

# Slitiny hořčíku odolávající vysokým teplotám

Marek Česal

Vedoucí práce: Ing. Barbora Stunová

## **Abstrakt**

*Největší slabinou hořčíkových slitin je jejich odolnost vůči vysokým teplotám a korozi. Tato práce se zabývá vývojem slitiny, která neztrácí své mechanické vlastnosti ani za zvýšených teplot a přitom si zachovává dobré korozivzdorné vlastnosti. Jde o vysoce perspektivní slitinu použitelnou především v automobilovém a leteckém průmyslu pro bloky motoru.*

## **Klíčová slova**

*Hořčík, creep, odolnost vůči creepu, koroze, zvýšená teplota.*

## **1. Úvod do problematiky hořčíkových slitin**

Hořčík, chemická značka Mg (Magnesium) je lehký, středně tvrdý stříbrolesklý kov, druhý nejlehčí z kovů alkalických zemin. Využívá se při výrobě lehkých a pevných slitin, jako redukční činidlo v organické syntéze a při pyrotechnických aplikacích. Hořčík je těžší než voda, vede hůře elektrický proud a teplo. Hořčík lze díky jeho dobré tažnosti snadno válcovat na plechy a dráty. Hořčík není tolik reaktivní jako další kovy alkalických zemin, a proto se neuchovává pod petrolejem nebo naftou, ale stačí nádoby se suchým vzduchem. Hořčík se velmi dobře slévá s jinými kovy, ale jen málo z těchto slitin má praktické využití, protože se většina snadno oxiduje. Hořčík reaguje za normální teploty pomalu s kyslíkem a s vodou. Na suchém vzduchu se postupně pokryje vrstvou oxidu, která jej chrání před další oxidací, a lze jej takto uchovávat i poměrně dlouhou dobu.

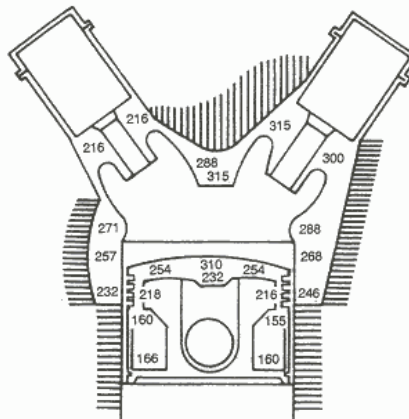
Zde končí citace z encyklopedie. Zkusme se na hořčík a jeho vlastnosti podívat podrobněji a uveďme informace na pravou míru. První, kdo si uvědomil obrovský potenciál hořčíkových slitin a použil je v konstrukci, byl Ferdinand Porsche v roce 1936, kdy navrhoval pozdější VW Beetle. Fakt, že hustota hořčíku je  $1,738\text{g/cm}^3$  z něj dělá na první pohled výborný konstrukční materiál. Další pozitiva jako nízká teplota tavení, relativně dobré mechanické vlastnosti, obrovská zásoba kovu v zemské kůře a další jsou ovšem při praktickém využití zastíněna několika problémy. Tvzení uvedené ve wikipedii, že se hořčík pokryje vrstvou oxidů, která jej chrání před další oxidací je bohužel pevně svázáno s podmínkou suchého vzduchu. V prostředí již běžné vzdušné vlhkosti je největším problémem pro využití hořčíku v aplikacích, kde se dnes uplatňuje hliník, jeho nízká korozní odolnost a také velmi zhoršené mechanické vlastnosti za zvýšených teplot.

Jednou z těchto aplikací by jednoznačně byly bloky motorů, kde je dnes hliník běžným materiálem. Motory ze slitin hořčíku jsou dalším krokem ve snaze o lehčí a tím úspornější spalovací motory. Hliníkové slitiny, které se mohou vyrovnat s vysokými teplotami a vysokým mechanickým namáháním ve spalovacích motorech byly vyvinuty před téměř 50 lety. Za několik desetiletí postupně nahradily litiny, a umožnily výrobu bloků motorů, které váží asi o 66% méně než litinové bloky. Rozšíření hliníkových slitin do výroby motorů byl zásadní průlom, ale použití hořčíkových slitin umožní další snižování hmotnosti, vytvářet bloky motorů, které jsou zhruba o 75% lehčí než ty, které jsou z litiny. Mimoto má hořčík vyšší odolnost proti nárazům a výrazně lépe tlumí vibrace. Nahradit slitiny hliníku hořčíkem ovšem vyžaduje vyvinout velmi speciální slitinu, která odstraní typické problémy a nedostatky hořčíku. Tento cíl bude tato práce sledovat.

## 1.1. Požadavky na slitiny pro bloky motorů

Na blok motoru jsou kladeny požadavky jak na pevnost, tak na teplotní odolnost. Jejich kombinací tím pádem na pevnost za zvýšené teploty (creep strength). Dalším nezanedbatelným požadavkem je odolnost proti korozi a to jak vnitřní tak vnější. Vnější koroze je působení vlivu prostředí na vnější plášť bloku motoru, proti tomu vnitřní korozi je myšlen účinek výfukových plynů a především chladicí kapaliny.

Co se teplot týče, uvažujeme čistě blok motoru, kde se dá jako limitní považovat teplota v okolí hlavy vložky válce. Zřídka přesahuje 300°C a to i u velmi výkonných motorů, za standard se dá považovat cca 250°C. Cílová slitina tedy při teplotě 250°C stále musí vykazovat rozumné pevnostní vlastnosti. Rozložení teplotního pole v hlavě válce vzduchem chlazeného motoru je patrné na obrázku 1. Jde o letecký motor, pro které by případné využití hořčíku mělo nejvýraznější dopad.



*Obr. 1. Teplotní pole v hlavě válce vzduchem chlazeného motoru*

## 2. Korozní vlastnosti

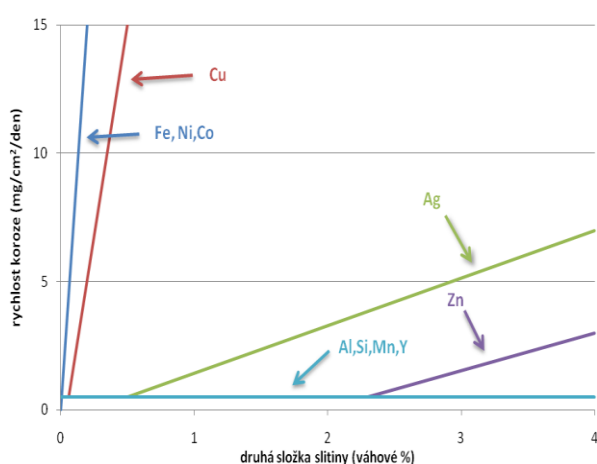
Přestože to není zřejmé na první pohled, jdou korozní vlastnosti ruku v ruce s odolností slitiny vůči vysokým teplotám, jelikož ani bez jedné vlastnosti se slitina vhodná pro blok motoru neobejde. Korozní odolnost nových slitin pro aplikace ve výrobě motorů má tedy zásadní význam, a přestože korozní chování hořčikovými slitin bylo již rozsáhle studováno, specifika koroze u motorových bloků nebyla systematicky řešena. Jsou dva možné pohledy na korozi bloku motoru, koroze vnitřní a koroze vnější. Vnější korozní chování znamená reakci slitiny na obecné vnější prostředí a zahrnuje vliv působení vlhkosti, soli, prachu a galvanický korozní účinek při styku s jinými kovovými materiály. Vnitřní koroze se pak popisuje výhradně jako chování slitiny při působení chladicí kapaliny v chladicím okruhu motoru.

### 2.1. Teorie koroze hořčíku<sup>1</sup>

Hořčík je primárně ohrožen takzvanou galvanickou korozi, která vychází z jeho elektrochemického potenciálu -2,37V. Díky velkému rozdílu potenciálu vůči kyslíku i vodě je vůči těmto velmi reaktivní a vytváří s nimi hydroxidickou vrstvu. Hořčík se v atmosféře tedy snadno povlakuje tenkou (cca 1 $\mu$ m) vrstvou Mg(OH)<sub>2</sub> a hydratovaných oxidů legur a to až do doby než na povrchu dosáhne pH=8.5, kdy se tato vrstva stane stabilní. Zatímco u hliníku je vytvoření pasivní oxidické vrstvy na povrchu záchranou před korozi, u hořčíku toto bohužel nefunguje. Podstata problému tkví v nekonzistentnosti povrchové vrstvy. Na povrchu kovu se vytváří ve skutečnosti trojitá pasivační vrstva – spodní, hydratovaná vrstva, tenká, ale hustá prostřední vrstva a silně porézní povrchová vrstva. Díky hexagonální mřížce hořčíku, která se neshoduje s geometrickým uspořádáním hydroxidu hořečnatého, vzniká v povrchové vrstvě

silné pnutí, díky kterému pasivační vrstva (především prostřední) praská. Neefektivnost pasivní vrstvy hořčíku vyjadřuje objektivně koeficient označovaný jako Pilling-Bedworth. Jde o stupeň pokrytí získaný z poměru hustot pasivní vrstvy a základního materiálu. Pro hořčík je tento koeficient 0,81 což znamená nekonzistentnost povrchu pasivní vrstvy. Naproti tomu u hliníku, kde tato pasivační ochrana funguje výborně má tento koeficient hodnotu 1,38. Za zlomovou je zjevně považována hodnota 1.

Zajímavým faktem je, že většina legur nevykazuje žádné změny korozivzdornosti výsledné slitiny do nějakého % obsahu. viz obrázek 2. Jmenovitě pro železo, které je jinak asi nejrizikovější legurou se udává 0,005 hm% ale např. pro stříbro to je 0,5hm%. Při zkoumání vzorků hořčíkových slitin obsahujících více železa vystavených po delší dobu korozním testům ASTM B 177 salt spray test se ukázalo, že na rozhraní železa a hořčíku dochází k tvorbě  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$ , které se následně vydrolují a v těchto místech vznikají primární únavové trhliny.



**Obr. 2** - vliv legujících prvků na korozi Mg slitin

**tabulka 1** - Standardní elektrochemický potenciál

Reaktant	$E^0$ (V)
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1.80
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.04
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.25
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.41
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37

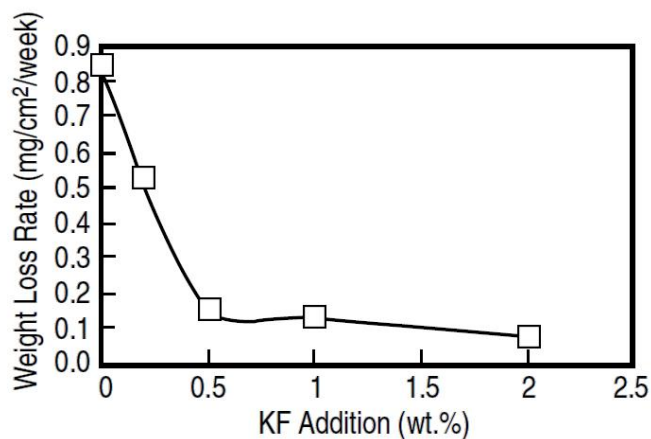
## 2.2. Vnější koroze<sup>3</sup>

Vnější podmínky, s nimiž se setkává motor během své životnosti, jsou velmi různorodé a úroveň expozice, a interakce mezi těmito korozivními prostředími nelze snadno předvídat. Mezi tyto podmínky vnějšího prostředí je nutné zahrnout i nepravidelné teplotní cykly spojené s běžným provozem motoru. Za provozu je díky teplotě motoru jeho povrch povětšinou suchý a tím pádem nečistoty bez vhodného elektrolytu nijak výrazně nepůsobí. Nicméně když se motor ochladí, dojde ke kondenzaci vlhkosti z ovzduší, a ta se poté usazuje na povrchu motoru buď jako celistvá vodní vrstva nebo se koncentruje jako kapičky a proniká do všech povrchových rýh nebo dutin. V obou případech tímto dojde ke vzniku elektrolytu a ke korozi může a bude docházet v těch oblastech, které byly dříve vystaveny solím nebo jiným nečistotám. Tato koroze se označuje jako volná koroze. Přítomnost vhodného elektrolytu může také způsobit galvanické reakce na kontaktních místech s jinými kovovými materiály, jako například při kontaktu s hlavou šroubu a s podložkami.

## 2.3. Vnitřní koroze<sup>3</sup>

Vnitřní korozní prostředí pro blok motoru je relativně jednoduché ve srovnání s vnějším prostředím: tři hlavní proměnné jsou složení chladicí kapaliny, teplota a průtokové podmínky (statické a dynamické). Nicméně, v chladicím systému se objevuje jak koroze volná, tak galvanická. Chladicí kapalina se totiž může chovat jako elektrolyt spojující různé kovy do korozního galvanického obvodu. Základní složkou jakékoliv chladicí kapaliny je

etylenglykol. Bylo zjištěno, že ačkoli etylenglykol je inertní k hořčíku, voda přítomná v roztoku etylenglykolu může způsobovat na hořčíku korozi. Běžně prodávané chladicí kapaliny jsou směsí etylenglykolu ve vodě v kombinaci s různými inhibitory a pasivačními agenty. Tyto přísady jsou specifické pro materiál používaný na blok motoru, a proto chladicí kapaliny vyvinuté pro motory z hliníku a litiny nemusí být vhodné pro hořčík. Standardizovaný test ASTM D1384 popisuje standardní zkušební metody navržené tak, aby simulovaly agresivní prostředí v chladicím okruhu motoru, kombinující účinky volné a galvanické koroze. Může být použit k porovnání účinků různých složení chladicích kapalin, přičemž bere v úvahu různé kovy obsažené v chladicím okruhu a provozní teploty vyskytující se zde. V současné době však neexistují žádná doporučená kritéria pro přijatelnou korozní rychlost u hořčíkových slitin v chladicím okruhu. Podle ASTM D4340 by měly být hliníkové slitiny s rychlostí úbytku hmotnosti větší než  $1 \text{ mg/cm}^2/\text{týden}$  zamítnuty. Uvažujeme-li stejný objem korozních ztrát pro přijetí slitiny hořčíku, pak by měl být přijatelný práh  $0,67 \text{ mg/cm}^2/\text{týden}$ . Dvě různé komerčně dostupné chladicí směsi motoru (nejsou uzpůsobeny pro hořčíkové slitiny) byly zhodnoceny podle ASTM D1384: 33 Mobil Plus MBL (již namíchaná, k přímému použití, směs 33% etylen glykolu s inhibitory) a Toyota Long Life Coolant, LLC-T (originální Toyota výrobek, 934 ml / L etylenglykolu a 10 mg / kg denatoniumbenzoan, 1:1 ředěno speciálně čištěnou destilovanou vodou). Z provedených experimentů vidíme, že zatímco LLC-T je lepší než MBL jako chladicí kapalina AM-SC1, korozní úbytky byly vyšší, než je přijatelný práh získaný z ASTM D4340. Jak se ukázalo, přidáním fluoridů do kapaliny lze účinně bránit korozi čistého hořčíku ve vodném roztoku etylenglykolu. Lze tedy očekávat, že přidáním fluoridů do komerčních chladicích kapalin může snížit riziko korozního napadení hořčíkových slitin použitých na blok motoru. Pro ověření tohoto tvrzení byl přidán fluorid draselný (KF) v různých koncentracích k chladicí kapalině LLC-T. Významného snížení koroze bylo dosaženo již přidáním 0,2 hm.%, a od 0,5 hm.% se koroze stabilizovala na úrovni pod  $0,15 \text{ mg/cm}^2/\text{týden}$ , která je výrazně nižší než předpokládaná horní hranice  $0,67 \text{ mg/cm}^2/\text{týden}$ . Dramatický účinek přidání KF na vnitřní korozi AM-SC1 s kapalinou LLC-T je vidět na obrázku 3.



*Obr. 3 – vliv přídavku KF na rychlost koroze*

### 3. Odolnost vůči creepu<sup>4</sup>

Jak již bylo uvedeno, použití slitin hořčíku na blok motoru je řešení přinášející různé komplikace. Nejvýraznější jsou jejich špatné mechanické vlastnosti za vyšších teplot. Slitiny, které jsou ekonomicky nejpřitažlivější, jsou založeny na Mg-Al systémech. Nicméně v minulosti bylo jejich použití omezeno na motory, v nichž teplota nepřesahuje  $150^\circ\text{C}$ , jelikož nemají požadovanou mikrostrukturní stabilitu (a tím i odolnost proti tečení), která je bohužel při použití v motoru velmi důležitá. V posledních letech vývoj v této oblasti přinesl zavedení

nových Mg-Al-Sr (AJ série) a Mg-Al-Rare Earth (AE řady) slitin, obě skupiny se spoléhají na vysokotlaké lití (HPDC) jako cestu k dosažení lepších vlastností při zvýšených teplotách. Optimální vlastnosti slitiny jsou vždy rovnováhou mezi materiálovými vlastnostmi, designem součásti a technologií lití použité k výrobě součásti. Všechny tyto faktory je třeba brát v úvahu při navrhování nové slitiny. Určení vhodného složení, spolu s vhodnou mikrostrukturální strukturou, jsou klíčovými prvky, které přispívají k rozvoji slitiny odolné vůči tečení. Optimalizace mikrostruktury vyžaduje posouzení velikosti zrna, uložených látek na hranicích zrn a mikroskopických vlastností uvnitř jednotlivých zrn. Příspěvky každé z těchto funkcí na celkové mechanické vlastnosti slitiny nelze posuzovat izolovaně, protože je často nutné přistoupit ke kompromisu, aby bylo možné dosažení požadované kombinace vlastností pro finální aplikaci. Kromě toho je celé řešení prostoupeno omezením nákladů, které je třeba zvážit v každé fázi na cestě od návrhu až po výrobu, jelikož průmyslová výroba pohonných jednotek je obzvláště citlivá na tuto otázku.

Aby nová slitina mohla být zavedena do výroby a byla konkurenceschopná, musí splňovat následující body:

(i) konkurovat náklady současně používaným alternativám, (ii) odolnost proti korozi musí být srovnatelná nebo vyšší než u slitin hliníku a (iii) slitina musí být schopna dosáhnout cílové vlastnosti jako v tlakově litém stavu (HPDC), pokud možno bez dalšího tepelného zpracování. Každý z těchto požadavků je dostatečně náročné dosáhnout jednotlivě, o to více v kombinaci. V tomto směru již bylo dosaženo pokroku, jak o tom svědčí BMW s Mg / Al kompozitní skříní pro inline šestiválcové motory R6, které používají vložky z Al slitiny a Mg slitinu AJ62 pro vnější plášť. Odolnost Mg slitiny proti tečení byla obětována za účelem dosažení požadované úrovně slévateľnosti nezbytné pro technologie HPDC. Tepelně zatěžovaná zóna pak musí být z hliníku. Pokud ale chceme dosáhnout jednoduché a levné výroby motorů vysokého výkonu, používání těchto kompozitních materiálů s hliníkovou slitinou nebude možné. Technologie výroby těchto odlitků je velmi složitá a nákladná i ve velkých sériích. Za těchto okolností může být nezbytné lépe vyvážit slitinu a obětovat určitý stupeň slévateľnosti k získání lepších pevnostních vlastností, nebo uvažovat o alternativních technologiích k HPDC, jako třeba lití do písku nebo pevných forem.

Slitiny hořčíku legované kovy vzácných zemin a neobsahující hliník, jsou již po nějakou dobu uznávány jako jedny z nejlépe odolných tečení. Slitiny typu Mg-Y-RE (WE série) vykazují vynikající vlastnosti až do 250°C a Mg-Sc a Mg-Gd systémy mají v tomto ohledu také významný potenciál. Tyto slitiny sice mají potřebné vlastnosti, avšak také musí být ekonomicky životaschopné pro aplikace v průmyslu, což za současné situace na trhu není reálné. Slitina hořčíku vyvinutá firmou Elektron, MEZ, je o něco levnější, než slitiny uvedené výše, je založena na nižších obsazích kovů vzácných zemin (dále jen RE = Rare Earths) s redukováným obsahem drahých sekundárních prvků. Tato slitina je však opět především vhodná pro vysokotlaké lití, a cílem je nalézt slitinu pro gravitační / nízkotlaké lití součástí motorů ze slitin hořčíku. S ohledem na všechny výše uvedené problémy vznikla slitina AM-SC1, která je po tepelné úpravě T6 schopna odolávat napětím a teplotním poměrům v prostředí motoru. Slitina je založena na systému Mg-RE a obsahuje přísady Zr za účelem zjemnění zrna. Optimální úroveň mechanických vlastností za zvýšené teploty je dosaženo až pomocí tepelného ošetření T6. AM-SC1 byla úspěšně vyzkoušena v aplikaci jako skříň pro lehký, vysoko výkonný, přeplňovaný vznětový motor vytvořený ve spolupráci mezi AVL List, VAW (nyní Hydro Aluminium), Magnesium Elektron, CAST CRC a AMC (nyní AMT). V rámci tohoto výzkumného programu výsledný zkušební motor prošel 65.000 km testováním v provozu a výkon motoru jako celku, včetně skříně, potvrdil všechny předpoklady. AM-SC1 je rovněž použita jako materiál bloku motoru pro projekt USCAR MPCC V6 petrol motor.

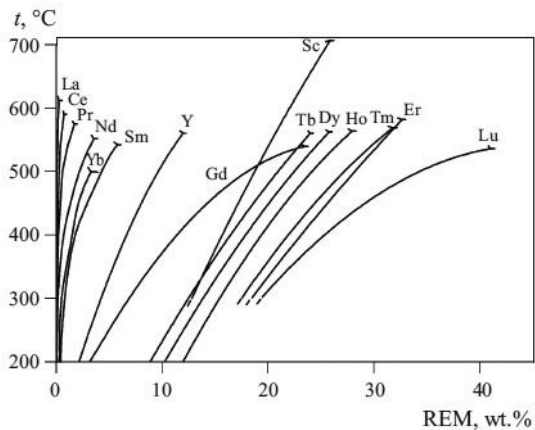
### 3.1. Vliv RE na creepovou odolnost<sup>5</sup>

Hořčikové slitiny s legurami kovů vzácných zemin (RE) jsou známy a používány jako lehké konstrukční materiály po dlouhé roky. První seriózní výzkumy v tomto směru se datují na začátek 70. let minulého století. Legování hořčikových slitin těmito prvky dává slitinám lepší pevnostní charakteristiky při pokojové teplotě i za zvýšené teploty. Ve skutečnosti je používání RE jako legujících prvků spojené převážně s jediným negativním faktorem. A tím je jejich vysoká cena, která omezuje rozsah použití slitin typu Mg - RE. Specifické účinky jednotlivých prvků skupiny RE na vlastnosti hořčíku a na náklady na slitinu se dosti liší. Tyto dva faktory určují volbu konkrétního RE pro hořčikové slitiny, která je vyrobena s cílem zajistit rozumný kompromis mezi vysokou pevností a vysokými náklady na legující prvky. Typicky z toho vyplývá použití ceru, neodymu, a yttria. S cílem optimalizovat náklady jsou tyto RE do slitiny přidávány ve formě směsi s dalšími kovy vzácných zemin, které jsou ale v mnohem menším množství. Například cer je prvek běžně používaný jako mishmetal s ostatními RE v podskupině ceru (lanthan, praseodym, neodym) s převahou ceru, neodym je doprovázen značným množstvím praseodymu a yttrium s určitou částí RE z podskupiny yttria (gadolinium, terbium, dysprosium, atd.). Tato praxe je dána nutností snižování nákladů na kov snížením pracnosti oddělení přídavných látek spíše než snahou zlepšit jeho vlastnosti.

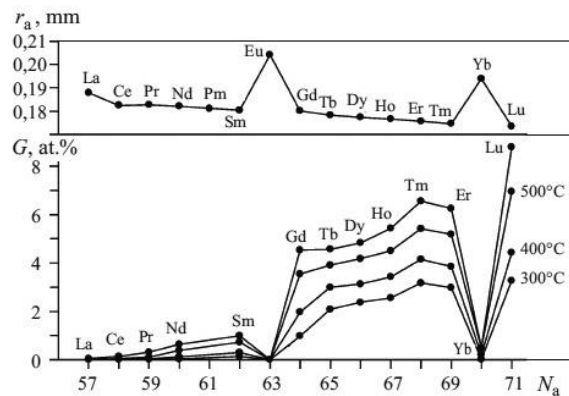
Fyzikálně-chemický rozbor binárních slitin hořčíku s přídavkem některých RE ukázal, že jejich mechanické vlastnosti závisí na rozpustnosti těchto kovů v tuhém hořčíku, která klesá s poklesem teploty. Čím vyšší je rozpustnost prvků, tím lepší jsou vlastnosti, které lze získat jak při pokojové teplotě, tak při vyšších teplotách. Nicméně, toto pravidlo platí jen do určitého limitu rozpustnosti RE (asi 4,5 at.%). Když je rozpustnost RE v tuhém hořčíku vyšší (Ho, Er, Tm, Lu), pevnostní charakteristiky slitin zaznamenávají pokles. Rozpustnost různých RE v tuhém hořčíku se liší v širokém rozmezí (obr. 4) a tím je částečně způsoben rozdíl vlivu RE na pevnostní charakteristiky hořčíku. Byla prokázána určitá závislost rozpustnosti RE v tuhém hořčíku na atomové velikosti kovů vzácných zemin (obr. 5). Toto zjištění koreluje se změnou atomových poloměrů RE, která roste s růstem atomového čísla a blíží se k poloměru atomů hořčíku. Jak je patrné z obr. 4 a 5, RE z podskupiny yttria (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, a Lu) mají podstatně vyšší rozpustnost v tuhém hořčíku než RE z podskupiny ceru (La, Ce, Pr, Md, Sm).

Skutečnost, že rozpustnost RE klesá s poklesem teploty, nám umožňuje očekávat možnost vzniku přesyceného tuhého roztoku a jeho rozpad při stárnutí. Tento proces je velmi důležitý z hlediska vlivu RE na mechanické vlastnosti hořčikových slitin a určuje zvláštní charakteristiky slitin s prvky jednotlivých podskupin. Hlavní rysy rozpadu tuhých roztoků binárních slitin s RE jednotlivých podskupin jsou uvedeny na obr. 6, který zobrazuje změnu tvrdosti při procesu stárnutí. Tyto slitiny obsahují množství RE ve výši přibližně odpovídající maximální rozpustnosti v tuhém hořčíku pro jednotlivé systémy, čímž nám umožňuje porovnat účinky precipitačního vytvrzování v těchto slitinách. Jak je patrné z obr. 6, tvrdost slitin Mg - RE se výrazně zvyšuje po stárnutí, ale míra tohoto efektu se liší pro různé legující prvky. Ve slitinách obsahujících prvky podskupiny ceru (obr. 6b) vytvrzování začíná po velmi krátkém stárnutí bez latentního úseku. S rostoucím atomovým číslem jednotlivých RE podskupiny ceru se zvyšuje vliv vytvrzování stárnutí. U slitin obsahujících kovy z podskupiny yttria (obr. 6a) tvrdost zvyšují nejvíce první prvky podskupiny, tj. Gd a Tb. V těchto slitinách naopak s růstem atomového čísla RE (Dy, Ho, Er, Tm) a zvyšováním jejich rozpustnosti v tuhém hořčíku dochází k postupnému oslabování vytvrzovacího efektu stárnutím. Slitiny s přísadami kovů z podskupiny yttria vykazují zjevné latentní období, během něhož tvrdost zůstává prakticky beze změny. Absolutní hodnoty tvrdosti slitin s kovy podskupiny yttria jsou vyšší než u slitin s kovy podskupiny ceru. Nicméně tato vysoká tvrdost slitin s obsahem kovů

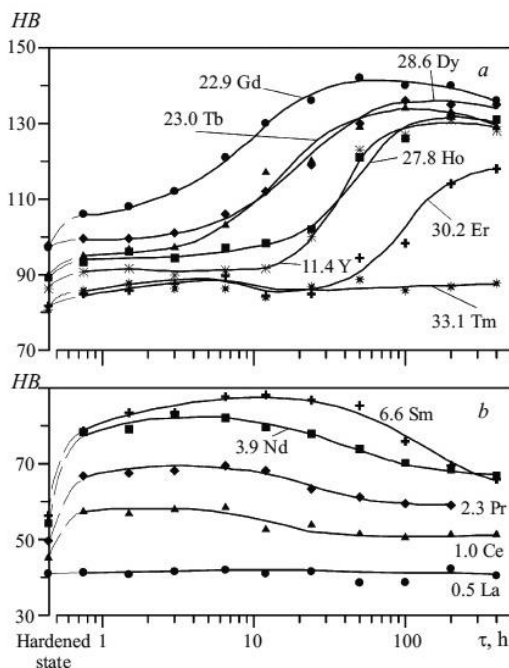
podskupiny yttria je dosažena po mnohem delším stárnutí, než ve slitinách s obsahem kovů z podskupiny ceru.



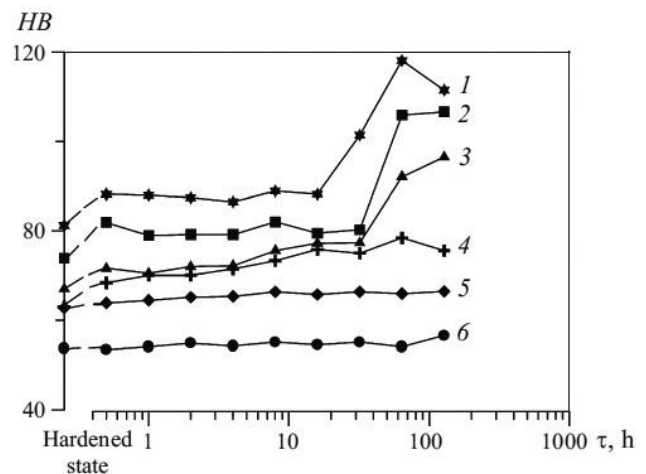
**Obr. 4** – Rozpuštěnost RE v tuhém Mg při různých teplotách



**Obr. 5** – poloměr atomů ( $r_a$ ) a rozpustnost RE v tuhém Mg ( $G$ ) v závislosti na atomovém čísle ( $N_a$ )



**Obr. 6** – Změny tvrdosti Mg slitin během procesu stárnutí při 200°C a) RE kovy podskupiny yttria b) podskupiny ceru. Obsah RE v hm. %.



**Obr. 7** – Změny tvrdosti v průběhu stárnutí při 200°C pro slitiny podskupin Mg-Y a Mg-Y-Ce

- 1) Mg-7.1% Y-0.98%Ce; 2) Mg-7.6%Y
- 3) Mg-4.6%Y-0.95%Ce 4)Mg-3.4%Y-0,9%Ce 5)Mg-5.1%Y
- 6) Mg-3.9%Y

V posledních letech byl trend legovat hořčíkové slitiny s RE ve speciálních kombinacích, které zvyšují účinnost působení každé látky. Jedna z výhodných kombinací spočívá v přidání RE různých podskupin do hořčíkových slitin. Použití dvou RE z podskupin ceru a yttria zesiluje účinek vytvrzování při rozpadu tuhého roztoku, a tím zlepšuje pevnostní vlastnosti hořčíkových slitin. Kromě toho u těchto slitin je doba stárnutí před dosažením maximální tvrdosti kratší než u slitin obsahujících pouze jednu RE leguru, například, yttrium. Příkladem takové slitiny je dobře-známa WE54A. Na Baikov Institute for Metallurgy and Materials Science byly studovány uvedené vlastnosti hořčíkových slitin obsahující dva RE různých podskupin. Jako příklad je uveden obr. 7, kde je zachycena změna tvrdosti během stárnutí izotermických slitin Mg - Y a Mg - Y - Ce. Srovnání slitin se stejným obsahem Y ukazuje, že zavedení asi 1% Ce urychluje vytvrzení během stárnutí a zvyšuje jeho účinnost.

### 3.2. Vliv jednotlivých legur na vlastnosti slitiny<sup>6</sup>

Hořčík je jen zřídka používán jako čistý materiál. Běžně se používá legovaný hliníkem, zinkem, manganem, kovy vzácných zemin, zirkoniem, stříbrem, lithiem nebo thoriem. Jako čistý musí mít čistotu přes 99,8%. Tato čistota je dostatečná pro většinu aplikací čistého hořčíku. Běžně se vyrábí elektrolyticky, v případě potřeby extrémně čistého kovu se získává sublimací primárního hořčíku ve vakuu (PVD). Běžně hořčík vytváří eutektické nebo peritektické binární sloučeniny. Limitní rozpustnost používaných legur v hořčíku uvádí tabulka 2.

Mezi nejrozšířenější intermetalické sloučeniny, které hořčík vytváří, patří zejména sloučeniny typu AB: MgTl, MgAg, CeMg a SnMg a sloučeniny typu AB<sub>2</sub>: MgCu<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub> a MgNi<sub>2</sub>. Další relativně časté jsou Mg<sub>2</sub>Si a Mg<sub>2</sub>Sn. Rozpustnost tuhých roztoků v hořčíku s teplotou klesá, což nahrává možnosti využít precipitační tvrzení. U hořčíku však toto nemá tak silné využití jako u slitin hliníku.

*Tabulka 2 – rozpustnost prvků v Mg*

prvek	hm. %	systém	prvek	hm. %	systém
Li	5,5	eutektický	Cd	100	tuhý roztok
Al	12,7	eutektický	Ir	53,2	peritektický
Ag	15	eutektický	Tl	60,5	eutektický
Y	12,4	eutektický	Sn	14,5	eutektický
Zn	6,2	eutektický	Yb	8	eutektický
Nd	-0,6	eutektický	Bi	8,9	eutektický
Mn	2,2	peritektický	Ca	1,35	eutektický
Th	4,75	eutektický	Au	0,8	eutektický
Ce	0,5	eutektický	Ti	0,2	peritektický

#### **hliník**

Ze všech legur má na hořčík nejvýznamnější vliv. Zlepšuje pevnost i tvrdost, pozitivně se projevuje i na slévatelnosti. Při váhovém obsahu přes 6% je slitina dále tepelně upravovatelná. Komerční slitiny nepřesahují zpravidla 10% obsahu. Uvedený obsah 6% je optimální z hlediska poměru pevnosti a tvárnosti. Při vyšších obsazích hliníku ve slitině vytváří intermetalickou fázi Mg<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>.

#### **beryllium**

Přestože v hořčíku nevykazuje téměř žádnou rozpustnost, má na jeho slitiny obrovský dopad. Přidání množství kolem 0,001% výrazně snižuje tendenci tekuté slitiny k oxidaci, čehož se dá využít jak ve slévárenství, tak i při svařování. Je třeba ale vždy zvážit nutnost této legury, jelikož nepříznivě působí na zhrubnutí zrna.

#### **vápník**

Legura přidávaná některými výrobci ve velmi malém množství. Na slitinu má několik efektů: pokud se přidává do roztoku taveniny těsně před litím, snižuje tendenci k oxidaci během tuhnutí i následného tepelného zpracování a žáruvzdornost všeobecně. U hořčíkových plechů pak zlepšuje jejich rolovatelnost. Celkově zvyšuje odolnost slitin proti korozi. Obsah by měl být držen pod 0,3% jinak vede k praskání především při svařování.



## **měď**

Jak je vidět z grafu na obr. 2, měď má negativní vliv na korozivzdornost slitin a zároveň nepřináší výrazné zlepšení ostatních vlastností, proto je považována většinou za nežádoucí leguru. Výjimku tvoří slitiny odolné vůči vysokým teplotám, kde 0,05% mědi přináší zlepšení vlastností.

## **železo**

Jak již bylo naznačeno v první části, železo je asi nejnebezpečnější legurou pro hořčikové slitiny. Velice negativně působí na jeho již tak špatnou korozní odolnost. U komerčně běžných slitin bývá obsah železa stažen na 0,01-0,03%, s rostoucí korozivzdorností klesá obsah železa až pod 0,005%, kde již nelze prokázat negativní vliv na korozi.

## **lithium**

Vysoká rozpustnost v hořčíku 5,5% a velmi nízká relativní hustota 0,54 z něj dělají velmi perspektivní leguru Mg. Slitiny Mg-Li dosahují hustot kolem  $1,3\text{g/cm}^3$  a přitom stále rozumných mechanických vlastností. Při obsahu 11% vzniká  $\beta$  fáze, která má tělesově středěnou kubickou mřížku (oproti typicky šesterečné), čímž se zlepšují tvárné vlastnosti slitin. Všeobecně přidavek lithia do slitiny způsobuje snížení pevnosti a zároveň růst tvárnosti. Slitiny Mg-Li jsou také mnohem více vhodné pro tvrzení stárnutím. Mají ovšem tendenci k přestárnutí již při mírně zvýšených teplotách kolem  $60^\circ\text{C}$ .

## **mangan**

Hlavní význam manganu tkví v jeho vlastnosti zlepšovat korozivzdornost (především odolnost proti slané vodě) slitin Mg-Al i Mg-Al-Zn. Toho dosahuje reakcí s železem, s kterým vytváří relativně neškodné intermetalické sloučeniny. Některé se dokonce v tavenině potopí na dno. Dále příznivě působí na zjemnění zrna a zvyšuje svařitelnost. [4] Běžně slitiny obsahují max. 1,5% manganu a s rostoucím obsahem hliníku ve slitině rozpustnost klesá až k 0,3%. Mangan tvoří s hořčíkem tuhý roztok  $\alpha$ . S klesající teplotou se zmenšuje rozpustnost manganu v hořčíku a z tuhého roztoku  $\alpha$  precipituje  $\beta$  fáze.

## **nikl**

Nikl je stejně jako železo považován spíše za nečistotu, než za leguru. Jeho obsah rapidně snižuje korozivzdornost a měl by být držen pod 0,01% u běžných slitin dokonce pod 0,005% u HP hořčíku.

## **kovy vzácných zemin (RE)**

Mají pozitivní vliv na mechanické vlastnosti slitin za vyšších teplot, snižují praskání při svařování a při odlévání snižují poresitu díky tomu, že zužují pásmo tuhnutí. Přidávají se ve formě takzvaných mischmetal nebo didymium. Mischmetal je přírodní směs kovů vzácných zemin obsahující asi 50% ceru a zbytek směs lanthanu a neodymia. Didymium je přírodní sloučenina 85% neodymia a 15% praseodymia.

## **křemík**

Křemík je v hořčíku nerozpustný, tvoří intermetalickou fázi typu  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , která má tendenci zpevňovat základní matici. Nicméně tato krystalizuje ve formě dlouhých jehlic, čímž podstatně zvyšuje křehkost, pokud množství přesáhne 0,3 %. Hlavní přínos křemíku jako legury se zdá být v jeho schopnosti zvětšovat tekutost taveniny. Bohužel v přítomnosti železa dále snižuje odolnost slitiny proti korozi, proto je třeba vždy zvážit vhodnost jeho použití.

## **stříbro**

Přestože z grafu na obr. 2 je patrné, že vliv stříbra na korozní odolnost je spíše negativní, zlepšuje jeho reakci na vytvrzování stárnutím.

## thorium

Běžně se přidává do slitin v množství 2-3%. Způsobuje zlepšení odolnosti vůči creepu při vyšších teplotách (až 370°C). Typicky bývá thorium kombinováno se zinkem, manganem a zirkoniem. Slitiny se zinkem mají díky přísadce thoria lepší svařitelnost. Je ovšem nutné zvážit fakt, že thorium je mírně radioaktivní a tudíž i zacházení s výrobky se řídí speciálními předpisy.

## cín

Je velmi zajímavý jako doplňující legura ve slitinách hořčíku s hliníkem. V této kombinaci zvyšuje tvárnost slitiny a omezuje praskání při kování na bucharech.

## zinek

Po hliníku jde o druhou nejvýznamnější leguru hořčíkových slitin. Bývá typicky přidáván spolu s hliníkem. Napomáhá zlepšení pevnostních charakteristik za pokojové teploty. Pokud je přidáván do slitin s 7-10% hliníku ve větším množství než 1%, ovlivňuje negativně smršťování za tepla. V kombinaci se zirkoniem, kovy vzácných zemin nebo thoriem pomáhá vytvářet slitiny s dobrou precipitační vytvrditelností a slušnou pevností za běžných teplot. Zinek také napomáhá redukovat nepříznivé korozní vlivy železa a niklu, s kterými vytváří méně škodlivé intermetalické sloučeniny. Zinek tvoří s hořčíkem tuhý roztok. Při vyšším obsahu vzniká intermetalická fáze  $MgZn_2$ .

## zirconium

Má velmi zásadní vliv na zjemnění zrna. Je to díky velice podobným hodnotám mřížkových konstant pro hořčík a zirconium. Zatímco hořčík má  $a=0,320\text{nm}$ ,  $c=0,520\text{nm}$  pro  $\alpha$ -zirconium to je  $a=0,323\text{nm}$ ,  $c=0,514\text{nm}$ . Dříve tuhnoucí pevné částice zirconia pak během tuhnutí vytvářejí místo pro heterogenní nukleaci hořčíkových zrn. Zirconium se přidává do slitin spolu se zinkem, thoriem a kovy vzácných zemin, kde má zmiňovaný pozitivní vliv na jemnozrnnost. Nicméně při použití spolu s hliníkem nebo manganem s nimi vytváří stabilní sloučeniny, které pro vlastnosti slitiny nemají žádný přínos. Dále také vytváří stabilní sloučeniny především s vodíkem, železem, křemíkem, uhlíkem, dusíkem a kyslíkem. Jelikož pro zjemnění zrna má efekt jen obsah zirconia v tavenině, je spíše rozhodující hodnota maximální rozpustnosti 3,8% než celkový obsah ve slitině. Zinek zvyšuje rozpustnost zirconia v matici až o 0,2%. Je také velice výhodnou legurou pro snížení množství železa ve slitině.

## yttrium

Přidává se do slitin spolu s dalšími kovy vzácných zemin, aby pomohlo zvýšit odolnost vůči creepu při teplotách kolem 300°C. Ve slitinách WE54 a WE43 se obsah pohybuje mezi 4,5 - 5,5%, běžně se uvažuje za vhodný obsah do 0,3% pro ochranu taveniny před oxidací.

## 4. Experiment

Na základě teorie, jsem navrhl slitinu typu Mg-RE, která byla poté odlita v kooperaci s ústavem kovových materiálů na VŠCHT. Složení slitiny je patrné z tabulky 3.

*Tabulka 3 – navržená slitina*

prvek	Nd	La	Pr	Ce	Y	Zr	Zn	Ca	Ag	Si	Cu	Sr	Mg
obsah (hm.%)	2,2	0,35	0,4	0,25	3	1	1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,05	91,15

#### 4.1. očekávaný vliv legur

Všechny použité legury byly zvoleny na základě dobrých zkušeností se slitinou AM-SC1 v literatuře, která je také typu Mg-RE. Kovy vzácných zemin byly voleny z obou podskupin jak ceru, tak yttria v celkovém objemu 6,2 hm.%. Tento výrazný poměr by měl vytvořit odpovídající množství intermetalik preferenčně typu  $Mg_{12}RE$ , která mají nejvyšší podíl na zlepšení mechanických vlastností za teplot kolem 250-300°C. Zirkonium bylo voleno pro zjemnění zrna, jeho efekt se ve výsledném vzorku ovšem nedostavil vzhledem k technologii výroby vzorku litím do kokily. Zinek byl zvolen z důvodu zlepšení mechanických vlastností za pokojové teploty a pozdějšího vytvrzení stárnutím. Vápník, stříbro i měď byly přidány v limitně vysokých množstvích z důvodu očekávaného pozitivního vlivu na korozní vlastnosti slitiny. Od křemíku jsem očekával jak další zlepšení mechanických vlastností za pokojové teploty, tak zvýšení tekutosti taveniny, které bude pro výrobu bloku motoru vzhledem ke složitosti odlitku zcela zásadní. Od stroncia bylo očekáváno další zjemnění zrna stejně jako od zirkonia avšak ze stejného důvodu se toto u prvního vzorku nedostavilo.

#### 4.2. popis vzorku

Vzhledem k omezeným možnostem výroby malých vzorků na Mg pracovišti ústavu strojírenské technologie ČVUT jsme zvolili spolupráci s ústavem kovových materiálů na VŠCHT, který disponuje indukční pecí o výkonu 4kW určenou pro výrobu vzorků slitin. Zařízení taví slitinu v ocelovém kalíšku, pod vakuem a v ochranné atmosféře argonu. Bohužel bylo díky závadě na zařízení v době přípravy vzorku možné využít jen tavení v ochranné atmosféře argonu. Za nešťastnou se dá považovat i volba lití do nepřehřáté kokily, která nedává prostor postupnému růstu zrn, kde by se pozitivně projevil legury zirkonia a stroncia. Bohužel jinou volbu dané zařízení neumožňuje.

Vzorek je tvaru válečku a má výsledné rozměry průměr 30mm a délku 95mm. Jako první byla prozkoumána výsledná hustota slitiny, která po zprůměrování hodnot 4 vzorků vyšla 1795 g/cm<sup>3</sup>. Tento výsledek byl očekáván a je velmi dobrý.

#### 4.3. korozní odolnost

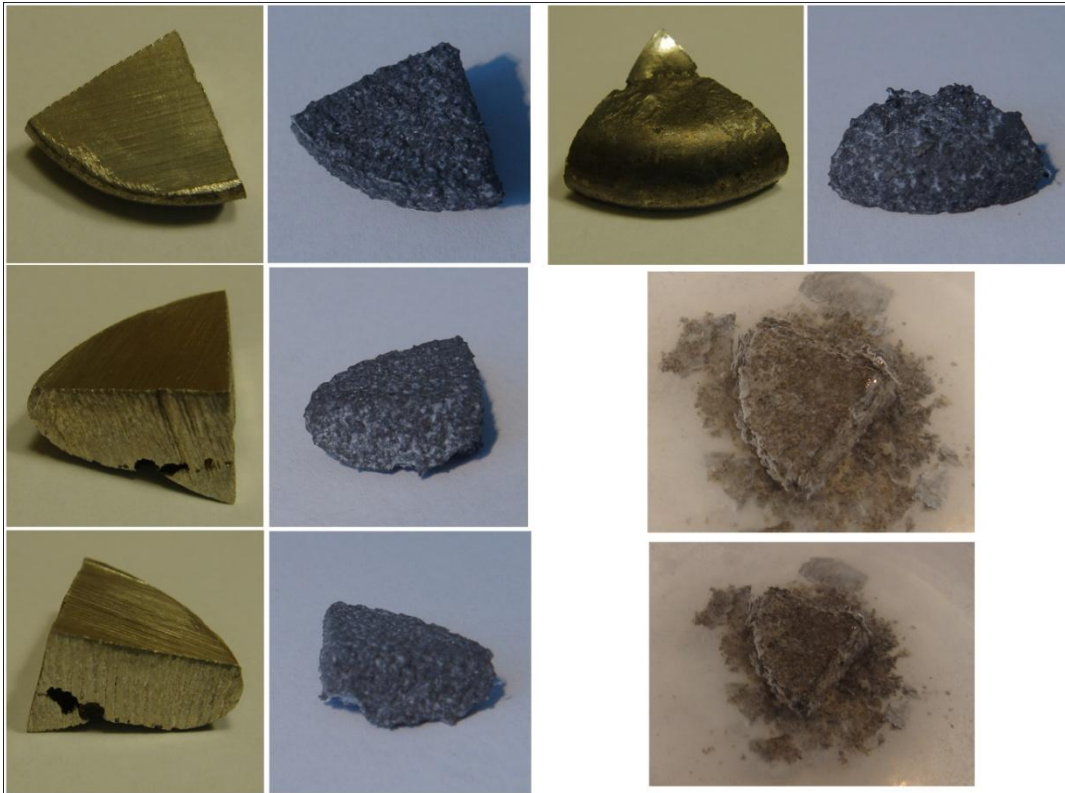
Vzhledem k důležitosti korozní odolnosti slitiny se další výzkum ubíral cestou korozních zkoušek. Rozhodl jsem se pro použití testovací technologie vycházející z všeobecně přijímaného standardu korozních zkoušek hořčíku ASTM B117 salt spray test. Jelikož v našich podmínkách nebylo možné využít solné komory, použil jsem uložení vzorku do 10% vodného roztoku NaCl na dobu 24 hodin. Standard umožňuje rozpětí 5-10% roztoku, byli jsme tedy na nejvyšší hranici. Pro porovnání byl za stejných podmínek podroben testu i vzorek čistého Mg 99,999% a dva vzorky AZ91HP v různém stádiu povrchové oxidace. Výsledky testu byly pro navrženou slitinu překvapivě špatné a jsou číselně zachyceny v tabulce 4, obrazová dokumentace je na obrázku 8.

**Tabulka 4 – hmotnostní úbytky vzorků Mg slitin v 10% vodném roztoku NaCl**

slitina	Mg-RE-Zr-Zn	Mg 99,999	AZ91HP	AZ91HP
m <sub>0</sub> (g)	1,9	1,2	3,6	3,4
m <sub>1</sub> (g)	1,5	1,1	3,5	3,4
úbytek hm.(%)	21	8,3	2,8	-

Navržená slitina je v tabulce označena jako Mg-RE-Zr-Zn, podle hlavních legujících prvků, nezaznamenaný úbytek váhy u vzorku AZ91HP se dá přičíst omezené přesnosti použité váhy. Na vyhodnocení takto překvapivého výsledku stále pracuji a zatím jsem nenalezl žádný rozumný důvod, který by vysvětlil tak výrazný účinek koroze. Předpoklad je,

že jelikož v použité indukční peci nebylo možno sledovat teplotu, pravděpodobně mohlo dojít k nárůstu teploty přes hranici varu důležitých legur a dojít tak k výrazné změně složení slitiny. Pro časovou náročnost ověření přesného složení slitiny toto zatím nebylo provedeno, nicméně bude předmětem dalšího zkoumání.

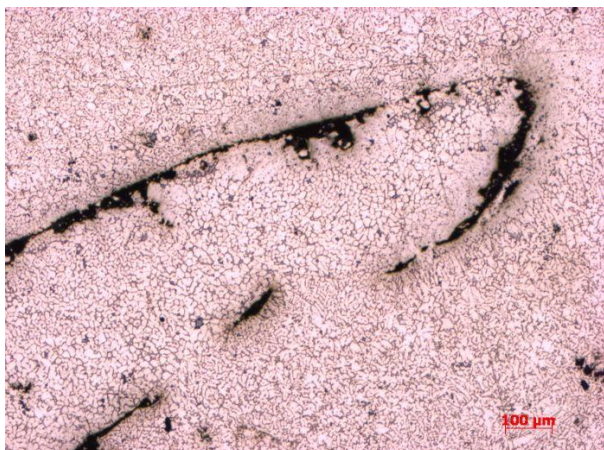


*Obr. 8 – stav vzorku Mg-RE-Zr-Zn před a po korozní zkoušce, vpravo dole průběh korozní zkoušky*

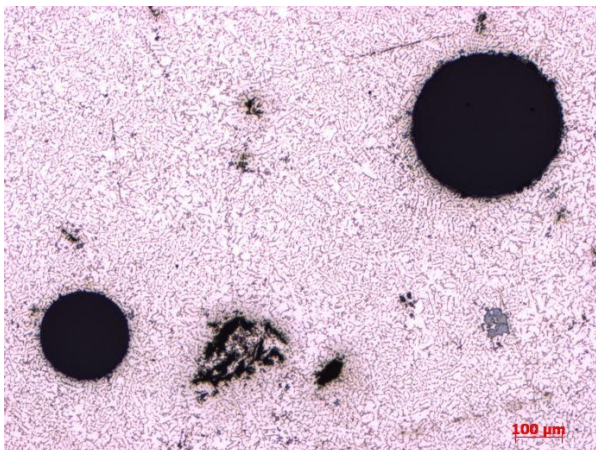
#### 4.4. mikrostruktura

Další zkoumání vzorku vedlo k prozkoumání jeho mikrostruktury. Byly provedeny výbrusy na dvou vzorcích slitiny, jeden z horní části odlitku a jeden ze spodní, aby byl vyloučen vliv segregace. Snímky z mikroskopu potvrdily rychlost tuhnutí a segregaci zcela vyloučily. Vzorky z horní části jsou označeny H, ze spodní S. Vzorky byly zality do pryskyřice, vyleštěny, leptány kyselinou pikrovou. Měřítka je na snímcích ve spodním rohu.

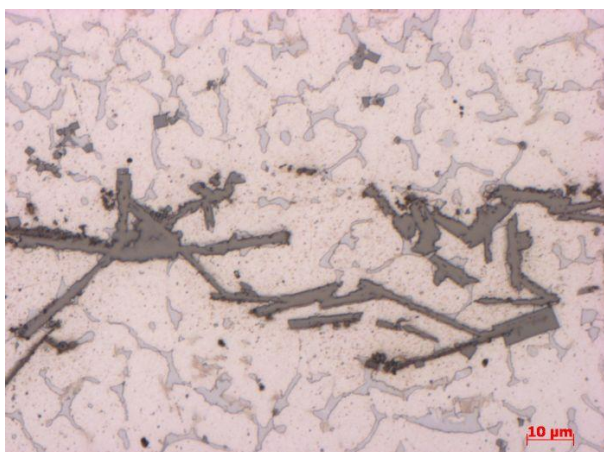
Zde jak již bylo uvedeno je největším zklamáním absence zřetelné struktury zrn, jelikož vzhledem k podmínkám lití do studené kokily neměly zrna možnost růst na zárodcích. Struktura vykazuje poměrně značné množství slévárenských defektů jako jsou bubliny (obr.10), mikrostaženiny (obr.9) a heterogenní tuhnutí. Ve struktuře je tuhý roztok  $\alpha$ -Mg, po hranicích dendritů precipitáty ostatních složek slitiny, intermetalické fáze několika druhů. Nejvýraznější jsou intermetalické fáze, které byly identifikovány jako křemičité (obr.12,16), jsou většinou polyedrické, ostrohranné.



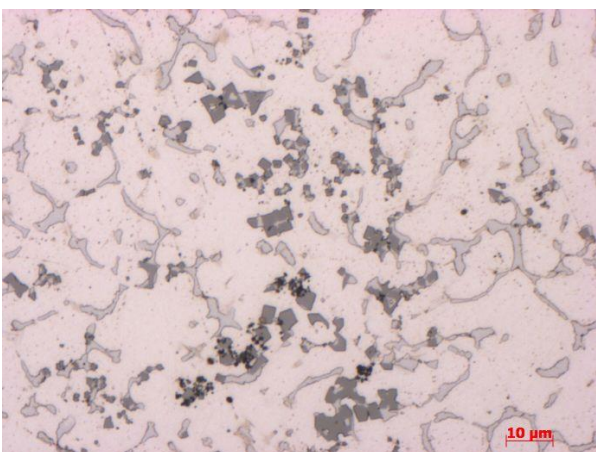
**Obr. 9** – S - mikrostaženina (zvětšeno 50x)



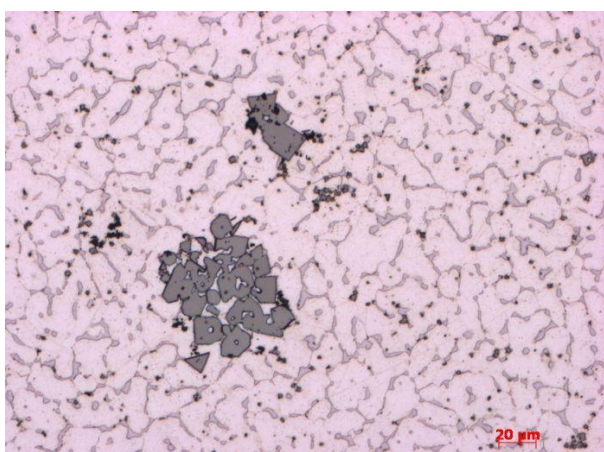
**Obr.10** – S – bubliny (zvětšeno 50x)



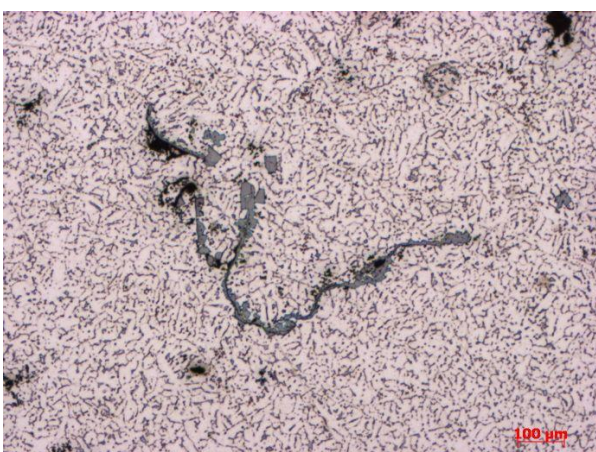
**Obr. 11** – S - struktura s intermetaliky (zvětšeno 500X)



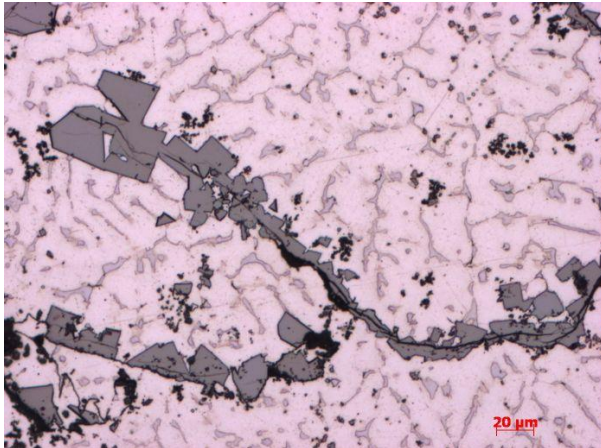
**Obr.12** – S - struktura s intermetaliky Si (zvětšeno 500X)



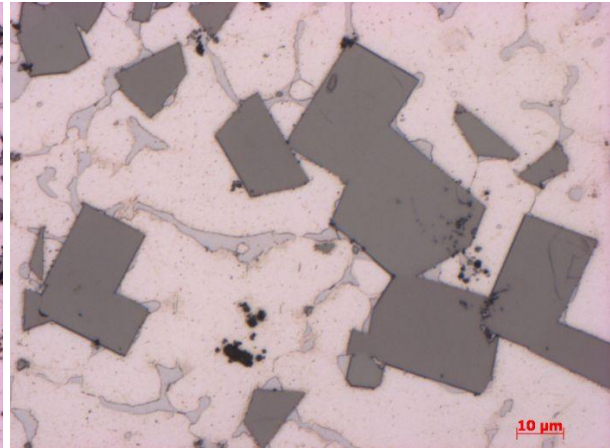
**Obr. 13** – H - Struktura s intermetaliky a mikroporezita (zvětšeno 200X)



**Obr.14** – H –struktura s intermetaliky a mikrostaženiny (zvětšeno 50X)



**Obr. 15** – H – struktura s intermetalikou a mikroporozitou (zvětšeno 200x)



**Obr.16** – H – křemičitá intermetalika v detailu (zvětšeno 500x)

#### 4.5. vlastnosti za zvýšených teplot

Z vlastností za zvýšených teplot byl prozatím zkoumán jen bod vzplanutí. Vzorek byl umístěn v 20kW odporové peci pro tepelné úpravy bez ochranné atmosféry spolu s referenčním vzorkem slitiny AZ91HP. Teplota byla zvyšována od počátečních 25°C a stav vzorků byl pravidelně kontrolován. Při teplotě 500°C byl vzorek AZ91HP již zcela zoxidovaný a kompletně přeměněn na oxidický prášek, vzorek Mg-RE-Zr-Zn při této teplotě nevykazoval žádné změny ani opticky, ani při snaze ho rozmáchnout v kleštích. K oxidaci slitiny Mg-RE-Zr-Zn došlo při teplotě cca. 560°C, vzorek nezoxidoval celý, ale vykazoval stále kovové jádro, cca 50% objemu, zbytek byl oxidický prášek. Další zkoušky mechanických vlastností za vyšších teplot nebyly z časových důvodů zatím provedeny.

#### 5. Závěr

Dosavadní výzkum v oblasti vývoje hořčíkové slitiny vhodné pro použití při výrobě bloků motorů, neboli slitiny se zvýšenou korozní odolností a zvýšenou odolností vůči creepu dosáhl první fáze. Byl vyroben jeden vzorek u něž byly prozkoumány korozní vlastnosti a mikrostruktura. Korozní vlastnosti jsou překvapivě horší než u čistého hořčíku, pro což byly předpokládám důvody primárně ve způsobu výroby vzorku a sekundárně v nevhodném poměru legur, které pravděpodobně mezi sebou vytváří intermetalické sloučeniny a na výsledné korozní vlastnosti pak mají negativní dopad. Mikrostruktura slitiny byla prozkoumána na dvou vzorcích získaných z odlitku, aby byl vyloučen vliv segregace. Toto se potvrdilo, segregace nemá na mikrostrukturu žádný vliv. Celkově mikrostruktura vykazuje technologické vady a dá se označit za typicky hořčíkovou se zvýšeným množstvím intermetalických sloučenin. Zkouška bodu vzplanutí určila tento na teplotu cca. 560°C, nedošlo k úplnému zoxidování vzorku. Mechanické vlastnosti za zvýšených teplot zatím nebyly zkoumány. Další vývoj bude směřovat k prozkoumání mechanických vlastností již získaného vzorku. Druhá etapa bude spočívat v získání dalších vzorků stejné slitiny, avšak jinou technologií, kdy bude možné sledovat velikost zrna a pozitivní vliv Zr a Sr. V případě, že nebude odhalena příčina špatných korozních vlastností, bude změněno složení slitiny.

### *Seznam symbolů*

*RE*

*rare earths = kovy vzácných zemin*

*HPDC*

*high pressure die casting = vysokotlaké lití*

*PVD*

*physical vapour deposition = vakuové napařování*

*HP*

*high pressure = vysokotlaký*

### *Seznam použité literatury*

- [1] Horst E. Friedrich, Barry L. Mordike. Magnesium technology: metallurgy, design data, applications, Springer Science & Business, 2006
- [2] R. Lindström, L.-G. Johansson, J.-E. Svensson. Materials and Corrosion 54, Atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ9, page 587–594, 2003.
- [3] Guangling Song, David StJohn, Colleen Bettles and Gordon Dunlop, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 57, The Corrosion Performance of Magnesium Alloy AM-SC1 in Automotive Engine Block Applications, page 54–56, 2005.
- [4] C.J. Bettles, M.A. Gibson, S.M. Zhu, Materials Science and Engineering A, Volume 505, Microstructure and mechanical behaviour of an elevated temperature Mg-rare earth based alloy, page 6-12, 2009.
- [5] L. L. Rokhlin, Metal Science and Heat Treatment, volume 48, Structure and properties of alloys of the Mg-REM system, page 487 – 490, 2006.
- [6] M. M. Avedesian, Hugh Baker, Magnesium and magnesium alloys, ASM International Handbook Committee, ASM International, 1999.