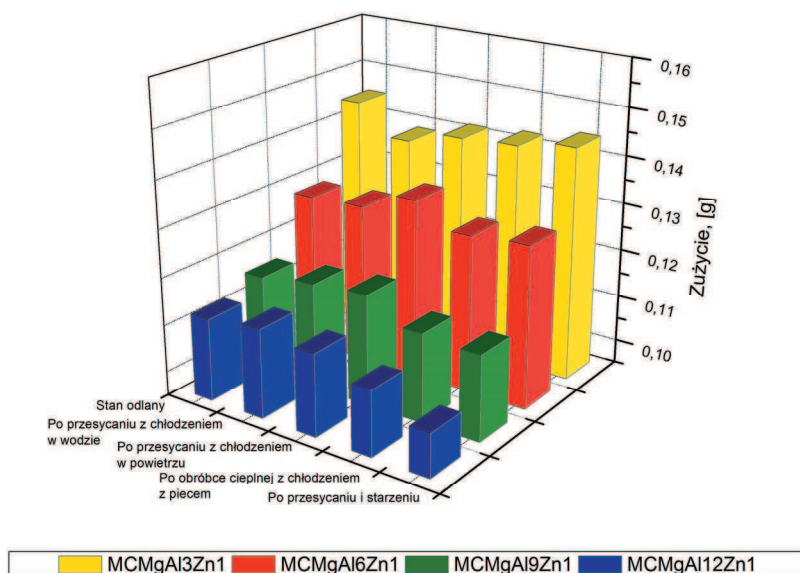


**Rysunek 4.2.38.** Wyniki pomiaru wydłużenia A odlewniczych stopów magnezu

własnościami trybologicznymi wśród przebadanych materiałów. Natomiast największy ubytek masy dla analizowanych przypadków w stanie wyjściowym i po obróbce cieplnej stwierdzono dla stopu MCMgAl3Zn1. Największa jak i najmniejsza odporność na ścieranie badanych stopów magnezu, ujawniająca się średnim ubytkiem masy, koresponduje z wynikami twardości tych materiałów. Uzyskane wyniki wykazują, że przeprowadzona obróbka cieplna badanych materiałów powoduje wzrost ich odporności na zużycie ścierne [17].

W celu ustalenia wpływu stężenia aluminium, a także wpływu obróbki cieplnej na odporność korozyjną badanych stopów Mg wykonano badania korozyjne z wykorzystaniem elektrochemicznej metody potencjodynamicznej w 3% wodnym roztworze NaCl. W ich wyniku ustalono zużycie korozyjne powierzchni badanych materiałów w zależności od udziału masowego aluminium, a także stanu przed obróbką cieplną (materiał odlany) i w stanie przesyconym, wyżarzonym oraz utwardzonym wydzieleniowo.

Na podstawie wykonanych badań potencjodynamicznych otrzymano krzywe polaryzacji (rys. 4.2.40-4.2.43) i pętle anodowe dla odlewniczych stopów magnezu w stanie odlanym i po obróbce cieplnej. Krzywe te wskazują, że badane materiały ulegają korozji wżerowej, na którą są szczególnie podatne odlewnicze stopy magnezu typu Mg-Al-Zn. Na podstawie otrzymanych krzywych polaryzacji anodowej, posługując się metodą ekstrapolacji Tafela w pobliżu

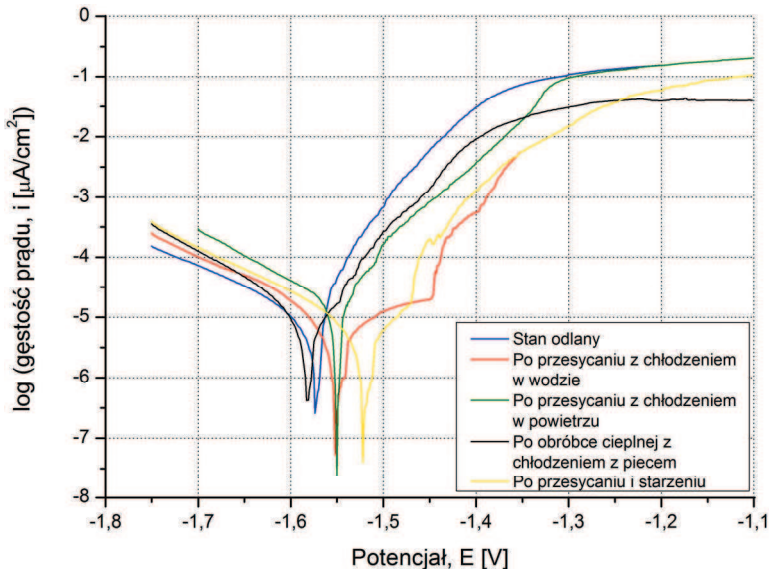


**Rysunek 4.2.39.** Wyniki pomiaru zużycia stopów magnezu - obciążenie 12 N



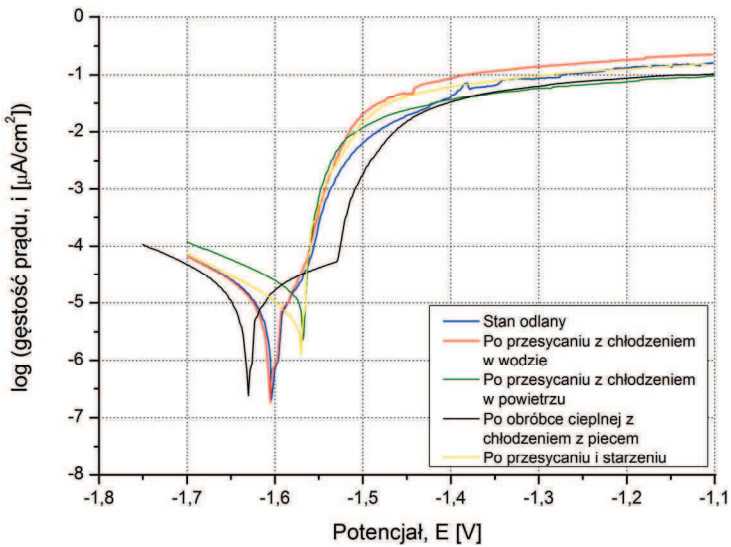
potencjału korozyjnego, wyznaczono ilościowe dane opisujące zjawisko korozji elektrochemicznej badanych stopów: wartość potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  (mV), opór polaryzacyjny  $R_p$  ( $k\Omega/cm^2$ ), gęstość prądu korozyjnego  $i_{kor}$  ( $\mu A/cm^2$ ), szybkość korozji  $Vp$  (mm/rok) oraz ubytek masy  $Vc$  ( $g/m^2$ ) (rys. 4.2.44-4.2.47). Przebieg krzywych polaryzacji anodowej, a także wartość gęstości prądu korozyjnego, świadczą o szybkości roztwarzania badanych stopów. Wyników otrzymanych w trakcie badań korozyjnych, określających zarówno badane stopy magnezu, jak i środowisko, w którym przeprowadzono badania, nie można rozpatrywać oddzielnie. Wielkości takie jak potencjał korozyjny  $E_{kor}$  lub też gęstość prądu korozyjnego  $i_{kor}$ , mogą posłużyć do porównania własności badanych materiałów zarówno w stanie odlanym, jak i po obróbce cieplnej, ponieważ wszystkie pomiary wykonano w tych samych warunkach.

Analiza krzywych polaryzacji anodowej, potencjału i oporu korozyjnego oraz szybkości korozji potwierdzają, że najlepszą odpornością korozyjną w stanie odlanym charakteryzują się próbki z 3% stężeniem aluminium – MCMgAl3Zn1, dla których potencjał korozyjny wynosi 1578,4 mV, opór korozyjny 1,29  $k\Omega/cm^2$ , a gęstość prądu w przedziale pasywnym 3,43  $\mu A/cm^2$  [17]. Podczas skanowania anodowego dla stopu MCMgAl3Zn1 gęstość prądu korozyjnego  $i_{kor}$  jest w większości przypadków mniejsza (za wyjątkiem stanu po starzeniu) w stosunku do stopów o wyższym stężeniu Al, co wskazuje na dobrą odporność korozyjną tego materiału.

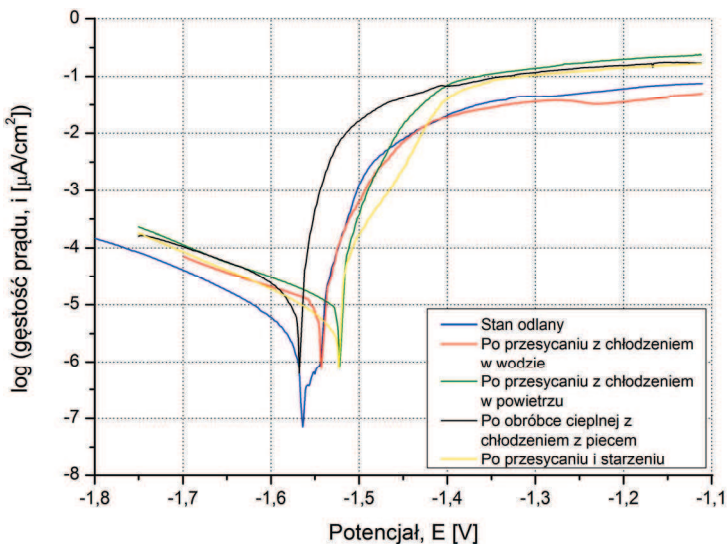


Rysunek 4.2.40. Wykres polaryzacji anodowej odlewniczego stopu magnezu MCMgAl3Zn1

Nieznacznym obniżeniem wartości parametrów opisujących korozję w odniesieniu do próbek z  $\text{MCMgAl3Zn1}$  charakteryzują się również stopy  $\text{MCMgAl6Zn1}$ . Natomiast wyraźne pogorszenie odporności korozyjnej, kiedy opór polaryzacyjny maleje, przy jednoczesnym wzroście gęstości prądu, stwierdzono w przypadku stopów  $\text{MCMgAl12Zn1}$ ,  $\text{MCMgAl9Zn1}$  (rys. 4.2.44-4.2.46) [17].

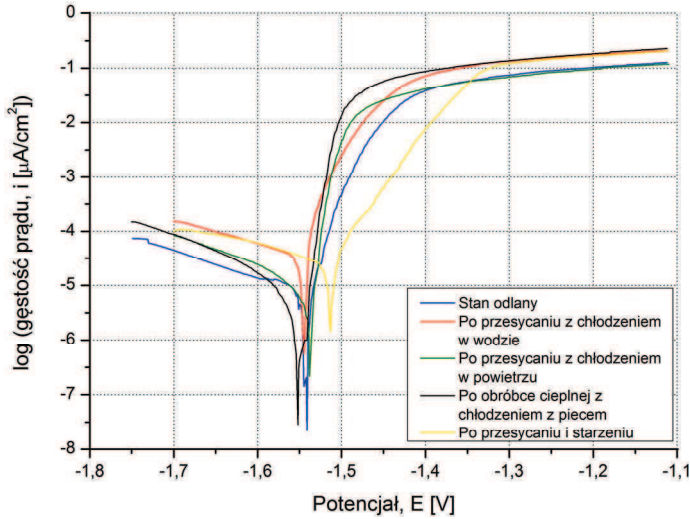


**Rysunek 4.2.41.** Wykres polaryzacji anodowej odlewniczego stopu magnezu  $\text{MCMgAl6Zn1}$

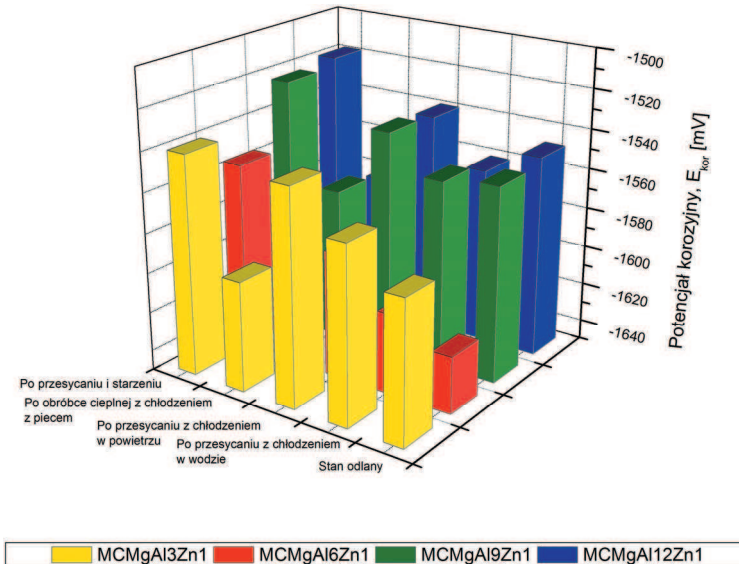


**Rysunek 4.2.42.** Wykres polaryzacji anodowej odlewniczego stopu magnezu  $\text{MCMgAl9Zn1}$

Identyczne badania odporności korozyjnej odlewniczych stopów magnezu wykonano po obróbce cieplnej. Najmniejszą gęstość prądu korozji  $i_{kor}$ , a więc najmniejsze roztrawianie anodowe odlewniczych stopów magnezu o zróżnicowanym stężeniu aluminium i związaną z tym najlepszą odporność korozyjną po obróbce cieplnej wykazują stopy MCMgAl3Zn1.

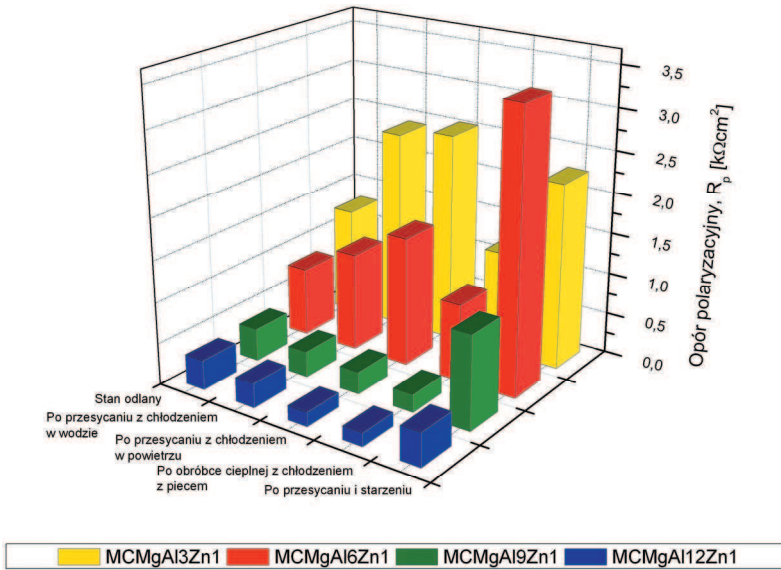


Rysunek 4.2.43. Wykres polaryzacji anodowej odlewniczego stopu magnezu MCMgAl12Zn1

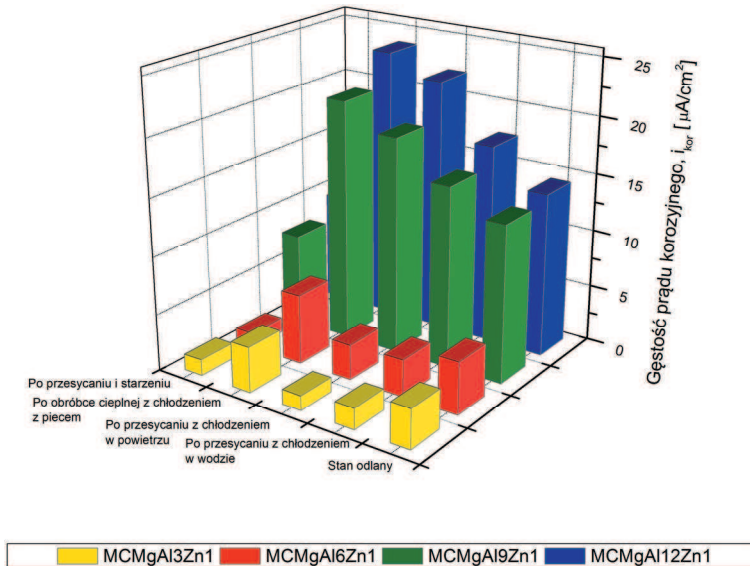


Rysunek 4.2.44. Wyniki pomiaru potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  odlewniczych stopów magnezu

Natomiast najgorszą odporność na oddziaływanie czynnika agresywnego, co jest związane z postępowaniem uszkodzenia zarówno w głąb jak i na powierzchni materiału, wykazuje stop MCMgAl12Zn1 (rys. 4.2.44-4.2.46) [17]. Jest to jednoznaczne z przyspieszeniem korozji

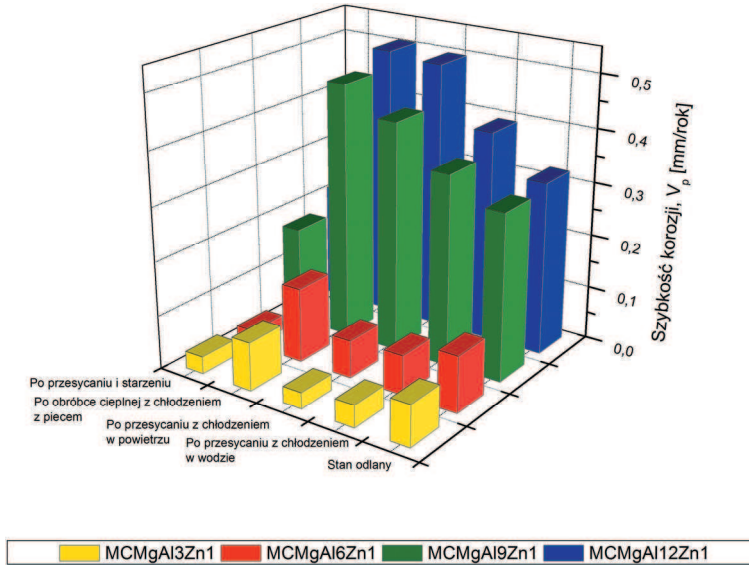


Rysunek 4.2.45. Wyniki pomiaru oporu polaryzacyjnego  $R_p$  odlewniczych stopów magnezu



Rysunek 4.2.46. Wyniki pomiaru gęstości prądu korozyjnego  $i_{kor}$  odlewniczych stopów magnezu

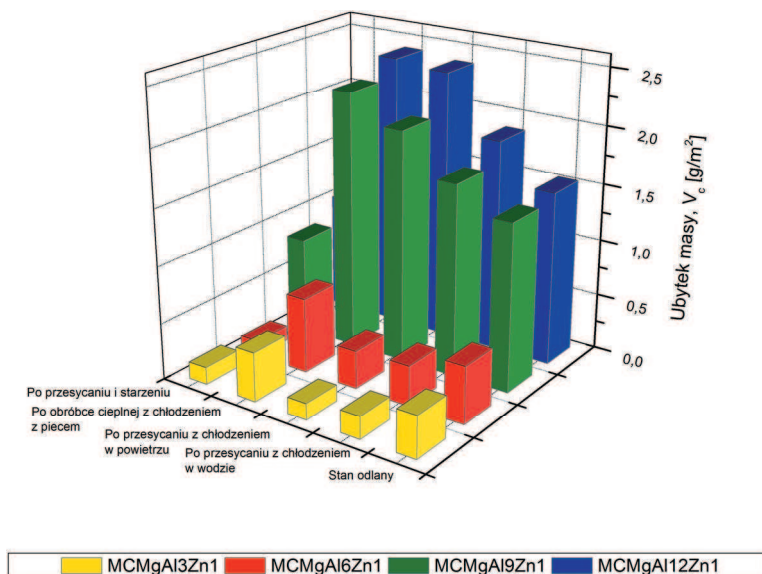




**Rysunek 4.2.47.** Wyniki pomiaru szybkości korozyjnej  $V_p$  odlewniczych stopów magnezu

powierzchni w roztworze korozyjnym, co wykazano na podstawie wartości obliczonej szybkości korozji  $V_p$  oraz ubytku masy  $V_c$  badanych próbek (rys. 4.2.47, 4.2.48). Analiza wyników otrzymanych dla stopów z 12, 9 i 6% stężeniem aluminium potwierdziła analogie wzrostu odporności korozyjnej materiałów po utwardzaniu wydzieleniowym w stosunku do stopów odlanych, jak również poddanych przesycaniu. Najgorszymi parametrami opisującymi zjawisko korozji wżerowej we wszystkich analizowanych przypadkach charakteryzują się próbki po obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem (rys. 4.2.44-4.2.48) [17].

Wartość potencjału przebicia  $E_n$ , przy której na powierzchni badanych próbek zaczynają powstawać wżery i potencjału repasywacji  $E_{cp}$ , poniżej której na powierzchni próbek nie istnieją już aktywne wżery, wyznaczono z przebiegu krzywych potencjodynamicznych. W wyniku porównania szerokości pętli korozyjnych badanych stopów (parametrów  $E_n$  i  $E_{cp}$  w przedziale, w którym nie tworzą się nowe wżery, natomiast w już istniejących mogą nadal zachodzić procesy korozyjne), a także kąta nachylenia i wysokości tych pętli można wnioskować, że najgorszymi parametrami (potencjał przebicia i repasywacji) charakteryzują się materiały poddane obróbce cieplnej z chłodzeniem z piecem, natomiast najlepsze wyniki uzyskują materiały po utwardzaniu wydzieleniowym. Wykresy pętli korozyjnych wykazują także, że w odlewniczych stopach magnezu MCMgAl3Zn1 czynnik korozyjny potrzebuje



**Rysunek 4.2.48.** Wyniki pomiaru ubytku masy  $V_c$  odlewniczych stopów magnezu

dłuższego czasu do przebicia warstewki pasywnej i wniknięcia w głąb materiału, natomiast powyżej wartości potencjału przebicia, gdzie zaczynają tworzyć się wżery, stop ulega szybszemu roztrwarzaniu w roztworze NaCl [17].