

POLITECHNIKA ŚLĄSKA  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ



## **Rozprawa doktorska**

mgr inż. Adam Gryc

## **Procesy wydzieleniowe w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Zn, Mn, Ca)**

Promotor:

**dr hab. inż. Andrzej KIELBUS, prof. PŚ**

Katowice, wrzesień 2024 r.



Praca została zrealizowana w ramach projektu nr 2016/23/N/ST8/00991 „Procesy wydzieleniowe w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Zn, Mn, Ca) umacnianych fazami w postaci płytek na płaszczyznach pryzmatycznych komórki krystalicznej Mg”, sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

*Składam serdeczne podziękowania pracownikom Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej i Sieć Badawcza Łukasiewicz – Górnośląskiego Instytutu Technologicznego za cenne uwagi i konsultację wyników badań. Specjalne podziękowania kieruję pod adresem Promotora – dr hab. inż. Andrzeja Kielbusa, prof. PŚ oraz Kierownika Projektu – dr inż. Bartłomieja Dybowskiego.*

*Dziękuję również mojej żonie Weronice, córce Marcie oraz Rodzicom za wyrozumiałość i wsparcie okazane w czasie realizacji niniejszej pracy.*

*Adam Gryc*

## SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE.....	7
2. PRZEGLĄD LITERATURY .....	9
2.1. Właściwości magnezu .....	9
2.2. Stopy magnezu .....	10
2.2.1. Rys historyczny .....	10
2.2.2. Systemy oznaczeń .....	14
2.2.3. Rola pierwiastków stopowych .....	15
2.2.4. Ogólna charakterystyka .....	19
2.2.5. Kierunki rozwoju .....	24
2.3. Mikrostruktura i właściwości odlewniczych stopów magnezu .....	28
2.3.1. Stopy Mg-Al .....	28
2.3.2. Stopy Mg-RE-Zr .....	38
2.4. Procesy wydzieleniowe w stopach magnezu.....	45
2.4.1. Czynniki wpływające na efekt umocnienia wydzieleniowego stopów magnezu .....	45
2.4.2. Charakterystyka procesów wydzieleniowych w stopach magnezu .....	49
2.5. Odlewnicze stopy Mg-Bi – analiza stanu zagadnienia.....	61
2.5.1. Ogólna charakterystyka stopów Mg-Bi.....	61
2.5.2. Układ równowagi fazowej Mg-Bi.....	62
2.5.3. Mikrostruktura odlewniczych stopów Mg-Bi .....	63
2.5.4. Procesy wydzieleniowe w odlewniczych stopach Mg-Bi.....	65
2.6. Podsumowanie przeglądu literatury i geneza tematu pracy .....	67
3. TEZA, CELE I ZAKRES PRACY .....	69
4. MATERIAŁ DO BADAŃ .....	73
5. METODYKA BADAŃ.....	75
5.1. Badania mikrostruktury .....	75

5.1.1. Preparatyka próbek do badań metalograficznych.....	75
5.1.2. Analiza mikrostruktury.....	76
5.2. Próby leżności.....	80
5.3. Badania właściwości mechanicznych .....	80
5.4. Analiza termodynamiczna metodą CALPHAD .....	80
5.5. Badania dylatometryczne .....	81
5.6. Analiza statystyczna danych pomiarowych .....	82
6. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA.....	84
6.1. Dobór składu chemicznego stopów do badań.....	84
6.1.1. Dobór zawartości bizmutu.....	84
6.1.2. Dobór dodatków stopowych.....	91
6.2. Analiza termodynamiczna i symulacja procesu krzepnięcia stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca).....	93
6.3. Mikrostruktura i właściwości stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym .....	99
6.3.1. Jakościowy opis mikrostruktury stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym.....	99
6.3.2. Ilościowy opis mikrostruktury stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym.....	109
6.3.3. Wpływ składu chemicznego na leżność stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca).....	111
6.3.4. Wpływ mikrostruktury i składu chemicznego na właściwości mechaniczne stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym .....	113
6.4. Charakterystyka zjawisk strukturalnych zachodzących podczas przesycania stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) .....	118
6.4.1. Zjawiska strukturalne zachodzące podczas przesycania stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) .....	118

6.4.2. Wpływ zjawisk strukturalnych zachodzących podczas przesycania na wielkość ziarna i twardość stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) .....	134
6.4.3. Dobór parametrów przesycania stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) .....	146
6.5. Procesy wydzieleniowe w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)....	147
6.5.1. Charakterystyka procesów wydzieleniowych w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca), zachodzących podczas ciągłego nagrzewania .....	147
6.5.1. Charakterystyka procesów wydzieleniowych w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca), zachodzących podczas starzenia w temperaturze 230°C.....	155
6.5.3. Wpływ mikrostruktury i składu chemicznego na właściwości wytrzymałościowe stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) po procesach utwardzania wydzieleniowego .....	164
7. Podsumowanie .....	167
8. Wnioski .....	172
Literatura .....	174

## 1. WPROWADZENIE

Na przestrzeni ostatnich dekad wiele gałęzi przemysłu dąży do redukcji masy wyrobów. Wynika to z konieczności ograniczenia zużycia paliw kopalnych i energii elektrycznej oraz emisji czynników szkodliwych do atmosfery. Jednocześnie rosną wymagania pod względem wytrzymałości i trwałości elementów konstrukcyjnych. Czynniki te stanowią bezpośrednią przyczynę wzrostu znaczenia metali lekkich i ich stopów jako nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych.

Stopy magnezu posiadają duży potencjał aplikacyjny w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, kosmicznym oraz elektronicznym. Charakteryzują się najmniejszą spośród wszystkich metalicznych materiałów konstrukcyjnych gęstością, stosunkowo niską temperaturą topnienia i wysokim ciepłem właściwym oraz dobrymi właściwościami odlewniczymi. Do najistotniejszych wad, znacznie zawężających obszar zastosowań stopów magnezu zaliczyć można niewystarczające właściwości wytrzymałościowe, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze, słabą odporność na korozję i pełzanie oraz wysoką reaktywność i palność.

Większość stopów magnezu uzyskuje zadowalające właściwości wytrzymałościowe w wyniku utwardzania wydzieleniowego. Procesy wydzieleniowe, zachodzące podczas rozpadu przesyconego roztworu stałego obejmują szereg przemian, skutkujących powstawaniem metastabilnych i stabilnych termodynamicznie faz o zróżnicowanej odporności na ścinanie przez dyslokacje podczas odkształcenia. Znajomość tych procesów i umiejętność ich kontroli umożliwia poprawę właściwości wytrzymałościowych nowoczesnych stopów magnezu. Niestety w wielu przypadkach postępy w tej dziedzinie dokonują się na bazie danych empirycznych, a wiedza dotycząca podstaw zachodzących procesów wydzieleniowych jest bardzo ograniczona i nieusystematyzowana, szczególnie w odniesieniu do nowo opracowanych stopów.

Jednymi z najpowszechniej stosowanych komercyjnie stopów magnezu przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze są stopy z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich (RE). Pierwiastki te wykazują ograniczoną rozpuszczalność w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg i tworzą z magnezem fazy międzymetaliczne o wysokiej temperaturze topnienia i dużej stabilności termodynamicznej. Pozwala to na zastosowanie stopów Mg-RE w temperaturze do 300°C. Sekwencje wydzieleniowe w układach Mg-RE zostały relatywnie dobrze scharakteryzowane. Ich znajomość umożliwia precyzyjne kontrolowanie procesów obróbki cieplnej, w wyniku której

uzyskuje się w strukturze dyspersyjne wydzielenia faz międzymetalicznych o morfologii igieł lub płytek na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg. Wydzielenia o takiej morfologii najkorzystniej wpływają na właściwości wytrzymałościowe tej grupy stopów, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze. Niestety, zastosowanie stopów Mg-RE na szerszą skalę jest ograniczone z uwagi na wysoką cenę oraz słabą dostępność pierwiastków ziem rzadkich. Z tego powodu prowadzone są badania nad nowymi stopami magnezu, charakteryzującymi się wysoką wytrzymałością w podwyższonej temperaturze, w których pierwiastki ziem rzadkich zostaną zastąpione bardziej dostępnymi i tańszymi dodatkami stopowymi. Do takich pierwiastków zaliczany jest bizmut. Tworzy on z magnezem fazę międzymetaliczną  $Mg_3Bi_2$  o temperaturze topnienia  $821^\circ C$ . Wykazuje ona podobną stabilność termodynamiczną jak fazy występujące w stopach Mg-RE. Ponadto bizmut posiada ograniczoną rozpuszczalność w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg, co pozwala na utwardzanie wydzieleniowe stopów Mg-Bi. Jednak informacje dotyczące stopów z układu Mg-Bi, a w szczególności zachodzących w nich procesów wydzieleniowych są, przedstawiono w zaledwie kilku opracowaniach naukowych.

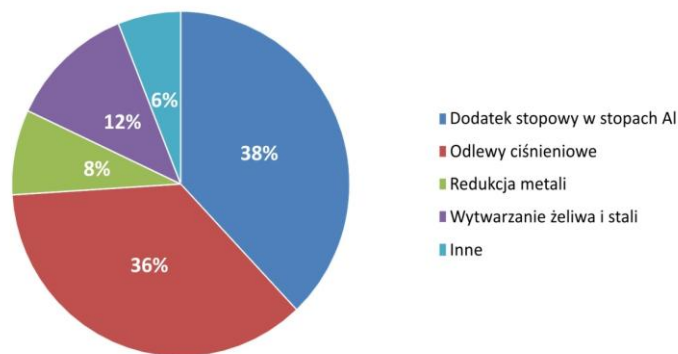
Celem rozprawy jest próba scharakteryzowania procesów wydzieleniowych w stopach Mg-Bi w oparciu o metody dylatometryczne, rentgenowskie i metalograficzne. Zbadano także wpływ mikrododatków stopowych Zn, Mn i Ca na te procesy i zaproponowano, w oparciu o przeprowadzone eksperymenty, parametry obróbki cieplnej badanych stopów. Wyniki przeprowadzonych badań oraz sformułowane na ich podstawie wnioski poznawcze mogą w przyszłości stanowić podstawę do dalszego rozwoju stopów z układu Mg-Bi.



## 2. PRZEGLĄD LITERATURY

### 2.1. Właściwości magnezu

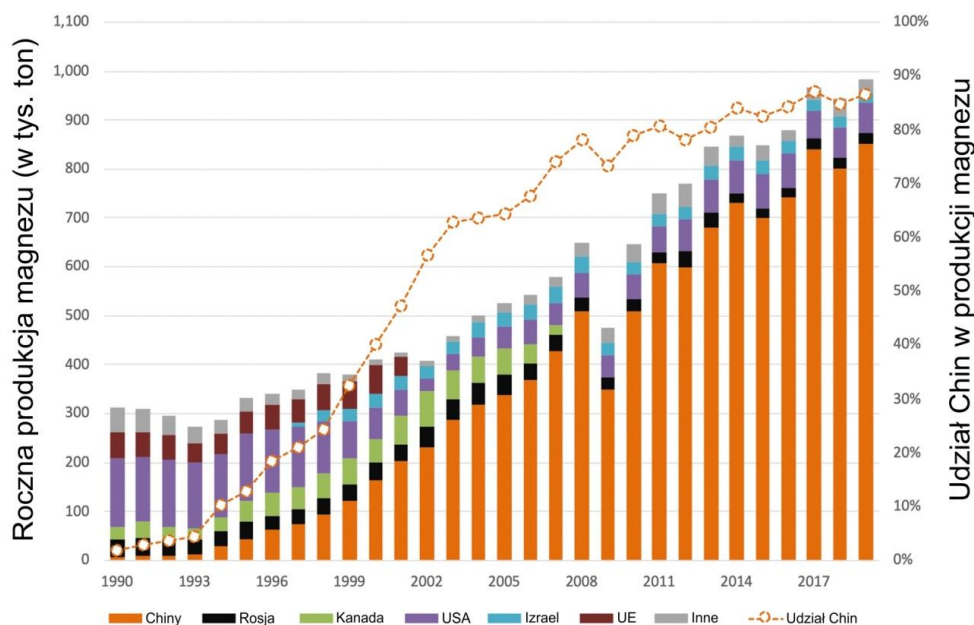
Magnez zaliczany jest do metali lekkich. Uznaje się go za najlżejszy spośród konstrukcyjnych materiałów metalicznych. Gęstość magnezu wynosi  $1,738 \text{ g/cm}^3$ . Krystalizuje w sieci heksagonalnej zwartej typu A3, w grupie przestrzennej 194 ( $P6_3/mmc$ ). Parametry komórki elementarnej to  $a = 0,321 \text{ nm}$ ,  $b = 0,321 \text{ nm}$ ,  $c = 0,521 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  (PDF 00-004-0770) [1]. Temperatura topnienia magnezu wynosi  $650^\circ\text{C}$ , a wrzenia  $1090^\circ\text{C}$ . Magnez wykazuje również duże powinowactwo do tlenu i azotu. Proces utleniania zachodzi łatwo, aż do momentu pokrycia całej powierzchni zwartą warstwą tlenków, ograniczających dalszą korozję. Właściwości wytrzymałościowe magnezu są stosunkowo niskie, dlatego w stanie niestopowym jest stosowany rzadko. Stanowi jednak istotny składnik wielu stopów metali, głównie stopów aluminium. Pełni także rolę odtleniacza i modyfikatora, m. in. w procesie produkcji stali i żeliw (Rys. 1). W ostatnich latach magnez i jego stopy zyskują coraz większe znaczenie jako lekki materiał konstrukcyjny [2–4].



Rys. 1. Wykorzystanie magnezu i jego stopów na świecie w 2021 roku (wg raportu European Aluminium 2021 [5])

Magnez jest 8 co do ilości pierwiastkiem, występującym w skorupie ziemskiej. Jego zawartość wynosi około 2,9%. Ponadto występuje również w wodzie morskiej w ilości około 0,13% [6, 7]. Głównymi surowcami są dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), magnezyt ( $\text{MgCO}_3$ ) i tlenek magnezu ( $\text{MgO}$ ), a także w formie uwodnionej - karnalit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) i biszofit ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Magnez w postaci czystej pozyskiwany jest głównie w procesie Pidgeon (czystość 99,97%), jednak istotną rolę odgrywają także procesy technologiczne Magnetherm (czystość 99,93%) i Mintek (czystość 99,02%) oraz metody elektrolityczne, np. Dow (czystość 99,8%) [8–10]. Mimo że czystość magnezu uzyskiwana w wymienionych procesach jest wystarczająca do większości zastosowań, w ostatnich latach trwają badania nad uzyskaniem ultraczystego magnezu

do produkcji implantów oraz elektrod w akumulatorach. Główną metodą rafinacji jest w tym przypadku destylacja próżniowa, która pozwala uzyskać czystość na poziomie 5N8 [11, 12]. Głównymi producentami magnezu na rynki światowe według danych International Magnesium Association są Chiny, USA, Izrael, Brazylia, Rosja, Kazachstan i Turcja (Rys. 2) [13].



Rys. 2. Światowa produkcja magnezu w latach 1990-2019 [14]

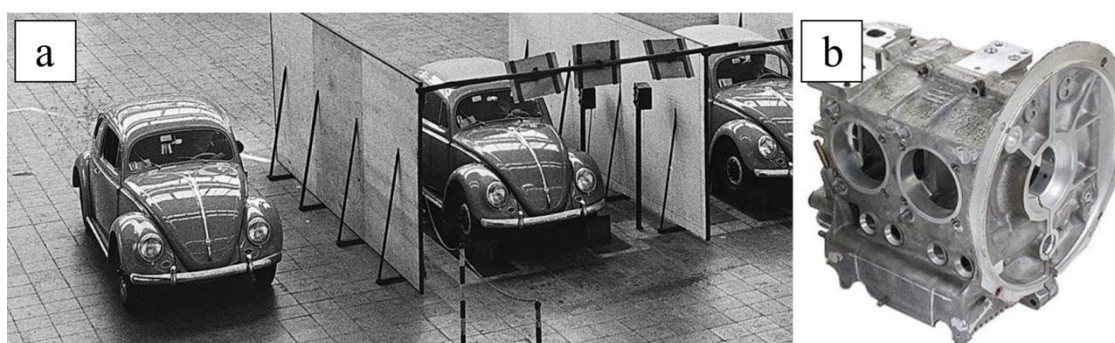
## 2.2. Stopy magnezu

### 2.2.1. Rys historyczny

Historia magnezu rozpoczyna się w 1808 roku, kiedy pierwiastek ten odkrył Sir Humphrey Davy. Następnie jego asystent Michael Faraday w 1833 roku otrzymał metaliczny magnez na drodze elektrolizy z bezwodnego  $MgCl_2$ . Za pioniera komercyjnej produkcji elektrolitycznego magnezu uważa się niemieckiego naukowca Roberta Bunsena, który w 1852 roku stworzył niewielkie ogniwo laboratoryjne umożliwiające elektrolizę magnezu z  $MgCl_2$ . 10 lat później w Londynie zaprezentowano pierwsze wyroby z magnezu wytwarzane na skalę przemysłową, głównie na potrzeby fotografii. Równocześnie w Wielkiej Brytanii, Francji i USA uruchomiono pierwsze linie produkcyjne, wytwarzające elementy z magnezu dla fotografii i przemysłu pirotechnicznego (m. in. żarniki lamp błyskowych i zapalniki). Podejmowano także pierwsze próby zastosowania go jako biomateriału na implanty (wszczepy kostne, implanty ortopedyczne i sercowo-naczyniowe) w postaci niestopowej oraz w postaci stopów z dodatkiem 50% Al, Cd i Zn [15–17]. Pierwsza fabryka magnezu – Aluminium und Magnesium Fabrik, wykorzystująca proces dehydratacji

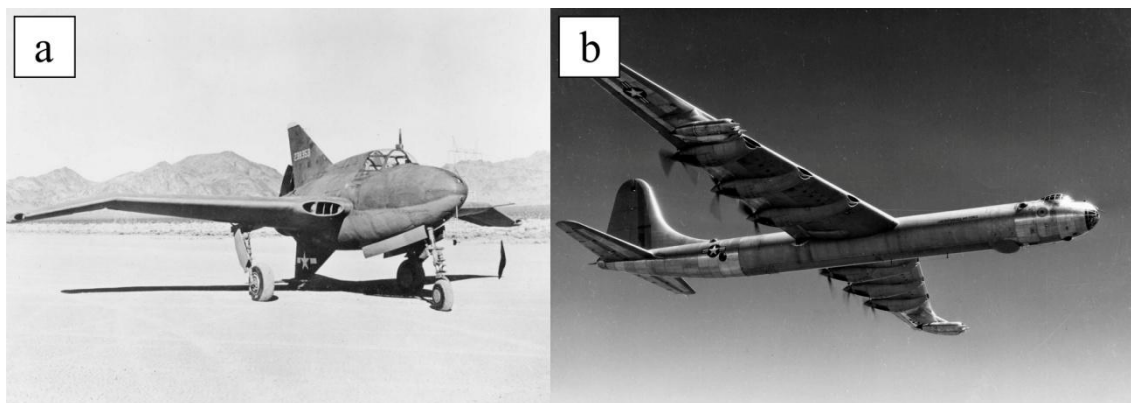
i elektrolizy ze stopionego karnalitu, powstała na przełomie 1886 i 1887 roku w Hemelingen w Niemczech. Wspomniany proces został następnie udoskonalony przez Chemische Fabrik Griesheim-Elektron i wdrożony w zakładach w Bitterfeld, które stały się największym producentem magnezu aż do roku 1916. Opracowano w nich szereg stopów do zastosowań konstrukcyjnych i biomedycznych pod zbiorczą nazwą Elektron. Równolegle produkcja magnezu rozwijała się również w Stanach Zjednoczonych, jednak ostatecznie przetrwała tylko Dow Chemical Company. W latach 1915-1940 mniejsze zakłady funkcjonowały także we Francji i Włoszech.

Intensywny rozwój stopów magnezu rozpoczął się w latach dwudziestych XX wieku i obejmował koniec I oraz całą II wojnę światową. Głównym producentem magnezu były w tym czasie Niemcy. W okresie od 1923 do 1926 roku opracowano topniki i zasyпки powodujące rozdrobnienie ziarna oraz odkryto istotny wpływ manganu na nowo opracowywane stopy. W roku 1924 po raz pierwszy zastosowano na tłoki silników samochodowych stopy magnezu zawierające aluminium i cynk. Dekadę później Ferdinand Porsche skonstruował pierwszy seryjnie produkowany samochód, w którym wykorzystano stopy magnezu. Volkswagen Beetle był początkowo używany jako lekki samochód wojskowy, a na szeroką skalę w wersji cywilnej zaczęto go produkować w latach pięćdziesiątych (Rys. 3).



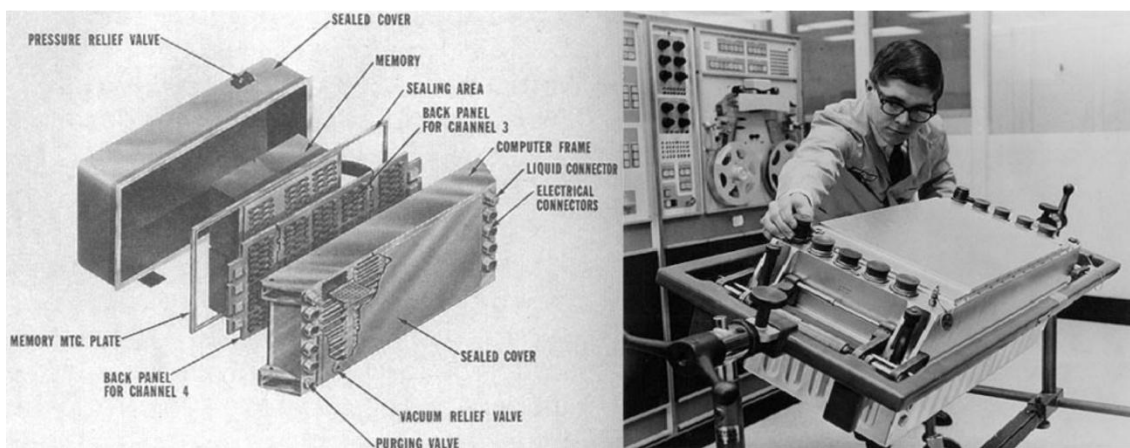
Rys. 3. Pierwsza wersja samochodu Volkswagen Beetle [18] oraz wykorzystany w niej blok silnika ze stopu magnezu z aluminium [19]

Rosnący w okresie wojny popyt na magnez przełożył się na znaczący wzrost jego produkcji. W latach 1939-1940 roczna produkcja magnezu na świecie wynosiła 32 000 ton, a w latach 1943-1944 wzrosła do 228 000 ton. Główne obszary jego zastosowań stanowiły transport i lotnictwo. W latach czterdziestych skonstruowano samolot Northrop XP-56 Black Bullet, w którym praktycznie wszystkie części pracujące w temperaturze otoczenia wykonane zostały ze stopów magnezu. Zaprojektowany w tym samym okresie ciężki samolot bombowy dalekiego zasięgu Convair B-36 Peacemaker zawierał komponenty ze stopów magnezu o łącznej masie 9 ton (Rys. 4).



Rys. 4. Jedne z pierwszych samolotów wojskowych, w których zastosowano magnez i jego stopy: Northrop XP-56 Black Bullet (a) [20] oraz Convair B-36 Peacemaker (b) [21]

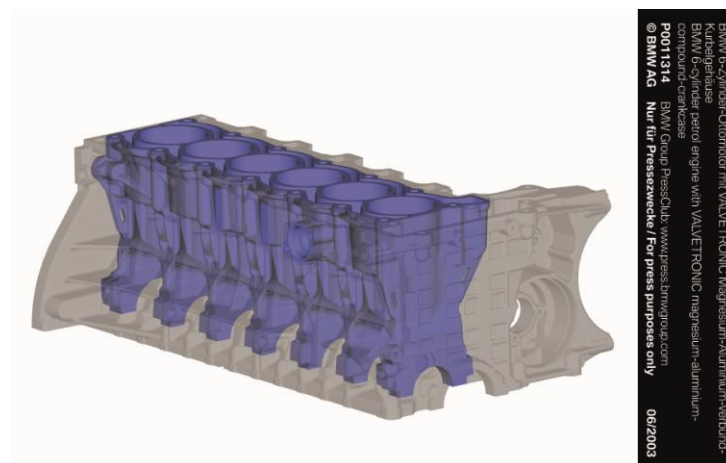
W czasie II wojny światowej opracowano stopy z dodatkiem cyrkonu i po raz pierwszy zastosowano technologię walcowania wlewków z magnezu z wykorzystaniem stalowych walców. Największym producentem magnezu i jego stopów stały się Stany Zjednoczone i utrzymały ten status do końca lat 50. XX wieku [22–24]. Stopy magnezu stopniowo znajdowały zastosowanie w wyrobach codziennego użytku i elementach sprzętu sportowego, takich jak części kijów golfowych, rękojeści łuków czy ramy rakiet tenisowych i rowerów. Po zakończeniu II wojny światowej produkcja magnezu została ograniczona do poziomu 10 000 ton rocznie, między innymi w wyniku sankcji nałożonych na Niemcy. Na spadek zainteresowania stopami magnezu wpłynęła także mała odporność na korozję, słaba plastyczność oraz łatwopalność. Ich dalsze wykorzystanie ograniczało się do niszowych zastosowań w przemyśle jądrowym i sprzęcie wojskowym. Opracowane w latach 60. stopy z układu Mg-Li (LA141A, LS141A) w formie blach zastosowano między innymi na obudowy komputerów i akcelerometrów w raketach z rodziny Saturn V (Rys. 5) [25].



Rys. 5. Jeden z komputerów odpowiedzialnych za kontrolę lotu rakiet Saturn V w obudowie wykonanej ze stopu LA141A [26], [27]

Lata 70. i 80. ubiegłego wieku można uznać za okres stagnacji w rozwoju stopów magnezu. Spowodowany był on głównie odejściem wielu sektorów przemysłu,

z przemysłem motoryzacyjnym na czele, w kierunku materiałów tańszych, jak stale i żeliwa. Z kolei w przemyśle lotniczym na popularności zyskiwały kompozyty polimerowe. Trend redukcji masy pojazdów w celu ograniczenia zużycia paliwa i poprawy ich osiągnięć spowodował na przełomie XX i XXI wieku ponowny zwrot branży transportowej w kierunku materiałów lekkich, wśród których coraz bardziej znaczącą rolę odgrywały stopy magnezu. Na początku tego okresu znane były jedynie stopy z układów Mg-Al, Mg-Al-Zn, Mg-Zn-RE oraz Mg-RE. Większość komponentów wytwarzano technologiami odlewania ciśnieniowego, a około 90% zapotrzebowania materiałowego pokrywał stop AZ91D. Nieco później rozpoczęto stosowanie stopów Mg-Al-Mn (AM), charakteryzujących się większą plastycznością. Stopy Mg-RE z uwagi na dobre właściwości wytrzymałościowe w podwyższonej temperaturze zaczęto wykorzystywać w przemyśle lotniczym. Nie znajdowały one jednak zastosowania w motoryzacji ze względu na wysoki koszt oraz niewystarczające właściwości odlewnicze, które uniemożliwiały wielkoseryjną produkcję technologiami odlewania ciśnieniowego. W pierwszej dekadzie XXI wieku opracowano odporne na pełzanie odlewnicze stopy magnezu z układu Mg-Al z dodatkami pierwiastków ziem rzadkich i pierwiastków ziem alkalicznych (głównie Ca i Sr). Niektóre z nich, np. stop AJ62, znalazły zastosowanie komercyjne m. in. w silnikach BMW (Rys. 6) [28–31].



Rys. 6. Blok silnika BMW, którego obudowę wykonano ze stopu magnezu AJ62 (kolor szary), a rdzeń ze stopu aluminium AlSi17Cu4Mg (kolor niebieski) [32]

Mimo intensywnego rozwoju nowych stopów, wzrostu zapotrzebowania na magnez i niskich kosztów produkcji tego surowca w Chinach, w Europie i Ameryce Północnej nie udało się stworzyć stabilnej bazy dostawców. Skutkowało to ograniczeniem możliwości zastosowania stopów magnezu w przemyśle motoryzacyjnym na szerszą skalę. Współczesne badania koncentrują się głównie na rozwoju stopów do przeróbki plastycznej i technologii ich kształtowania oraz poszukiwaniu nowych stopów do pracy

w podwyższonej temperaturze, niezawierających RE. Stopy magnezu, w szczególności stopy amorficzne z układu Mg-Zn-Ca ( $Mg_{60+x}Zn_{35-x}Ca_5$ , gdzie  $0 \leq x \leq 7$ ), zyskują na znaczeniu jako potencjalny materiał biomedyczny z uwagi na wysoką biogodność [33]. Rośnie również zainteresowanie stopami magnezu w lotnictwie cywilnym, dlatego część badań ukierunkowana jest na poprawę odporności na korozję i ograniczenie palności. Rozwijane są także materiały funkcjonalne i kompozytowe. Jednak aby możliwe było ich powszechne zastosowanie, we wszystkich przypadkach wymagany jest dalszy postęp [8, 22].

### 2.2.2. Systemy oznaczeń

W literaturze międzynarodowej do oznaczania stopów magnezu stosowany jest system zaproponowany przez American Society for Testing Materials (ASTM) opisany w normach ASTM B 275-02 [34] oraz ASTM B951-11(2018) [35]. Oznaczenie składa się z ciągu znaków, kodujących dodatki stopowe (litery) oraz ich zawartość w procentach masowych (cyfry), np. AZ91. Dodatki stopowe wraz z kodującymi je oznaczeniami literowymi według norm ASTM zestawiono w Tab. 1.

Tab. 1. Oznaczenia kodowe dodatków stopowych, stosowanych w stopach magnezu [34], [35]

Dodatek stopowy	Oznaczenie	Dodatek stopowy	Oznaczenie
Aluminium	A	Nikiel	N
Bismut	B	Ołów	P
Miedź	C	Srebro	Q
Kadm	D	Chrom	R
Pierwiastki ziem rzadkich	E	Krzem	S
Żelazo	F	Cyna	T
Tor	H	Gadolin	V
Stront	J	Itr	W
Cyrkon	K	Wapń	X
Lit	L	Antymon	Y
Mangan	M	Cynk	Z

W Polsce stopy magnezu oznacza się zgodnie z systemami ujętymi w normie PN-EN 1754:2015-10 [36]. Pierwszy z nich opisuje stopy magnezu za pomocą sześciocyfrowego kodu numerycznego. Pierwsza cyfra określa grupę główną – „3” dla lekkich metali nieżelaznych. Drugi znak kodu stanowi kropka, po której znajduje się cyfra określająca grupę materiału – „5” dla magnezu. Kolejna cyfra oznacza formę produktu („1” – anoda, „2” – wlewki, „3” – odlew). Piąty znak kodu to cyfra, opisująca konkretną grupę stopów, zgodnie z Tab. 2. Jako ostatni, szósty znak kodu stosuje się cyfrę odpowiadającą konkretnemu materiałowi, przydzielaną przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN/TC 190). Przykładowo, według opisanego systemu kod 3.5260 oznacza stop WE43 w postaci wlewków.

Tab. 2. Oznaczenia grup stopów magnezu według normy PN-EN 1754:2015-10 [36]

Grupa stopów	Oznaczenie
Mg	0
MgAl, MgAlZn	1
MgAlMn, MgAlSi, MgAlRE	2
MgMn, MgZnCu	3
MgZr, MgZnZr, MgZnREZr	4
MgREAgZr, MgREGdZr	5
MgYREZr	6
MgZnThZr	7

Drugi z ujętych w normie PN-EN 1754:2015-10 systemów oznaczeń magnezu i jego stopów bazuje na klasyfikacji według składu chemicznego. Oznaczenie składa się z przedrostka „EN-”, po którym występuje litera M (dla magnezu i jego stopów) oraz literowy kod formy produktu („A” dla anod, „B” dla wlewków oraz „C” dla odlewów). Następnie po symbolu Mg, który odpowiada głównemu składnikowi stopu, zapisuje się nie więcej niż 4 symbole chemiczne pierwiastków stopowych oraz cyfry, odpowiadające ich minimalnej lub nominalnej zawartości wyrażonej w procentach masowych. W przypadku magnezu niestopowego bezpośrednio po symbolu Mg podaje się minimalną zawartość magnezu w procentach masowych z dokładnością do dziesiątych lub setnych procenta. Według tego systemu, np. wlewek ze stopu AZ91 oznaczany jest kodem EN-MBMgAl9Zn1, a odlew wykonany ze stopu WE43 – EN-MCMgY4RE3Zr. Dodatkowo oznaczenie może zostać uzupełnione literą, określającą technologię odlewania („S” – odlewanie do form piaskowych, „K” – odlewanie do kokili, „D” – odlewanie ciśnieniowe, „L” – odlewanie metodą traconego wosku) lub stan dostawy („F” – stop w stanie lanym, „T4” – stop po przesycaaniu i samorzutnym starzeniu, „T5” – stop sztucznie starzony po odlaniu, „T6” – stop po przesycaaniu i sztucznym starzeniu).

### 2.2.3. Rola pierwiastków stopowych

Najczęściej stosowanym dodatkiem stopowym jest *aluminium*. Wykorzystywane jest głównie w stopach Mg-Al, w których tworzy z magnezem twarde wydzielenia fazy międzymetalicznej  $Mg_{17}Al_{12}$  [3, 37]. Powoduje umocnienie roztworowe stopu, rozdrobnienie ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz wzrost twardości i wytrzymałości na rozciąganie [38, 39]. Ponadto zmniejsza skurcz odlewniczy oraz poprawia lejność stopów Mg-Al poprzez zwiększenie różnicy pomiędzy temperaturą likwidus i solidus. Maksymalna rozpuszczalność aluminium w magnezie wynosi 12,7% w temperaturze eutektycznej (437°C) i maleje do 1,5% w temperaturze pokojowej, dzięki czemu stopy z dodatkiem aluminium są podatne na starzenie [40–42].

**Cynk**, zaraz po aluminium, jest uznawany za dodatek stopowy mający największy wpływ na właściwości stopów magnezu. Wraz z cyrkonem i metalami ziem rzadkich stosowany jest do wytwarzania stopów wysokowytrzymałych. Przeciwdziała także negatywnemu wpływowi zanieczyszczeń Fe i Ni na odporność na korozję. Podobnie jak aluminium, cynk poprawia właściwości wytrzymałościowe w temperaturze pokojowej oraz leżność stopów magnezu. Jednak jego dodatek w ilości powyżej 1% do stopów zawierających 7÷10% Al powoduje efekt odwrotny, natomiast powyżej 3% powoduje kruchość na gorąco i występowanie zjawiska mikroporowatości. Cynk zmniejsza rozpuszczalność aluminium w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg, zwiększając udział objętościowy faz powstających w procesie starzenia [25, 40, 43].

**Mangan** przyczynia się do zwiększenia granicy plastyczności stopów magnezu i ogranicza negatywny wpływ żelaza na ich odporność na korozję. Fe stanowiące zanieczyszczenie tworzy fazy międzymetaliczne z Al i Mn (głównie faza  $Al_5(Mn, Fe)_2$ ). Związywanie żelaza w fazach międzymetalicznych umożliwia obniżenie jego zawartości w ciekłym stopie poniżej rekomendowanych 50 ppm. Jeśli w stopie nie występuje żelazo, mangan tworzy z aluminium fazy typu  $Al_3Mn_5$ ,  $Al_2Mn$  i  $Al_4Mn$  o zróżnicowanej morfologii. W stopach komercyjnych zawartość Mn z reguły nie przekracza 1,5%, natomiast w obecności Al jego rozpuszczalność w stanie stałym spada do 0,3% [40, 44].

**Pierwiastki ziem rzadkich** (RE) stanowią jeden z kluczowych dodatków stopowych w stopach magnezu do pracy w podwyższonej temperaturze. Tworzą z magnezem stabilne termodynamicznie fazy międzymetaliczne o wysokiej temperaturze topnienia. Obecność wydzieleni tych faz na granicach ziaren skutkuje poprawą odporności na pełzanie [22]. W stopach komercyjnych pierwiastki ziem rzadkich dodawane są zazwyczaj w postaci mieszanin (*mischmetal* – zawierającej około 50% Ce, La, Nd i Pr oraz *didymium* – zawierającej około 85% Nd i około 15% Pr) [25]. Cer i lantan powodują poprawę właściwości mechanicznych stopów Mg-Al. W stopach niezawierających aluminium neodym w połączeniu z innymi pierwiastkami ziem rzadkich poprawia wytrzymałość w podwyższonej temperaturze, a wraz z gadolinem zwiększa leżność i ogranicza porowatość skurczową [45–47].

**Itr**, dzięki stosunkowo dużej rozpuszczalności w magnezie w stanie stałym (12,4%), umożliwia utwardzanie wydzieleniowe stopów magnezu. Ponadto w połączeniu z innymi pierwiastkami ziem rzadkich poprawia odporność na pełzanie i właściwości wytrzymałościowe w podwyższonej temperaturze [22, 48].



Wprowadzie **gadolin** zaliczany jest do metali ziem rzadkich, jednakże normy ASTM [34, 35] i literatura naukowa wyróżniają go jako osobny dodatek stopowy na tle innych pierwiastków z tej grupy, z uwagi na jego znaczący wpływ na właściwości wytrzymałościowe. Gadolin posiada także znacznie wyższą rozpuszczalność w stanie stałym w magnezie niż inne RE (23,5% w temperaturze 548°C) [49]. Umożliwia to kształtowanie właściwości mechanicznych stopów Mg-Gd w procesach utwardzania wydzieleniowego w szerokim zakresie. Dodatek gadolinu poprawia również odporność na korozję i stabilność warstwy pasywnej [50, 51].

Wprowadzenie **cyrkonu** do stopów magnezu powoduje silne rozdrobnienie ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Wprowadza się go w formie zaprawy Mg-Zr (ang. *master alloy*), bogatej w cząstki Zr o średnicy około 50  $\mu\text{m}$ . Z uwagi na dopasowanie parametrów sieci krystalicznych magnezu i cyrkonu, bogate w cyrkon cząstki stanowią heterogeniczne zarodki dla ziaren roztworu stałego. Dodatek ten stosowany jest w stopach zawierających cynk, srebro oraz pierwiastki ziem rzadkich. Nie może być natomiast stosowany w stopach z aluminium i manganem, ponieważ tworzy z nimi stabilne termodynamicznie fazy. Zr tworzy także niepożądane związki z H, Fe, Si, C, O i N nawet przy minimalnej zawartości tych pierwiastków w materiale. Związanie cyrkonu w fazach międzymetalicznych i związkach chemicznych powoduje obniżenie jego zawartości w roztworze stałym. Skutkuje to pogorszeniem efektu rozdrobnienia, który zależy nie od całkowitej zawartości cyrkonu w stopie, a od ilości cyrkonu rozpuszczonego w roztworze stałym [25, 40, 52].

**Srebro** dodawane jest do stopów magnezu w celu zwiększenia efektów umocnienia roztworowego i wydzieleniowego. Skutkuje to poprawą właściwości mechanicznych i odporności na pełzanie [53].

**Stront** w stopach magnezu zwiększa właściwości wytrzymałościowe, poprawia odporność na pełzanie i korozję oraz lejność. Zmniejsza natomiast właściwości plastyczne. Mikrododatek strontu prowadzi do znacznego rozdrobnienia ziarna. W stopach zawierających do 6% aluminium i do 2,5% strontu o poprawie właściwości decyduje względna objętość faz międzymetalicznych typu  $\text{Al}_2\text{Sr}$ ,  $\text{Al}_4\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  oraz  $\text{Al}_3\text{Mg}_{13}\text{Sr}$  [44, 54, 55]. W ostatnich latach opracowano także stopy z układu Mg-Al-Ca-Sr do pracy w podwyższonej temperaturze, w których stront zwiększa rozpuszczalność wapnia i aluminium w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg, korzystnie wpływając na umocnienie roztworowe [56, 57].

Jednym z pierwiastków stopowych, powodujących wzrost właściwości wytrzymałościowych stopów magnezu w podwyższonej temperaturze oraz ich odporności na pełzanie jest również *krzem*. Dodatek ten pogarsza jednak lejność, a przy jednoczesnym zanieczyszczeniu żelazem znacznie obniża odporność na korozję. W odlewanych grawitacyjnie stopach z dodatkiem krzemu wydzielająca się w skupiskach przypominających chińskie pismo faza  $Mg_2Si$  powoduje spadek właściwości mechanicznych w temperaturze pokojowej. Dlatego wyroby ze stopów Mg-Si wytwarza się technologią odlewania ciśnieniowego, która zapewnia odpowiednią dyspersję fazy  $Mg_2Si$  w strukturze stopu [22, 58].

*Wapń* zmniejsza skłonność do utleniania stopów magnezu w stanie ciekłym i podczas obróbki cieplnej. Poprawia właściwości plastyczne oraz zwiększa wytrzymałość i odporność na pełzanie. Dodatek Ca powoduje rozdrobnienie ziarna w stopach Mg-Al i Mg-Zn. W stopach zawierających cyrkon intensyfikuje pozytywny wpływ tego pierwiastka na rozdrobnienie ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Wapń w stężeniu powyżej 0,3% mas. zwiększa podatność na pękanie podczas spawania [22, 44, 59].

*Cyna* zwiększa plastyczność stopów magnezu i zmniejsza ich tendencję do pęknięcia w czasie przeróbki plastycznej na gorąco. Tworzy również z magnezem układ o ograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym, w którym występuje faza międzymetaliczna  $Mg_2Sn$  o stosunkowo wysokiej temperaturze topnienia ( $770^\circ C$ ). Umożliwia to utwardzanie wydzieleniowe stopów Mg-Sn, powodujące poprawę ich odporności na pełzanie i wytrzymałości w podwyższonej temperaturze [60–63].

*Bizmut* zyskuje w ostatnich latach na znaczeniu jako potencjalny substytut pierwiastków ziem rzadkich. Poprawia właściwości wytrzymałościowe stopów magnezu w podwyższonej temperaturze oraz ich odporność na pełzanie. Stopy Mg-Bi są mogą być utwardzane wydzieleniowo. Występująca w ich strukturze faza  $Mg_3Bi_2$  charakteryzuje się stabilnością termodynamiczną i wysoką temperaturą topnienia ( $821^\circ C$ ) [64, 65]. W stopach Mg-Al dodatek bizmutu powoduje rozdrobnienie wydzieleni fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  i ograniczenie ich rozrostu podczas starzenia oraz poprawę odporności na korozję [37, 66]. Wprowadzenie bizmutu skutkuje także rozdrobnieniem ziarna roztworu stałego [67, 68]. Bizmut jest uznawany za obiecujący dodatek stopowy w materiałach biomedycznych [69].

*Antymon* tworzy z magnezem stabilną termodynamicznie fazę  $Mg_3Sb_2$  o wysokiej temperaturze topnienia. Jej obecność w strukturze stopu przyczynia się do poprawy

odporności na pełzanie oraz właściwości mechanicznych, szczególnie w podwyższonej temperaturze. Ma jednak negatywny wpływ na odporność korozyjną stopów magnezu [37, 70].

Gęstość stopów magnezu może zostać jeszcze bardziej obniżona poprzez dodatek *litu*. Lit powoduje spadek wytrzymałości przy jednoczesnej poprawie właściwości plastycznych, dlatego stosuje się go często w stopach do przeróbki plastycznej. Po przekroczeniu zawartości 11% Li w strukturze powstaje faza  $\beta$ -Li, krystalizująca sieci regularnej przestrzennie centrowanej. Jej obecność dodatkowo poprawia plastyczność. Stopy Mg-Li mogą być utwardzane wydzieleniowo z uwagi na ograniczoną rozpuszczalność litu w magnezie w stanie stałym (do 5,5% Li). Mają jednak tendencję do przestarzenia w temperaturze powyżej 60°C, co skutkuje pogorszeniem właściwości mechanicznych [40, 71].

*Żelazo* stanowi zanieczyszczenie i nawet niewielka jego ilość znacząco obniża odporność stopów magnezu na korozję. Zazwyczaj jego zawartość mieści się w granicach 0,01÷0,03%, jednak, aby uzyskać wysoką odporność na korozję nie powinna ona przekraczać 0,005%. Źródłem zanieczyszczenia jest najczęściej dyfuzja żelaza z materiału tygla do ciekłego stopu. Proces ten zachodzi z dużą intensywnością podczas topienia stopów magnezu w tyglu stalowym w temperaturze powyżej 730°C [25, 72, 73].

Nawet niewielkie stężenie *niklu* znacznie obniża odporność stopów magnezu na korozję. Zawartość niklu zazwyczaj mieści się w granicach 0,01÷0,03%, a dla uzyskania maksymalnej odporności na korozję powinna być mniejsza niż 0,005% [25]. Nikiel stanowi jednak pożądany dodatek w stopach magnezu, które w przyszłości mogą zostać zastosowane do magazynowania wodoru [74].

*Miedź* w ilości przekraczającej 0,05% negatywnie wpływa na odporność korozyjną stopów magnezu, jednak poprawia ich wytrzymałość w podwyższonej temperaturze [25].

#### 2.2.4. Ogólna charakterystyka

Stopy magnezu charakteryzują się gęstością na poziomie ok. 1,8 g/cm<sup>3</sup>, wysoką wytrzymałością właściwą i korzystnymi właściwościami mechanicznymi ( $R_m$  niektórych stopów amorficznych i nanokrystalicznych oraz stopów z układów Mg-Y i Mg-Gd po przeróbce plastycznej i utwardzaniu wydzieleniowym przekracza 500 MPa) [4, 75, 76]. Posiadają dobrą lejność, skrawalność i spawalność w atmosferach kontrolowanych. Mają również dużą zdolność do tłumienia drgań mechanicznych i zakłóceń

elektromagnetycznych oraz wysoką odporność na korozję gazową. Nie bez znaczenia jest też duża dostępność magnezu oraz możliwość recyklingu jego stopów. Z tego względu nowoczesne stopy magnezu znajdują zastosowanie między innymi w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, zbrojeniowym i kosmicznym. Coraz częściej stosuje się je także do wytwarzania elementów aparatury automatycznej, maszyn, sprzętów gospodarstwa domowego i urządzeń elektronicznych. W ostatnich latach stopy magnezu (również o strukturze amorficznej) znajdują zastosowanie jako biomateriały, przeznaczone na implanty. Mimo to szersze zastosowanie stopów magnezu ograniczają głównie: mały moduł sprężystości podłużnej, mała plastyczność oraz słaba odporność na pełzanie i korozję elektrochemiczną [4].

Za najbardziej powszechny uchodzi podział stopów magnezu na odlewnicze i do przeróbki plastycznej. W ostatnich latach stwierdzono pozytywny wpływ odkształcenia plastycznego na właściwości wytrzymałościowe stopów magnezu oraz rozwinięto technologie przeróbki plastycznej. Z tego względu wiele stopów klasyfikowanych dotychczas jako typowo odlewnicze, m. in. z układów Mg-Al, Mg-Zn czy Mg-RE, zaczęto stosować jako stopy do przeróbki plastycznej. Zapoczątkowało to stopniowe zacieranie się tej granicy [77–80].

Ze względu na skład chemiczny odlewnicze stopy magnezu dzieli się na stopy z dodatkiem aluminium i stopy z dodatkiem cyrkonu. Pierwsza grupa zawiera 3÷10% Al oraz Zn (AZ91) i Mn (AM50 i AM60) jako główne dodatki stopowe. Zalicza się do niej także stopy z układów Mg-Si (AS21 i AS41), Mg-Al-RE (AE42 i AE44) oraz Mg-Al-Sr (AJ52 i AJ62). Większość stopów Mg-Al wytwarzana jest technologią odlewania ciśnieniowego. Wyjątek stanowi stop AZ91, który z uwagi na dobre właściwości wytrzymałościowe oraz drobnoziarnistą strukturę może być także odlewany grawitacyjnie. Odlewy ze stopu AZ91 wymagają jednak obróbki cieplnej, aby uzyskać zadowalające właściwości wytrzymałościowe [22, 56]. Stopy z dodatkiem aluminium cechuje niski koszt wytwarzania, dobra wytrzymałość na rozciąganie i plastyczność oraz odporność na korozję atmosferyczną. Ich główną wadą jest natomiast niska temperatura eksploatacji, nie przekraczająca 120°C (175°C w przypadku stopów AE i AJ) [3, 81]. Z uwagi na porowatość oraz małą grubość ścianek odlewów, stop Mg-Al odlewane ciśnieniowo nie są obrabiane cieplnie. Nie ma zatem możliwości poprawy ich właściwości mechanicznych poprzez utwardzanie wydzieleniowe [56]. Stopy Mg-Al wykorzystuje się głównie w przemyśle motoryzacyjnym na elementy konstrukcji nadwozia i bloków silnika, ramy siedzeń, kierownice, panele sterowania,

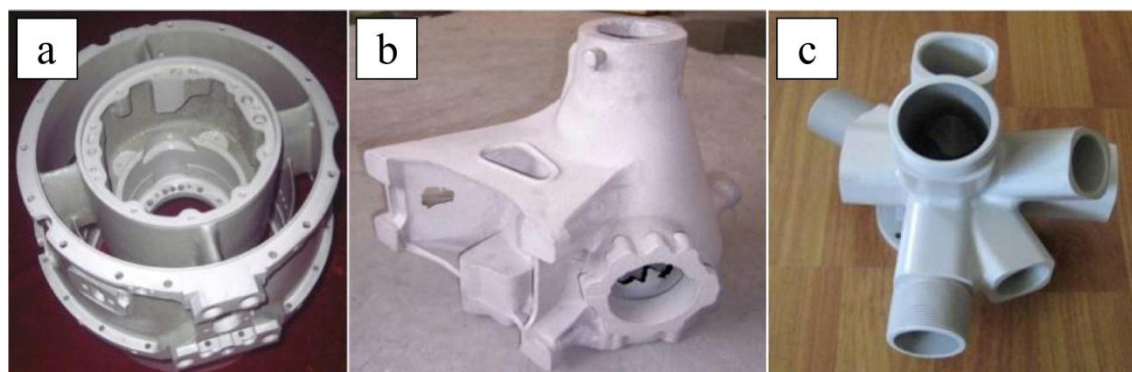
obudowy reflektorów i felgi (Rys. 7). Są także stosowane w przemyśle elektronicznym, narzędziowym, w sprzętach gospodarstwa domowego i na niektóre elementy samolotów wojskowych (obudowy przekładni i wlotu silnika). Ze stopów Mg-Al wykonuje się także części do samolotów cywilnych (Boeing 737, 747, 757 i 767). Są to między innymi komponenty do odwracaczy ciągu oraz po nowelizacji normy SAE AS8049D [82], zawierającej wytyczne projektowe dla siedzeń lotniczych, również ramy foteli.



Rys. 7. Przykładowe wykorzystanie stopów magnezu w przemyśle motoryzacyjnym [13]

Drugą grupę odlewniczych stopów magnezu stanowią stopy zawierające cyrkon oraz inne dodatki - głównie metale ziem rzadkich, itr, srebro i cynk. Zalicza się do niej stopy z układów Mg-RE-Zn-Zr (EZ33), Mg-Ag-RE-Zr (QE22), Mg-Y-RE-Zr (WE43, WE54), Mg-Nd-Gd-Zr (EV31A) oraz nowoczesne stopy Mg-Gd i Mg-Sc. Zastąpienie aluminium innymi pierwiastkami stopowymi prowadzi do wyeliminowania niskotopliwej fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  i utworzenia w strukturze wysokotopliwych faz międzymetalicznych. Dyspersyjne wydzielenia tych faz, uzyskiwane w procesach obróbki cieplej, powodują poprawę właściwości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie. Z tego powodu stopy magnezu z tej grupy mogą być eksploatowane w warunkach obciążenia mechanicznego w temperaturze powyżej  $200^{\circ}C$  (nawet powyżej  $250^{\circ}C$  w przypadku stopów Mg-RE i Mg-Sc). Ich wadą jest jednak wysoka cena, wynikająca z konieczności stosowania drogich dodatków stopowych [3, 22, 83]. Wytwarzane są głównie technologią odlewania grawitacyjnego do form piaskowych. Znajdują zastosowanie m. in. na odpowiedzialne odlewy dla lotnictwa i przemysłu kosmicznego, od których wymaga się dużej niezawodności i małej masy (Rys. 8). Wytwarza się z nich obudowy silników odrzutowych (Pratt&Whitney F119, PW-100/150 i PT-6), obudowy przekładni i głowic wirników śmigłowców (CH-47 Chinook, AH-64 Apache, Sikorsky H-60),

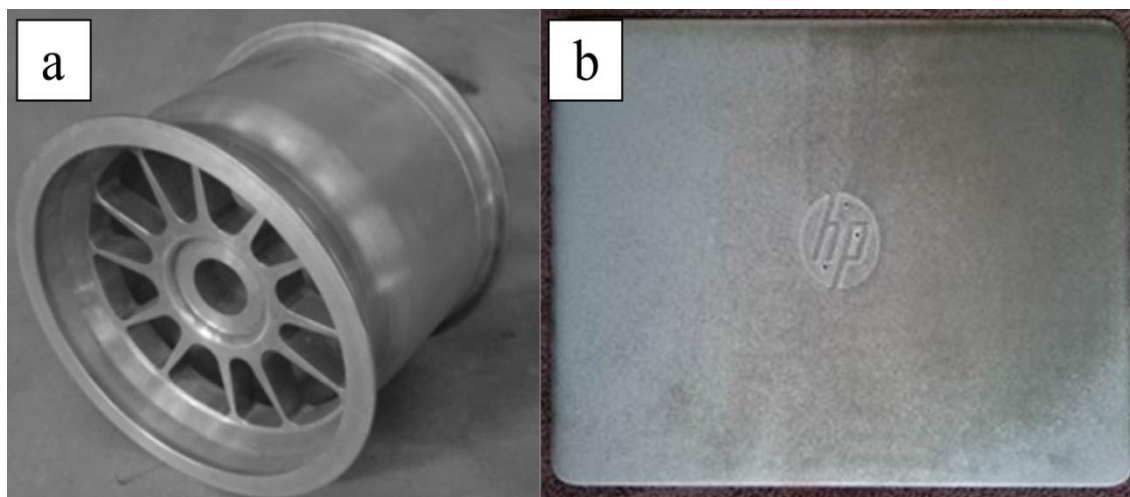
elementy i bloki silnika samochodów wyścigowych oraz komponenty pojazdów wojskowych [84, 85].



Rys. 8. Typowe elementy, wykonane ze stopów Mg-RE: obudowa silnika pocisku raketowego (a), obudowa przekładni helikoptera (b), element konstrukcji satelity (c) [84]

Stopy do przeróbki plastycznej nie są tak popularne, jak stopy odlewnicze, ze względu na ograniczone możliwości kształtowania. Wynika to z bardzo małej odkształcalności magnezu w temperaturze pokojowej (poślizg tylko w płaszczyźnie bazowej). Dlatego większość procesów przeróbki plastycznej prowadzi się w temperaturze powyżej 200°C, gdy zostają aktywowane dodatkowe systemy poślizgu w płaszczyznach pryzmatycznych i piramidalnych. Temperatura przeróbki plastycznej jest ściśle związana ze składem chemicznym stopu, ponieważ dodatki stopowe powodują obniżenie energii błędu ułożenia. Obniżenie EBU sprzyja procesom rekrytalizacji oraz rozdrobnieniu ziarna podczas odkształcenia i skutkuje poprawą właściwości mechanicznych [4, 86, 87]. Stopy magnezu do przeróbki plastycznej dzieli się na trzy główne grupy. Pierwsza z nich to najpowszechniej stosowane stopy z dodatkiem aluminium oraz cynku i manganu z układów Mg-Mn (M1, M2), Mg-Al-Zn (AZ21, AZ31, AZ61, AZ80) i Mg-Zn-(Mn, Cu) (ZM21, ZC71). Kształtowane są głównie poprzez wyciskanie lub walcowanie, rzadziej kucie i tłoczenie [22]. W ostatnich latach coraz większe zastosowanie znajduje metoda *twin roll casting*, polegająca na odlewaniu ciekłego stopu pomiędzy walce. Zaletą tego procesu jest ograniczenie liczby operacji walcowania i wielokrotnego nagrzewania wsadu [80]. Przerabiane plastycznie stopy Mg-Al, Mg-Mn i Mg-Zn stosuje się głównie na anody, różnego rodzaju okładziny, elementy konstrukcyjne ramy i poszycia pojazdów (m. in. w samochodach Renault i Porsche), obudowy urządzeń elektronicznych, felgi oraz proste odkuwki (Rys. 9a) [13, 86, 88]. Druga grupa, podobnie jak w przypadku stopów odlewniczych, obejmuje wieloskładnikowe stopy z dodatkiem Zn, RE, Y, Zr oraz wcześniej Th z układów Mg-Zn-Zr (ZK30, ZK40 i ZK60), Mg-Zn-RE (ZE10),

Mg-Y-RE-Zr (WE43, WE54) oraz Mg-Th (HK31, HM21, HZ11). Dominującą technologią przeróbki plastycznej tej grupy stopów jest wyciskanie, rzadziej kucie i walcowanie. Zastosowanie przerabianych plastycznie stopów magnezu, zawierających pierwiastki ziem rzadkich i cyrkon było dotychczas ograniczone z uwagi na wysoką cenę. Wykorzystywano je głównie na elementy konstrukcyjne samolotów (np. Tupolew-204) [4, 89]. Zaliczane do tej grupy stopy Mg-Th charakteryzują się najwyższą odpornością na pełzanie ze wszystkich stopów magnezu (nawet do 350°C). Jednak ze względu na radioaktywność toru zostały one wycofane, a ich dalszy rozwój zatrzymany, mimo korzystnych właściwości [89, 90]. Ostatnią grupę stanowią ultralekkie stopy z dodatkiem litu (LA141, LZ91). Charakteryzują się one dobrą plastycznością, natomiast ich wadą jest słaba odporność na korozję i niska wytrzymałość. Z uwagi na bardzo małą gęstość stosowane są w przemyśle lotniczym, kosmicznym i elektronicznym (Rys. 9b) [4, 71].



Rys. 9. Felga samochodowa ze stopu AZ80 - element kuty (a) [88] oraz obudowa laptopa wykonana z blachy ze stopu LZ91 (b) [13]

Coraz większe znaczenie zyskują również stopy amorficzne i stopy wytwarzane z wykorzystaniem niekonwencjonalnych technologii, takich jak krzepnięcie z dużymi szybkościami (ang. *rapid solidification process*). Charakteryzują się one znacznie wyższymi właściwościami wytrzymałościowymi i zwiększoną odpornością na korozję w stosunku do tradycyjnych stopów [76, 91]. Szkła metaliczne na bazie magnezu, głównie z układu Mg-Ca-Zn, dzięki dobrej odporności na korozję i możliwości kontrowania jej szybkości znalazły dotychczas zastosowanie między innymi jako materiały na implanty trwałe i biodegradowalne. Nie wywołują one negatywnych skutków związanych z wchłanianiem szkodliwych pierwiastków, a kontrolowanie

procesu ich korozji w organizmie człowieka ułatwia proces leczenia [33]. Najbardziej obiecujące właściwości mechaniczne wykazują natomiast stopy z układów Mg-Cu oraz Mg-*X-La*, gdzie *X* = Ni, Cu, a *La* - lantanowce. Wytrzymałość na rozciąganie niektórych stopów z tej grupy przekracza 1000 MPa [75]. Poddanie wyżarzaniu taśm amorficznych, wytworzonych w procesie krzepnięcia z dużymi szybkościami prowadzi do uzyskania materiałów o strukturze nanokrystalicznej o wytrzymałości na rozciąganie nawet do 930 MPa (np. stop  $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ ) [76].

### 2.2.5. Kierunki rozwoju

Stopy magnezu uznawane są za materiał XXI wieku. Według analizy przeprowadzonej przez Xu i in. [92] na łamach *Journal of Magnesium and Alloys* oraz pracy Songa i in. [4], rozwój stopów magnezu dokonuje się obecnie w sześciu kierunkach:

- analiza zjawisk strukturalnych,
- poprawa właściwości mechanicznych,
- badanie procesów korozji,
- rozwój technologii wytwarzania,
- projektowanie materiałów kompozytowych,
- projektowanie materiałów funkcjonalnych.

Większość z nich pokrywa się z kierunkami, przedstawionymi w 2001 roku przez Mordike i Eberta [3], co podkreśla ich aktualność i duży potencjał rozwojowy stopów magnezu.

Zjawiska, zachodzące w mikrostrukturze stanowiły od zawsze fundament badań nad rozwojem stopów magnezu. W przypadku stopów odlewniczych badania te koncentrowały się w ostatnich latach na charakterystyce mikrostruktury stopów Mg-RE-TM (gdzie TM oznacza metal przejściowy: Zn, Cu, Ni, Mn) oraz jej wpływu na właściwości wytrzymałościowe i odporność na korozję. Jednym z najistotniejszych odkryć w tej dziedzinie są fazy typu LPSO (ang. *long-period stacking ordered*), występujące m.in. w stopach Mg-Gd z dodatkiem metali przejściowych (Zn, Cu, Ni, Mn). Ich unikalna struktura krystalograficzna i koherencja z osnową korzystnie wpływają na właściwości wytrzymałościowe [4]. Badania nad stopami Mg-Sm-Zn-Zr dostarczyły informacji na temat wpływu morfologii fazy  $Mg_{41}Sm_5$ , a w ujęciu ogólnym faz Mg-RE, na odporność korozyjną stopów magnezu z pierwiastkami ziem rzadkich. Li i in. [93] wykazali, że rozdrobnienie i homogenizacja wydzieleni faz Mg-RE skutkuje utworzeniem jednorodnej warstwy produktów korozji, spowalniającej dalsze procesy



niszczenia materiału. Wysoka cena i ograniczony dostęp do pierwiastków ziem rzadkich są natomiast bezpośrednią przyczyną wysiłków podejmowanych w celu opracowania nowych stopów, niezawierających dodatku RE (Mg-Al-Ca-Sr, Mg-Zn-Al, Mg-Sn-Zn). Liczne badania dotyczą także modyfikacji komercyjnych stopów Mg-Al, m. in. dodatkami krzemu, manganu, cyny, antymonu, czy bizmutu, w celu podwyższenia maksymalnej temperatury ich pracy [56, 81, 94–101]. Postępy w dziedzinie badań mikrostruktury stopów magnezu do przeróbki plastycznej obejmują głównie zagadnienia związane z procesami rekrytalizacji statycznej i dynamicznej. Cel wielu badań stanowi także poprawa stabilności termicznej stopów o określonej teksturze oraz ich podatności na przeróbkę plastyczną poprzez osłabienie tekstury bazowej. W ostatnich latach opracowano również wysokowytrzymałe stopy do przeróbki plastycznej z układów Mg-Al-Ca i Mg-Sn-Ca oraz ultralekkie stopy Mg-Li [4, 71]. Równie istotny rozwój dokonuje się w przypadku przerabianych plastycznie stopów Mg-Gd, które wykazują jednocześnie wysoką wytrzymałość i dobrą plastyczność. Ich korzystne właściwości, podobnie jak w przypadku odlewniczych stopów Mg-Gd, wynikają z obecności faz typu LPSO w strukturze [4, 102].

Stopy magnezu jako typowy materiał konstrukcyjny, wymagają ciągłych badań nad poprawą wytrzymałości i trwałości, dlatego też poszukiwania nowych możliwości poprawy właściwości mechanicznych stopów magnezu stały się jednym z głównych kierunków badawczych. W ostatnich latach opracowano między innymi nowe sposoby poprawy właściwości wytrzymałościowych poprzez przeróbkę plastyczną, np. wyciskanie, walcowanie czy przeciskanie przez kanał kątowy (ECAP). Znaczący wpływ na wytrzymałość ma także modyfikacja struktury stopów, co jest ściśle związane z pierwszym z opisanych kierunków rozwoju [92]. Równoległe trwają badania nad kształtowaniem właściwości mechanicznych stopów magnezu w procesach obróbki cieplnej. Większość badań prowadzonych w tym zakresie skupia się na optymalizacji stosunku wytrzymałość – plastyczność. Odpowiednio zaprojektowana obróbka cieplna pozwoliła na uzyskanie grupy nowoczesnych stopów o bardzo wysokiej wytrzymałości i dobrej plastyczności (Mg-Gd-Y). Badania nad odpornością na pełzanie doprowadziły do opracowania nowych stopów przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze: Mg-Gd o wysokiej zawartości gadolinu, Mg-Sc oraz stopów niezawierających pierwiastków ziem rzadkich z układów Mg-Al-Ca-Sr, czy Mg-Sn [4, 56, 103, 104]. Przedmiotem intensywnych badań są także wysokowytrzymałe szkła metaliczne. Materiałami osiagającymi jedne z najwyższych właściwości wytrzymałościowych są wieloskładnikowe amorficzne stopy Mg-Cu. Należący do tej

grupy stop  $Mg_{75}Cu_{13,33}Y_{6,6}Zn_5$  wykazuje wytrzymałość na rozciąganie na poziomie 1040 MPa przy zachowaniu wysokiej plastyczności 19%. Wysokie właściwości wytrzymałościowe w połączeniu z małą gęstością i łatwością uzyskania struktury amorficznej czynią z nich obiecujące materiały konstrukcyjne dla przemysłu lotniczego i kosmicznego [75, 105, 106].

Słaba odporność na korozję jest jednym z kluczowych czynników ograniczających zastosowanie stopów magnezu na szeroką skalę. Dlatego prowadzone są liczne badania w celu poznania mechanizmów korozji i możliwości poprawy odporności korozyjnej poprzez obróbkę powierzchniową i modyfikację składu chemicznego [92]. Wiele badań poświęconych jest również procesom korozji stopów magnezu w rzeczywistym środowisku eksploatacji. Dotychczasowe badania korozji w roztworze 3,5% NaCl, odnoszone często do korozji w wodzie morskiej, wskazywały na bardzo słabą odporność stopów magnezu na działanie tego środowiska. Cao i in. [107] wykazali, że szybkość korozji w syntetycznej wodzie morskiej jest w rzeczywistości dwukrotnie mniejsza niż w 3,5% NaCl, najprawdopodobniej za sprawą obecnych w wodzie morskiej  $MgCl_2$  i  $Na_2SO_4$ , pełniących funkcję inhibitorów. Znaczący postęp dokonuje się również w dziedzinie biomateriałów na bazie magnezu, w szczególności stopów i szkieł metalicznych z dodatkiem Ca i Zn. Dobra odporność na korozję pozwala zastosować je na wszczepy trwałe, natomiast dokładana charakterystyka procesów degradacji struktury w środowiskach fizjologicznych umożliwia zaprojektowanie implantów biodegradowalnych [4, 33, 105].

Rozwój w dziedzinie wytwarzania stopów magnezu obejmuje nie tylko ciągłe doskonalenie stosowanych obecnie technologii, ale także ich modyfikację i opracowywanie nowych metod produkcji. Prowadzone w ostatniej dekadzie badania nad wytwarzaniem stopów magnezu metodą *twin roll casting* spowodowały wzrost zainteresowania tą technologią ze strony przemysłu. Ciągłe odlewanie ciekłego stopu między walce pozwala ograniczyć liczbę operacji i uzyskać produkt końcowy w postaci blachy w jednym procesie [80]. Poprzez zastosowanie statycznego pola magnetycznego podczas krzepnięcia stopów odlewniczych możliwe są: uzyskanie kierunkowości struktury, modyfikacja składu fazowego oraz poprawa właściwości mechanicznych. Dzięki badaniom nad procesami rekrytalizacji zoptymalizowano temperatury wyciskania, co pozwoliło na wytworzenie drobnoziarnistych stopów o dobrych właściwościach mechanicznych i plastyczności. Opracowano także procesy ciągłego wyciskania stopów magnezu oraz przeróbki plastycznej kompozytów na ich osnowie

[4]. Istotny postęp dokonał się również w zakresie rafinacji stopów odlewniczych. Czystość stopu znacząco wpływa na jego właściwości mechaniczne i odporność na korozję. Zaproponowana przez Pana i in. [108] metoda MSPT (ang. *melt self-purifying technology*) pozwoliła na znaczne obniżenie zawartości zanieczyszczeń (Fe, Si) w komercyjnych stopach AZ31, AZ61, AM50, AM60 i ZK60 bez stosowania topników i innych dodatkowych środków. Prowadzone są również badania nad wytwarzaniem stopów magnezu z wykorzystaniem technologii przyrostowych, cieszących się w ostatnich latach rosnącą popularnością [4].

Jednym ze stosunkowo nowych kierunków rozwoju jest wytwarzanie kompozytów na osnowie magnezu i jego stopów, zawierających zbrojenie w postaci cząstek, włókien, nanomateriałów węglowych (nanorurki, grafen), czy struktur przestrzennych, takich jak piany [109–111]. Wprowadzenie zbrojenia skutkuje najczęściej poprawą właściwości mechanicznych, odporności na pełzanie i podatności na przeróbkę plastyczną [4]. Nowym podejściem jest także wytwarzanie kompozytów bimetalowych ze stopów magnezu z różnych grup, np. AZ31/WE43. Charakteryzują się one dobrą wytrzymałością na rozciąganie i ściskanie oraz podatnością na przeróbkę plastyczną przy jednoczesnym obniżeniu ceny materiału [112]. W przypadku materiałów kompozytowych istotny problem stanowi wysoka reaktywność magnezu, utrudniająca wytworzenie dobrego połączenia pomiędzy osnową a zbrojeniem. Jakość tego połączenia decyduje o właściwościach materiału kompozytowego. Dlatego w ostatnich latach zaproponowane zostały rozwiązania, mające na celu jej poprawę poprzez wstępną obróbkę zbrojenia (podgrzanie, modyfikacja powierzchni). Dobre efekty uzyskano między innymi poprzez modyfikację nanopłatków grafenu wytworzonymi *in-situ* nanocząstkami MgO [4, 113].

Od współczesnych materiałów często wymaga się nie tylko wytrzymałości i trwałości, ale także właściwości dzięki którym materiał może pełnić dodatkowe funkcje. Zapoczątkowało to w ostatniej dekadzie intensywny rozwój materiałów funkcjonalnych na bazie magnezu. Stopy magnezu z uwagi na biogodność oraz wytrzymałość i gęstość zbliżoną do ludzkich kości znajdują coraz szersze zastosowanie jako materiały biomedyczne na wszczepy kostne, stenty, itp. Badania prowadzone są między innymi nad krystalicznymi i amorficznymi biomateriałami z układów Mg-Zn-Gd, Mg-Zn-Ca, Mg-Li-Ca, Mg-Zn-Y. Jako biomateriały stosowane są też komercyjne stopy Mg-Al-Zn (AZ) oraz Mg-Y-RE-Zr (WE) [4, 33, 69]. W dobie tzw. rewolucji wodorowej poszukuje się materiałów do magazynowania

wodoru w stanie stałym. Stopy z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich, niklu oraz kobaltu ( $\text{Nd}_4\text{Mg}_{80}\text{Ni}_8$ ,  $\text{Mg}_{55}\text{Co}_{45}$ ) są uznawane w tym ujęciu za perspektywiczne ze względu na dostępność składników, dużą zdolność do magazynowania wodoru oraz stosunkowo niską cenę. Ponadto trwają prace nad stopami magnezu na elektrody baterii magnezowo-powietrznych i magnezowo-jonowych, które w przyszłości mogą znaleźć zastosowanie w pojazdach elektrycznych. Rozwijane są także materiały termoelektryczne (np.  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ ) oraz pochłaniające drgania mechaniczne (stopy Mg-Gd-Y-Zn) i promieniowanie elektromagnetyczne (stopy Mg-Zn-Y, kompozyty Mg-Fe oraz Mg-Ti) [4].

### **2.3. Mikrostruktura i właściwości odlewniczych stopów magnezu**

#### **2.3.1. Stopy Mg-Al**

Stopy Mg-Al są najpowszechniej stosowanymi stopami magnezu. Charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi w temperaturze pokojowej oraz stosunkowo dobrą odpornością na korozję atmosferyczną i w środowisku mgły solnej. Z uwagi na bardzo dobre właściwości odlewnicze i niską cenę stosowane są głównie na odlewy ciśnieniowe w produkcji wielkoseryjnej. Niektórzy autorzy określają je jako praktycznie niemożliwe do zastąpienia innymi stopami magnezu [83, 114]. Ich główną wadą jest niska temperatura eksploatacji, związana z obecnością fazy  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  w strukturze. Faza ta zwiększa wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze pokojowej, jednak charakteryzuje się niską temperaturą topnienia ( $462^\circ\text{C}$ ) i obniża odporność na pełzanie [115, 116]. Próby poprawy właściwości wytrzymałościowych w podwyższonej temperaturze i odporności na pełzanie tej grupy stopów polegają na ograniczeniu udziału objętościowego fazy  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  poprzez związanie aluminium w fazach międzymetalicznych lub umocnienie granic ziaren wydzieleniami faz o wysokiej temperaturze topnienia [114, 117–119]. W efekcie opracowano między innymi stopy Mg-Al-RE (AE), Mg-Al-Ca (AX), Mg-Al-Sr (AJ) oraz Mg-Al-Si (AS) [98, 114].

#### ***Stopy Mg-Al-Zn i Mg-Al-Mn***

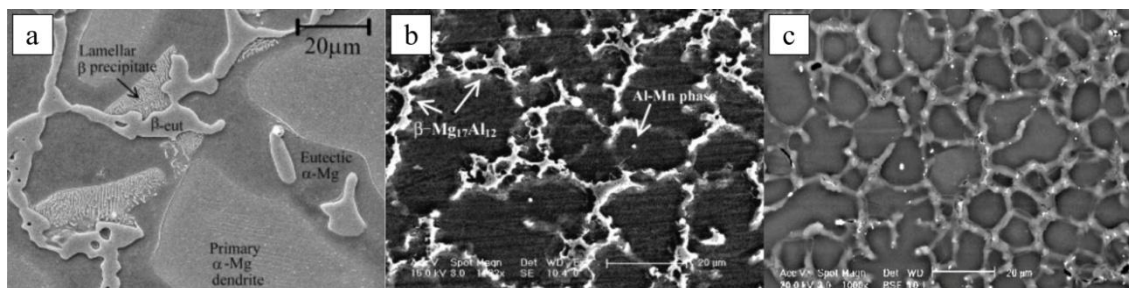
Dotychczas największe zastosowanie znalazły odlewnicze stopy z układów Mg-Al-Zn (AZ91) i Mg-Al-Mn (AM50, AM60) [114]. Charakteryzują się one stosunkowo dobrymi właściwościami mechanicznymi do temperatury około  $120^\circ\text{C}$  (Tab. 3). Mikrostruktura stopów Mg-Al-Zn i Mg-Al-Mn w stanie lanym składa się z roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz fazy  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . W stopach odlewanych ciśnieniowo faza  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

jest całkowicie oddzielona od roztworu stałego (fazy eutektyczne  $\alpha$ -Mg i  $Mg_{17}Al_{12}$  są oddzielone od siebie wyraźną granicą międzyfazową) (Rys. 10b, c). W odlewanym grawitacyjnie stopie AZ91 przyjmuje ona formę masywnych wydzieleni i tworzy z roztworem stałym częściowo rozdzieloną (zawierającą wysepki roztworu stałego) eutektykę na granicach jego ziaren lub płytkowe wydzielenia, powstające podczas nieciągłej przemiany dyfuzyjnej (Rys. 10a). Poza fazą  $Mg_{17}Al_{12}$  w stopach AM50 i AM60 mogą występować globularne wydzielenia fazy  $Al_8Mn_5$ , a w stopie AZ91 dodatkowo wydzielenia fazy  $Mg_2Si$ . Ponadto stop AZ91 po odlewaniu grawitacyjnym powinien być utwardzany wydzieleniowo [120–122].

Tab. 3. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów Mg-Al-Zn (AZ91) i Mg-Al-Mn (AM50, AM60) [123]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]				Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Al	Zn	Mn	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A, [%]
AZ91	reszta	8,3÷9,7	0,4÷1,0	>0,1	200÷260 <sup>•</sup> 240 <sup>■</sup>	140÷170 <sup>•</sup> 150 <sup>■</sup>	1÷6 <sup>•</sup> 2 <sup>■</sup>
AM50	reszta	4,4÷5,5	<0,2	>0,1	180÷230 <sup>•</sup>	110÷130 <sup>•</sup>	5÷15 <sup>•</sup>
AM60	reszta	5,5÷6,5	<0,2	>0,1	190÷250 <sup>•</sup>	120÷150 <sup>•</sup>	4÷14 <sup>•</sup>

<sup>•</sup>odlew ciśnieniowy; <sup>■</sup>odlew grawitacyjny do formy piaskowej w stanie T6 (przesycony i sztucznie starzony)



Rys. 10. Mikrostruktura stopu AZ91 odlewanego grawitacyjnie (a) [120] i ciśnieniowo (b) [122] oraz stopu AM50 odlewanego ciśnieniowo (c) [121]

### Stopy Mg-Al z dodatkami metali ziem rzadkich i metali ziem alkalicznych

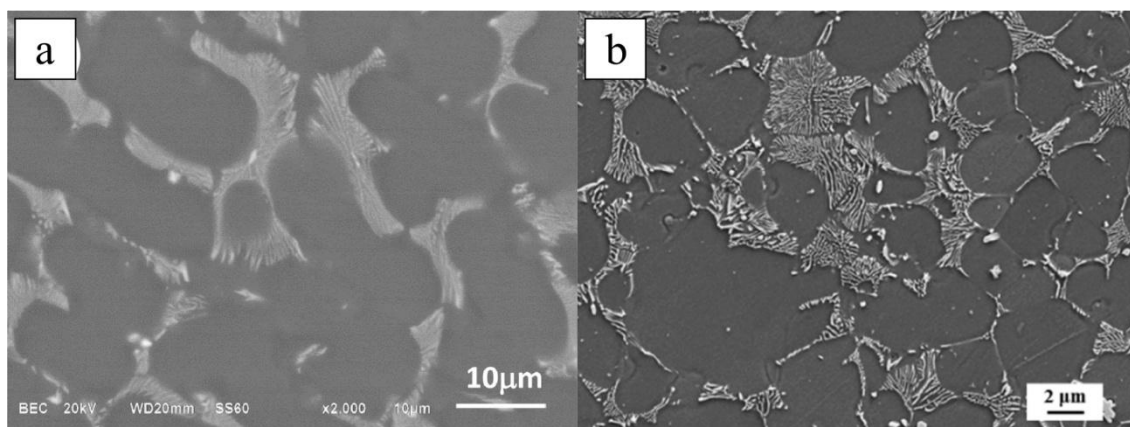
Metale ziem rzadkich oraz metale ziem alkalicznych wykazują duże powinowactwo chemiczne do aluminium. Wprowadzenie ich do stopów Mg-Al powoduje związanie tego pierwiastka w fazach międzymetalicznych z układów Al-RE, Al-Ca, Al-Sr i Al-Ba oraz fazach potrójnych, zawierających dodatkowo magnez. W efekcie dochodzi do ograniczenia powstawania w strukturze fazy  $Mg_{17}Al_{12}$ . Skutkuje to poprawą odporności na pełzanie i właściwości wytrzymałościowych w podwyższonej temperaturze [98, 119, 124].

Stopy Mg-Al-RE charakteryzują się gorszą leżnością i wyższą ceną w porównaniu ze stopami Mg-Al-Zn i Mg-Al-Mn, ale posiadają lepsze właściwości wytrzymałościowe i odporność na pełzanie. W tej grupie stopów największe zastosowanie w przemyśle znalazły stopy AE42 i AE44. Przeprowadzone w ostatnich latach badania wykazały, że

spośród wszystkich pierwiastków ziem rzadkich największy wpływ na wytrzymałość i odporność na pełzanie odlewanych ciśnieniowo stopów magnezu ma lantan. Stopy z układu Mg-Al-La przewyższają pod względem właściwości wytrzymałościowych w podwyższonej temperaturze wszystkie znane dotąd stopy magnezu do odlewania ciśnieniowego i dorównują niektórym stopom aluminium [125, 126]. Wytrzymałość i odporność na pełzanie stopów Mg-Al-RE jest ściśle związana ze stosunkiem wagowym RE/Al w składzie (Tab. 4). Jeżeli jest on niższy niż 1,4 z przesyconego roztworu stałego wydziela się faza  $Mg_{17}Al_{12}$ , która ma negatywny wpływ na te właściwości. Przy wyższej zawartości pierwiastków ziem rzadkich aluminium zostaje w większości związane w fazach Al-RE, a jego zawartość w roztworze stałym zmniejsza się poniżej granicznej rozpuszczalności. Powoduje to zahamowanie wydzielenia fazy  $Mg_{17}Al_{12}$ . Z tego względu komercyjny stop AE42 może być stosowany na obciążone elementy tylko do temperatury 150°C, podczas gdy stop AE44, w którym proces wydzielenia fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  nie zachodzi, stosowany jest w temperaturze nawet do 200°C [83, 119, 127]. Jeżeli stosunek RE/Al jest większy niż 1,4 mikrostruktura stopów Mg-Al-RE składa się z roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz fazy międzymetalicznej  $Al_{11}RE_3$ , tworzącej z roztworem stałym eutektykę o morfologii włóknistej (Rys. 11a). Przy niższym stosunku RE/Al i mniejszych szybkościach chłodzenia może powstawać także faza  $Al_4RE$  oraz masywne wydzielenia fazy  $Al_2RE$  (Rys. 11b) [115, 128]. Zhu i in. [125] wykazali, że niewielki dodatek manganu powoduje powstawanie w strukturze stopów Mg-Al-RE potrójnej fazy  $Al_{10}RE_2Mn_7$ . Ma ona korzystny wpływ na odporność na pełzanie i powoduje poprawę właściwości wytrzymałościowych, szczególnie po obróbce cieplnej (T5, 200°C/32 h).

Tab. 4. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów Mg-Al-RE odlewanych ciśnieniowo: AE42 [25] i AE44 [123]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]				Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Al	Mn	RE	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A, [%]
AE42	reszta	4,0	0,1	2,5	230	145	11
AE44	reszta	3,5÷4,5	0,15÷0,50	3,5÷4,5	220÷260	130÷160	6÷15

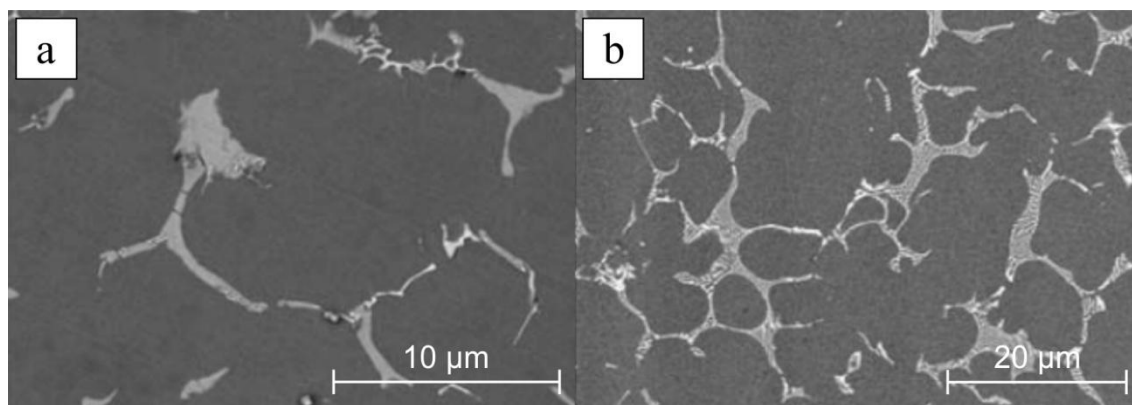


Rys. 11. Mikrostruktura odlewanych ciśnieniowo stopów AE42 (a) [129] oraz AE44 (b) [128]

W stopach z układu Mg-Al-Sr ograniczenie powstawania fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  związane jest ze stosunkiem zawartości Al/Sr. Jeśli jest on niższy od około 0,3, w strukturze stopu poza roztworem stałym  $\alpha$ -Mg występuje jedynie niekoherentna z osnową faza  $Al_4Sr$ . Jednak, gdy zawartość strontu jest zbyt mała, nadmiar aluminium tworzy fazę  $Mg_{17}Al_{12}$ . W stopach o stosunku Al/Sr powyżej 0,3 zaobserwowano również fazę potrójną Mg-Al-Sr [83, 130]. Jej stechiometria nie została dotychczas jednoznacznie określona, jednak w literaturze najczęściej opisywana jest jako  $Mg_{13}Al_3Sr$ ,  $Mg_{11}Al_3Sr$  lub  $Mg_9Al_3Sr$  [114]. Fazy potrójne mogą także powstawać w wyniku substytucji atomów aluminium atomami magnezu w fazie  $Al_4Sr - (Al, Mg)_4Sr$  oraz atomów magnezu atomami aluminium w fazie  $Mg_{17}Sr_2 - (Mg, Al)_{17}Sr_2$ . Wszystkie wymienione fazy tworzą z roztworem stałym eutektykę o morfologii włóknistej (Rys. 12). Najlepsze właściwości wytrzymałościowe oraz odporność na pełzanie do temperatury około  $175^\circ C$  wykazują stopy AJ52 i AJ62 (Tab. 5) [83, 114]. Według Pekguleryuza i in. [83] jest to związane przede wszystkim z obecnością dodatkowych faz potrójnych Mg-Al-Sr. Korzystne z punktu widzenia wytrzymałości i odporności na pełzanie jest także stosowanie niewielkich dodatków wapnia i pierwiastków ziem rzadkich [56, 83].

Tab. 5. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów Mg-Al-Sr odlewanych ciśnieniowo: AJ52 i AJ62 [131]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]					Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Al	Sr	Mn	Zn	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A, [%]
AJ52	reszta	4,5÷5,5	1,7÷2,3	0,3÷0,6	0,2	221	141	7
AJ62	reszta	5,5÷6,6	2,0÷2,8	0,3÷0,6	0,2	232	141	7



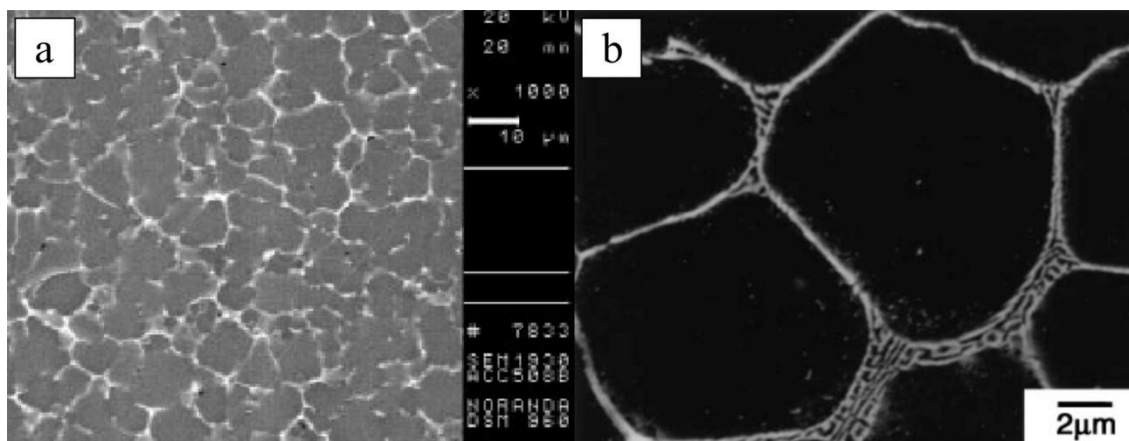
Rys. 12. Mikrostruktura odlewanych ciśnieniowo stopów AJ52 (a) oraz AJ62 (b) [115]

Wapń stosowany jest jako jedna z alternatyw dla drogich pierwiastków ziem rzadkich. Charakteryzuje się on nie tylko niższą ceną, ale także mniejszą gęstością. Odlewane ciśnieniowo stopy z układu Mg-Al-Ca, zawierające 2-6% mas. Al i 0,6-1,0% mas. Ca posiadają stosunkowo dobre właściwości wytrzymałościowe w temperaturze pokojowej i podwyższonej oraz odporność na korozję (Tab. 6). Ich odporność na pełzanie w temperaturze 150°C jest zbliżona do stopu AE42 [83]. Poprawa odporności na pełzanie w stosunku do stopów Mg-Al-Zn i Mg-Al-Mn wynika nie tylko z ograniczenia powstawania fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  w strukturze, ale również z wyższej stabilności termodynamicznej fazy  $Al_2Ca$  [83, 132]. Dodatek wapnia, szczególnie powyżej 1% mas., przyczynia się jednak do wzrostu skłonności stopu do pęknięcia na gorąco i przywierania do formy odlewniczej. Mikrostruktura stopów Mg-Al-Ca składa się z roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz faz międzymetalicznych, których typ zależy od stosunku zawartości Ca/Al w stopie. Gdy stosunek ten jest większy od ok. 0,8 w strukturze występują fazy  $Mg_2Ca$  i  $Al_2Ca$ . Ich obecność skutkuje znacznym wzrostem twardości. Natomiast w stopach, w których stosunek Ca/Al jest niższy niż 0,8 występuje jedynie faza  $Al_2Ca$  [83, 114]. Luo i in. [133] opisali także nieznaną wcześniej fazę potrójną  $(Mg, Al)_2Ca$ , która powstaje wskutek substytucji atomów Mg w fazie  $Mg_2Ca$  atomami Al. Wydzielenia wszystkich wymienionych faz występują w postaci całkowicie lub częściowo rozdzielonej eutektyki na granicach ziaren roztworu stałego (Rys. 13).

Tab. 6. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów Mg-Al-Ca odlewanych ciśnieniowo: AX51 i AX52 [83]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]			Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Al	Ca	$R_m$ [MPa]	$R_{p0.2}$ [MPa]	A, [%]
AX51	reszta	5,0	1,0	192	128	7
AX52	reszta	5,0	2,0	228	161	13





Rys. 13. Mikrostruktura odlewanych ciśnieniowo stopów AX51 (a) [83] oraz AX52 (b) [134]

Dalsze badania nad stopami Mg-Al-Ca doprowadziły do opracowania wieloskładnikowych stopów zawierających dodatek metali ziem rzadkich i ziem alkalicznych lub kilku metali ziem alkalicznych jednocześnie. Stopy Mg-Al-Ca-RE charakteryzują się dobrą odpornością na pełzanie, przewyższającą komercyjny stop AE42 i zbliżoną do stopu aluminium A384. Jednak z uwagi na zawartość pierwiastków ziem rzadkich ich wadą jest stosunkowo wysoka cena. Ponadto posiadają małą plastyczność (2-3%) i udarność oraz są podatne na pękanie na gorąco, szczególnie w przypadku wyrobów o skomplikowanych kształtach (Tab. 7) [38, 83]. Skład stopów Mg-Al-Ca-RE dobierany jest w taki sposób, aby w ich strukturze występowały jednocześnie wydzielenia faz Al-RE i Al-Ca (Rys. 14a). Wydzielenia faz Al-RE ( $Al_{11}RE_3$ ,  $Al_2RE$ ) powstają jako pierwsze i stanowią heterogeniczne zarodki krystalizacji dla roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Sprzyja to rozdrobnieniu struktury stopu. Faza  $(Mg, Al)_2Ca$  tworzy z roztworem stałym eutektykę o morfologii płytkowej [83, 135]. Przy wyższej zawartości aluminium w strukturze dodatkowo występuje faza  $Mg_{17}Al_{12}$ , tworząca siatkę masywnych wydzieleni na granicach ziaren roztworu stałego [135].

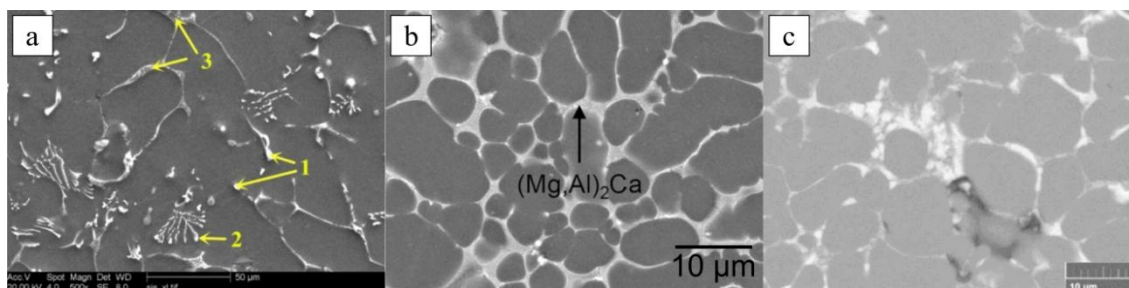
Stopy Mg-Al-Ca-Sr i Mg-Al-Sr-Ca charakteryzują się małą gęstością oraz stosunkowo dobrą odpornością na korozję i wytrzymałością w podwyższonej temperaturze. Pod względem odporności na pełzanie przewyższają stopy Mg-Al-RE i mogą być stosowane do temperatury 175°C [83, 132]. Odlewane grawitacyjnie do form piaskowych stopy Mg-Al-Ca-Sr z dodatkiem manganu uznawane są nawet za potencjalną alternatywę dla stopów Mg-Zn-RE-Zr, przeznaczonych do pracy w temperaturze do 200°C [56]. Ich mikrostruktura składa się z roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i wielu faz międzymetalicznych z układów Mg-Al, Mg-Ca, Al-Ca, Mg-Sr, Al-Sr oraz Al-Mn (Rys. 14b). Stechiometria wszystkich faz, występujących w stopach Mg-Al-Ca-Sr i Mg-Al-Sr-Ca nie została

dotychczas w pełni określona. Potwierdzono jednak występowanie faz  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $(Al, Mg)_4Sr$ ,  $(Al, Mg)_2Ca$  typu C36,  $(Mg, Al)_2Ca$  typu C14,  $Al_2Ca$  typu C15 i masywnej fazy Mg-Al-Sr o niezidentyfikowanej stechiometrii (najprawdopodobniej  $Mg_{13}Al_3Sr$  [115],  $Mg_{11}Al_3Sr$  lub  $Mg_9Al_3Sr$  [136, 137]). Faza  $Mg_{17}Al_{12}$  oraz niezidentyfikowana faza Mg-Al-Sr tworzą masywne wydzielienia na granicach ziaren roztworu stałego. Faza  $(Al, Mg)_4Sr$  tworzy z roztworem stałym eutektykę o płytkowej morfologii. Natomiast płytkowe wydzielienia wewnątrz ziaren roztworu stałego zidentyfikowano jako fazę  $Al_2Ca$  typu C15. W stopach z dodatkiem manganu stwierdzono także obecność wydzieleni fazy  $Al_8Mn_5$  [56, 132]. Wśród stopów Mg-Al-Ca-Sr i Mg-Al-Sr-Ca komercyjne zastosowanie znalazły m. in. opatentowane przez Dead Sea Magnesium i Volkswagen AG stopy z rodziny MRI oraz stop AXJ530, opracowany przez General Motors (Tab. 7) [83, 132].

Dobre właściwości wytrzymałościowe w temperaturze pokojowej i podwyższonej oraz odporność na pełzanie porównywalną ze stopami Mg-Al-RE wykazują również stopy Mg-Al-Ca z dodatkiem baru. Jednocześnie charakteryzują się one małą gęstością i porowatością po odlewaniu ciśnieniowym [4, 124]. Opracowany przez Gavrasa i in. [124] stop DieMag633 (Mg-6Al-3Ca-3Ba) posiada lepsze właściwości mechaniczne w temperaturze pokojowej, niż stopy z rodziny MRI (Mg-Al-Ca-Sr) (Tab. 7). W temperaturze podwyższonej wytrzymałość i odporność na pełzanie stopu DieMag633 przewyższa stopy Mg-Al-RE, a nawet stop aluminium A380. Mikrostruktura stopów Mg-Al-Ca-Ba składa się z roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz wydzieleni faz międzymetalicznych  $Al_2Ca$  oraz  $Mg_{21}Al_3Ba_2$  (Rys. 14c). Faza  $Al_2Ca$  tworzy z roztworem stałym włóknistą eutektykę na granicach ziaren, natomiast faza  $Mg_{21}Al_3Ba_2$  występuje w postaci masywnych wydzieleni w przestrzeniach międzydendrytycznych. Stopy Mg-Al-Ba-Ca zostały opracowane stosunkowo niedawno, dlatego mimo obiecujących właściwości nie znalazły dotychczas zastosowania w przemyśle.

Tab. 7. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów Mg-Al-Ca z dodatkami RE, Sr i Ba odlewanych ciśnieniowo: ACM522, AXJ530 [95] i DieMag633 [124]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]						Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Al	Ca	RE	Sr	Ba	$R_m$ [MPa]	$R_{p0.2}$ [MPa]	A, [%]
ACM522	reszta	5,0	2,0	2,0	-	-	200	158	4
AXJ530	reszta	5,0	3,0	-	0,07	-	238	190	8
DieMag633	reszta	6,5	2,7	-	-	2,8	230	203	2



Rys. 14. Mikrostruktura odlewanych grawitacyjnie stopu Mg-3Al-2Ca-2Sm (a) [135] oraz odlewanych ciśnieniowo stopów AXJ530 (b) [132] i DieMag633 (c) [124]

### **Stopy Mg-Al z dodatkami Si, Sn, Sb i Bi**

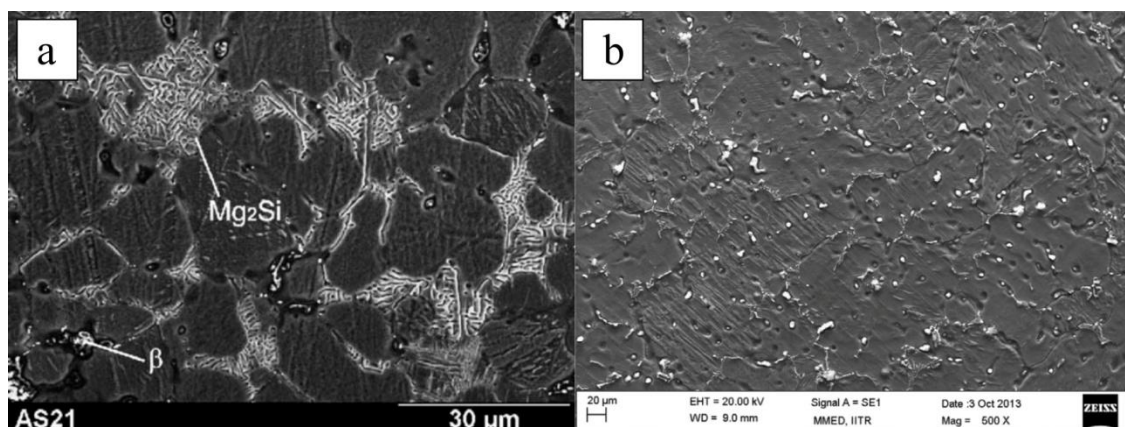
Jednym ze sposobów poprawy odporności na pełzanie stopów Mg-Al jest wprowadzenie dodatków Si, Sn, Sb lub Bi. Pierwiastki te tworzą z magnezem fazy międzymetaliczne o dużej stabilności termodynamicznej i wysokiej temperaturze topnienia. Umocnienie granic ziaren roztworu stałego drobnymi wydzieleniami tych faz ogranicza poślizg po granicach ziaren i stabilizuje strukturę stopu podczas eksploatacji w podwyższonej temperaturze [98, 114].

Krzem tworzy z magnezem fazę  $Mg_2Si$ . Charakteryzuje się ona niską gęstością ( $1,88 \text{ g/cm}^3$ ), która jest zbliżona do gęstości magnezu, wysoką twardością i niskim współczynnikiem rozszerzalności temperaturowej. Jej temperatura topnienia wynosi  $1085^\circ\text{C}$  [58, 83]. W odlewanych ciśnieniowo stopach Mg-Al-Si faza  $Mg_2Si$  występuje w postaci drobnych wydzielen na granicach ziaren roztworu stałego (Rys. 15). W warunkach odkształcenia stanowią one przeszkodę dla ruchu dyslokacji i poślizgu po granicach ziaren, co skutkuje poprawą właściwości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie (Tab. 8). Jednak w stopach nadeutektycznych, zawierających powyżej 1,34% mas. Si oraz w warunkach wolnego chłodzenia faza międzymetaliczna  $Mg_2Si$  tworzy wydzielania o niekorzystnej morfologii chińskiego pisma. Stanowią one miejsca inicjacji pęknięć i powodują spadek wytrzymałości. Ponadto ich obecność skutkuje pogorszeniem właściwości odlewniczych i plastyczności. Dlatego stopy z dodatkiem krzemu nie nadają się do odlewania grawitacyjnego, a w stopach odlewanych ciśnieniowo zawartość tego pierwiastka nie przekracza zazwyczaj 1% mas. W celu poprawy właściwości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie stopów Mg-Al-Si podejmowano w przeszłości próby modyfikowania ich składu pierwiastkami ziem rzadkich. Badania wykazały jednak, że rozpuszczalność RE w roztworze stałym  $\alpha\text{-Mg}$  jest zbyt mała, aby uzyskać znaczący efekt. Stwierdzono jednak korzystny wpływ tego dodatku na odporność na korozję [83, 114, 138]. Spośród stopów

Mg-Al-Si komercyjne zastosowanie znalazły głównie stopy AS21 oraz AS41. Pierwszy z nich charakteryzuje się wyższą odpornością na pełzanie, przede wszystkim z uwagi na ograniczenie zawartości aluminium, a tym samym ilości niekorzystnej fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  w strukturze. Drugi posiada lepsze właściwości odlewnicze, kosztem nieco niższej odporności na pełzanie. Oba stopy mogą być stosowane do temperatury około 150°C [83, 98, 132].

Tab. 8. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów Mg-Al-Si odlewanych ciśnieniowo: AS21 i AS41 [123]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]				Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Al	Si	Mn	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A, [%]
AS21	reszta	1,8÷2,6	0,7÷1,2	>0,1	170÷230	110÷130	4÷14
AS41	reszta	3,5÷5,0	0,7÷1,2	>0,1	200÷250	120÷150	3÷12

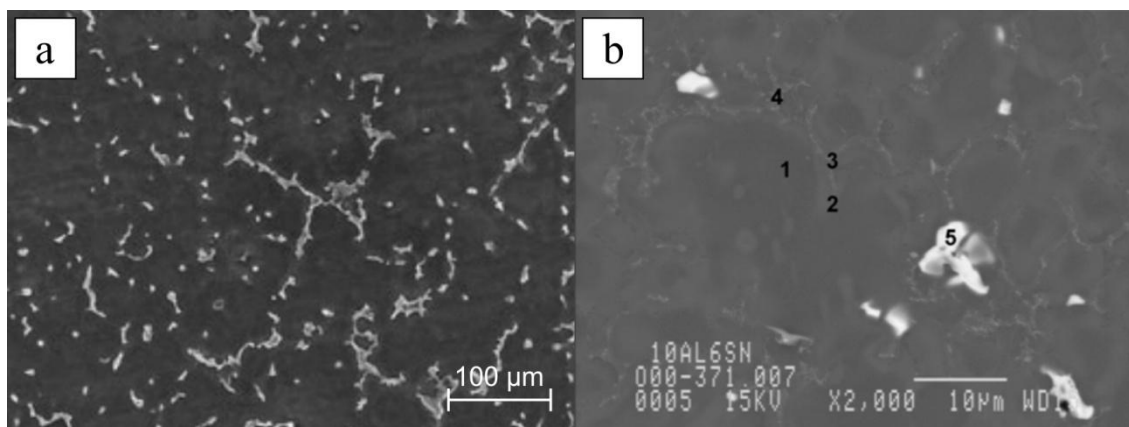


Rys. 15. Mikrostruktura odlewanych ciśnieniowo stopów AS21 (a) [139] oraz AS41 (b) [140]

Dodatek cyny powoduje wzrost wytrzymałości i odporności na pełzanie stopów Mg-Al. Poprawa właściwości wynika z obecności fazy  $Mg_2Sn$  w ich strukturze (Rys. 16). Jej temperatura topnienia wynosi 770°C. Cyna ogranicza także powstawanie nieciągłych wydzieleni fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  na granicach ziaren roztworu stałego, jednak pogarsza odporność na korozję i właściwości odlewnicze [98, 141, 142]. Ich poprawę można uzyskać zwiększając zawartość aluminium. Jednak zbyt duża ilość tego pierwiastka prowadzi do koncentracji fazy  $Mg_2Sn$  w punktach styku ziaren roztworu stałego. Powoduje to ograniczenie jej korzystnego wpływu na wytrzymałość stopu, szczególnie w podwyższonej temperaturze. Stopy Mg-Al-Sn są odlewane ciśnieniowo i grawitacyjnie [98, 142]. Mogą być również utwardzane wydzieleniowo, ale udział objętościowy dyspersyjnych cząstek faz  $Mg_2Sn$  i  $Mg_{17}Al_{12}$  jest niewielki [141]. Obiecujące właściwości wytrzymałościowe wykazują m. in. stopy Mg-7Al-2Sn i AT8-7 (Tab. 9). Mimo to nie znalazły one dotychczas zastosowania w przemyśle [98, 142].

Tab. 9. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów Mg-Al-Sn: Mg-7Al-2Sn odlewanego grawitacyjnie [142] i AT8-7 odlewanego ciśnieniowo [98]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]			Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Al	Sn	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A, [%]
Mg-7Al-2Sn	reszta	6,6	1,5	175	92	5
AT8-7	reszta	8,3	7,3	245	187	2

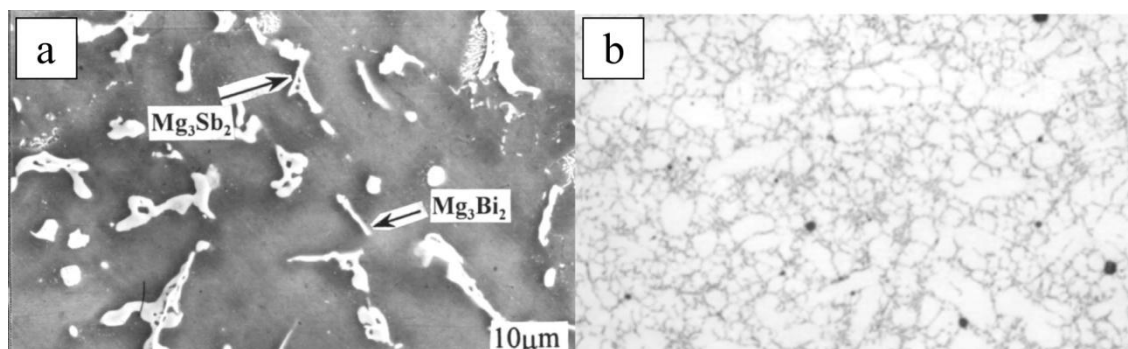


Rys. 16. Mikrostruktura stopu Mg-7Al-2Sn odlewanego grawitacyjnie (a) [142] oraz stopu AT8-7 odlewanego ciśnieniowo (b) [98]

Bismut i antymon mają podobny wpływ na wytrzymałość i odporność na pełzanie stopów Mg-Al. Poprawa tych właściwości jest efektem powstawania w strukturze drobnych iglastych wydzieleni faz  $Mg_3Bi_2$  oraz  $Mg_3Sb_2$  o temperaturze topnienia wynoszącej odpowiednio - 823°C i 1228°C. Blokują one poślizg po granicach ziaren, powodują rozdrobnienie wydzieleni fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  w stanie lanym i ograniczają jej nieciągłe wydzielenie w trakcie procesu starzenia [114]. Bismut stosowany jest głównie jako dodatek do istniejących odlewniczych stopów Mg-Al (Rys. 17a). Guanyin i in. [37] wykazali, że niewielki dodatek Bi i Sb powoduje znaczną poprawę odporności na pełzanie stopu AZ91 w temperaturze do 200°C. Natomiast stopy Mg-Al-Sb stanowią grupę koncepcyjnych stopów do odlewania ciśnieniowego. Dane literaturowe na ich temat są ograniczone, jednak za najbardziej obiecujące uznawane są stopy AY25 i AY29 (Tab. 10) [98]. Poprawa ich wytrzymałości i odporności na pełzanie w stosunku do stopów Mg-Al wynika nie tylko z obecności fazy  $Mg_3Sb_2$  w strukturze, ale także z ograniczenia zawartości aluminium, a w konsekwencji – ilości fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  (Rys. 17b). Antymon powoduje jednak pogorszenie lejułości i odporności na korozję, a w ilości powyżej 9% mas. prowadzi do powstawania masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Sb_2$ , które nie sprzyjają dalszej poprawie właściwości [98, 143].

Tab. 10. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów Mg-Al-Sb odlewanych ciśnieniowo: AY25 i AY29 [98]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]				Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Al	Sb	Mn	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A, [%]
AY25	reszta	2,0	5,0	0,4	184	114	7
AY29	reszta	1,9	9,1	0,3	176	124	4



Rys. 17. Mikrostruktura odlewanej grawitacyjnie stopu AZ91 z dodatkiem 1% mas Bi i 0,4% mas. Sb (a) [37] oraz odlewanej ciśnieniowo stopu AY25 (b) [98]

### 2.3.2. Stopy Mg-RE-Zr

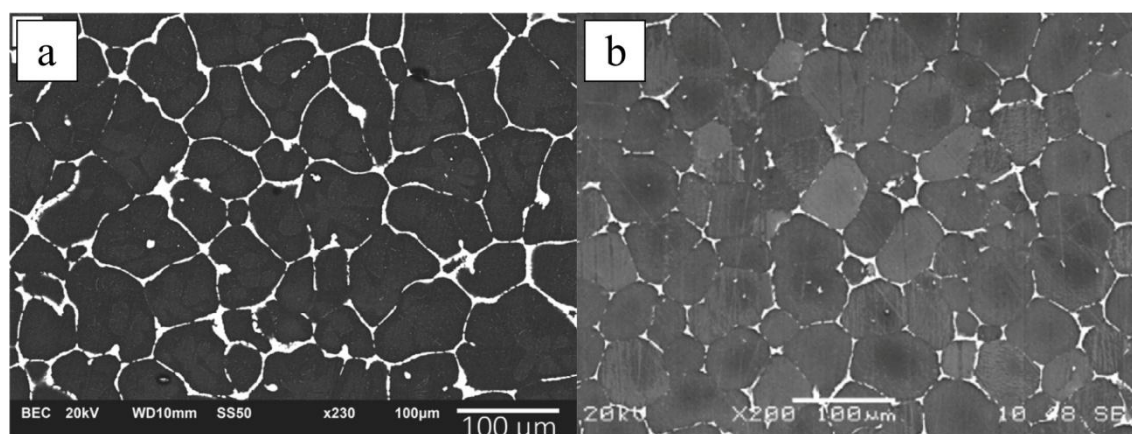
Dotychczasowe badania nad stopami Mg-Al dowodzą, że maksymalna temperatura ich eksploatacji wynosi około 175°C. Wzrost zapotrzebowania na stopy magnezu do pracy w podwyższonej temperaturze doprowadził do opracowania stopów z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich, niezawierających aluminium. Charakteryzują się one gorszymi właściwościami odlewniczymi niż stopy Mg-Al, dlatego dominującą technologią ich wytwarzania jest odlewanie grawitacyjne. Posiadają jednak znacznie lepsze właściwości wytrzymałościowe i odporność na pełzanie, uzyskiwane po utwardzaniu wydzieleniowym. Dzięki temu mogą być stosowane na obciążone elementy, pracujące w temperaturze do 250°C (nawet 300°C w przypadku stopów, zawierających skand). Ich wadą jest jednak wysoki koszt, wynikający z ceny pierwiastków ziem rzadkich [114]. W większości odlewanych grawitacyjnie stopów Mg-RE-Zr jako dodatki stopowe wykorzystuje się Y, Nd i Gd. Pierwiastki te umacniają roztwór stały, a podczas obróbki cieplnej tworzą koherentne i półkoherentne z osnową wydzielenia metastabilnych faz międzymetalicznych o wysokiej temperaturze topnienia i dużej stabilności termodynamicznej. Ponadto mają dobrą rozpuszczalność w magnezie w stanie stałym. Maleje ona znacznie w temperaturze pokojowej, co przekłada się na duży udział objętościowy wydzieleni, a w konsekwencji - znaczny wzrost odporności na pełzanie. Odlewnicze stopy Mg-RE zawsze zawierają dodatek cyrkonu, wprowadzany w celu rozdrobnienia ziarna roztworu stałego [90, 114, 144].

### Stopy Mg-RE-Zn-Zr

Stopy Mg-RE-Zn-Zr charakteryzują się dobrą lejnością i małą tendencją do powstawania pęknięć, nawet w skomplikowanych odlewach. Mogą być stosowane na odlewy pracujące w temperaturze do 200°C. Ich mikrostruktura w stanie lanym składa się z roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz wydzieleni fazy międzymetalicznej  $(Mg, Zn)_{12}RE$  na granicach jego ziaren (Rys. 18) [56, 145]. Stopy Mg-RE-Zn-Zr są podatne na utlenianie i w temperaturze 400°C obserwuje się skłonność do rozpadu fazy  $(Mg, Zn)_{12}RE$  na fazę  $Mg_{12}RE$  oraz tlenki  $RE_2O_3$  lub  $REO_{1,75}$ . Następuje wzbogacenie roztworu stałego w cynk, jednak nie jest ono wystarczające, aby możliwe było efektywne umocnienie wydzieleniowe. Dlatego ich obróbka cieplna ogranicza się do wyżarzania przez 16h w temperaturze 170÷200°C w celu usunięcia naprężeń odlewniczych. W takich warunkach faza  $(Mg, Zn)_{12}RE$  pozostaje stabilna, a wewnątrz ziaren roztworu stałego wydzielają się niewielkie ilości fazy  $Zn_2Zr_3$ , co powoduje wzrost twardości [56, 146]. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów Mg-RE-Zn-Zr (EZ33, ZE41) przedstawiono w (Tab. 11).

Tab. 11. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów Mg-RE-Zn-Zr odlewanych grawitacyjnie: EZ33 w stanie T5 [147] i ZE41 w stanie T6 [123]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]				Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	RE	Zn	Zr	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A, [%]
EZ33	reszta	2,5÷4,0	2,0÷3,1	0,5÷1,0	138	96	2
ZE41	reszta	0,75÷1,75	3,5÷5,0	0,4÷1,0	200	135	2,5



Rys. 18. Mikrostruktura stopów EZ33 (a) [145] i ZE41 (b) [148] odlewanych grawitacyjnie

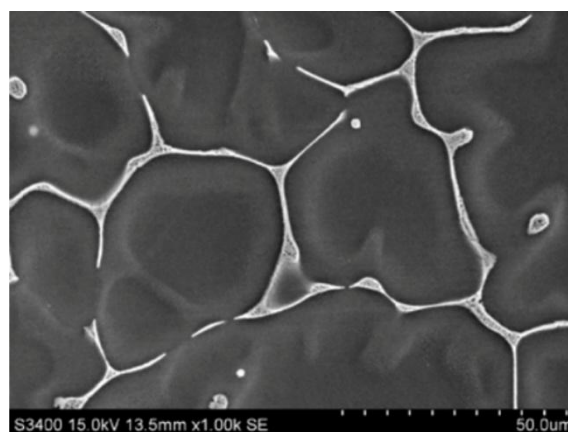
### Stopy Mg-Ag-RE-Zr

Stopy Mg-Ag-RE-Zr posiadają dobre właściwości odlewnicze i wytrzymałościowe oraz odporność na zmęczenie do temperatury 200°C (Tab. 12). Do ich głównych wad zaliczyć można skłonność do pęknięć i odkształceń podczas obróbki cieplnej, słabą odporność na korozję oraz wysoki koszt, związany z obecnością srebra [84, 146, 149].

Dane literaturowe wskazują, że wzrost wytrzymałości stopów Mg-Ag-RE-Zr w procesach utwardzania wydzieleniowego związany jest z obecnością wydzieleni metastabilnych faz, opisywanych w literaturze jako  $\beta'$ ,  $\chi$ ,  $\gamma$  i  $\lambda$ . Nie ma jednak zgodności co do ich struktury i stechiometrii. Barucca i in. [150] wskazali na podobieństwo wydzieleni fazy  $\chi$  do fazy  $\beta'$  lub  $\beta$  ( $a_\chi \approx a_\beta/2$ ). Jednocześnie zwrócili uwagę na fakt, że fazy  $\beta'$  i  $\beta$  mogą być tą samą fazą, a jedyną różnicą jest jej nazewnictwo przez różnych autorów. Khan i Panigrahi [149] określili fazę  $\beta'$  jako  $Mg_{12}Nd_2Ag$ . Stechiometria fazy  $\gamma$ - $Nd_2Ag_3Mg_{14}$  została niedawno określona przez Zhao i in. [151]. Po raz pierwszy wykazali oni także obecność fazy  $\gamma''$ . Jednak składy chemiczne faz  $\gamma''$  i  $\lambda$  pozostają nieznane. W stanie lanym mikrostruktura stopów z układu Mg-Ag-RE-Zr składa się z roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz częściowo rozdzielonej eutektyki  $\alpha$ -Mg+(Mg, Ag) $_{12}$ Nd (Rys. 19) [53].

Tab. 12. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe odlewanego grawitacyjnie stopu QE22 z układu Mg-Ag-RE-Zr w stanie T6 [123]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]				Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Ag	RE	Zr	$R_m$ [MPa]	$R_{p0.2}$ [MPa]	$A_5$ [%]
QE22	reszta	2,0÷3,0	2,0÷3,0	0,4÷1,0	240	175	2



Rys. 19. Mikrostruktura stopu QE22 w stanie lanym [152]

### **Stopy Mg-Y-RE-Zr**

Stopy Mg-Y-RE-Zr stanowią najczęściej stosowaną grupę odlewanych grawitacyjnie stopów magnezu. Charakteryzują się one bardzo dobrymi właściwościami odlewniczymi, wysoką wytrzymałością właściwą i odpornością na pełzanie oraz dobrą odpornością na korozję [25, 153]. Wysoka stabilność termodynamiczna dyspersyjnych wydzieleni faz międzymetalicznych, powstających w procesach utwardzania wydzieleniowego, umożliwia zastosowanie stopów Mg-Y-RE-Zr w temperaturze do 250°C, a nawet 300°C. W zakresie 200÷250°C możliwa jest ich długotrwała

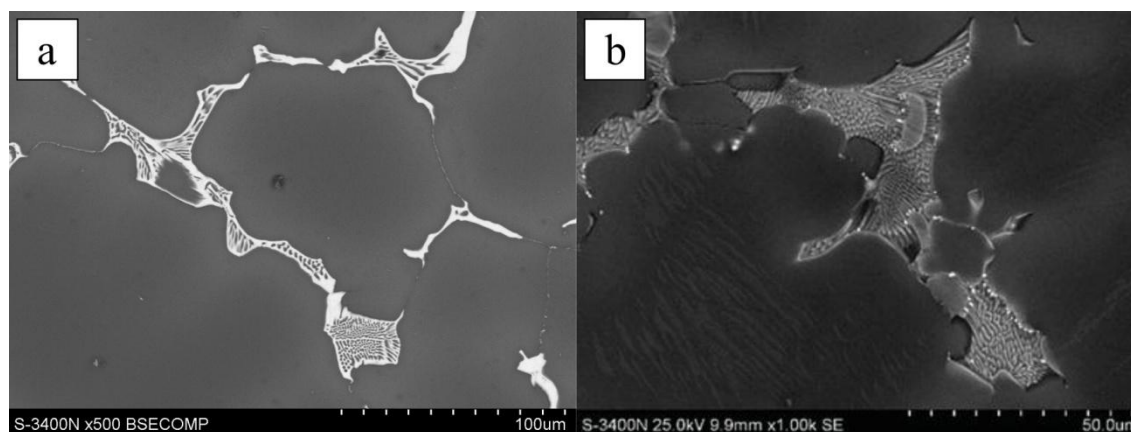


eksploatacja nawet do 5 tys. godzin [84, 153]. Dodatkową poprawę właściwości wytrzymałościowych, również w podwyższonej temperaturze, można uzyskać poprzez zastosowanie nowoczesnych metod wytwarzania, np. *direct-chill casting* lub zmianę parametrów starzenia (Tab. 13) [96, 97, 154]. Znaczącą wadą tej grupy stopów jest wysoka cena, spowodowana dodatkami stosunkowo dużej ilości pierwiastków ziem rzadkich. Jej głównymi przedstawicielami są stopy WE43 i WE54. Ich mikrostruktura w stanie lanym składa się z roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz faz międzymetalicznych:  $Mg_{14}Nd_2Y$ ,  $Mg_{24}Y_5$ ,  $Mg_{12}Nd$ ,  $Mg_{41}Nd_5$ . Faza  $Mg_{14}Nd_2Y$  tworzy z roztworem stałym  $\alpha$ -Mg eutektykę na granicach ziaren (Rys. 20) [154].

Tab. 13. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów z układu Mg-Y-RE-Zr odlewanych grawitacyjnie: WE43 i WE54 w stanie T6 [97, 123, 154]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]				Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Y	RE	Zr	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A, [%]
WE43	reszta	3,7÷4,3	2,4÷4,4	0,4÷1,0	220*	170*	2*
					274**	215**	3**
					345***	196***	7***
WE54	reszta	4,75÷5,5	1,5÷4,0	0,4÷1,0	250*	170*	2*

\* T6 (525°C/8h + 250°C/16h, odlew do formy piaskowej); \*\* T6 (525°C/8h + 250°C/16h, odlew metodą *direct-chill casting*); \*\*\* T6 (525°C/8h + 200°C/96h, odlew kokilowy)



Rys. 20. Mikrostruktura stopów WE43 (a) oraz WE54 (b) [155] w stanie lanym

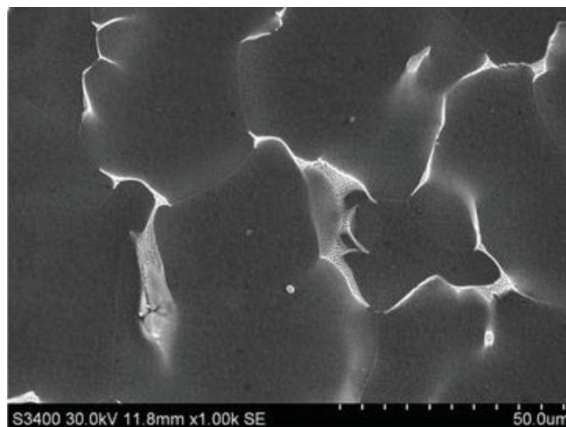
### Stopy Mg-RE-Zr

Stopy Mg-RE-Zr bez dodatku itru powstały jako alternatywa dla opisanych wcześniej stopów Mg-Y-RE-Zr. Eliminacja drogiego itru pozwoliła na obniżenie ich ceny bez znaczącego wpływu na właściwości mechaniczne i odporność na pełzanie [156, 157]. Jako główne dodatki stopowe w stopach Mg-RE-Zr zastosowano neodym i gadolin. Wprowadza się do nich również niewielkie ilości cynku, który sprzyja rozdrobnieniu ziarna roztworu stałego, opóźnia przestarzenie stopu i poprawia jego odporność na korozję [158]. Praktyczne zastosowanie w tej grupie stopów znalazł jedynie stop EV31A (nazwa handlowa Elektron 21) (Tab. 14) [159, 160]. Jego

mikrostruktura składa się z roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i wydzieleni faz międzymetalicznych na granicach jego ziaren (Rys. 21) [146]. Z uwagi na bardzo zbliżone promienie atomowe neodymu i gadolinu ( $r_{Nd} = 0,1821$  nm,  $r_{Gd} = 0,1802$  nm) oba pierwiastki mogą wzajemnie zastępować się w fazach międzymetalicznych praktycznie nie zmieniając ich struktury i stałych sieciowych [161]. Dlatego nie ma zgodności, co do ich stechiometrii. Liu i in [157] określili fazę międzymetaliczną, tworzącą eutektykę z roztworem stałym jako  $Mg_{12}(Nd, Gd)$ , podczas gdy Qi i in. [161] oraz Casari i in. [162] opisali ją jako  $Mg_3(Nd, Gd)$ . W strukturze stopów Mg-RE-Zr obserwowano także drobne wydzielenia faz  $Mg_5Gd$ ,  $Mg_{12}(Nd, Gd)$  oraz  $Mg_{41}Nd_5$  w przestrzeniach międzydendrytycznych [156, 157, 162]. Ponadto Casari i in. [162] zasugerowali możliwość częściowej substytucji atomów Mg atomami Zn w fazach  $Mg_3(Nd, Gd)$  i  $Mg_{41}Nd_5$ , co prowadzi do powstawania faz  $(Mg, Zn)_3(Nd, Gd)$  oraz  $(Mg, Zn)_{41}Nd_5$ .

Tab. 14. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe odlewanego grawitacyjnie stopu EV31A z układu Mg-RE-Zr w stanie T6 [123]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]					Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Gd	RE	Zn	Zr	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$A_5$ [%]
EV31A	reszta	1,0÷1,7	2,6÷3,1	0,2÷0,5	0,4÷1,0	248	145	2



Rys. 21. Mikrostruktura stopu EV31 w stanie lanym [155]

### Stopy Mg-Gd-Zr

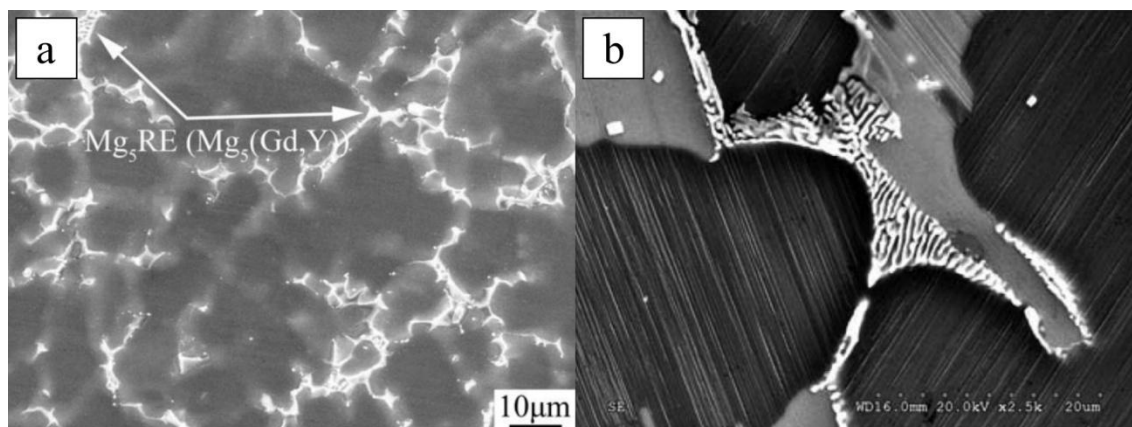
Gadolin zaliczany jest do pierwiastków ziem rzadkich, dlatego stopy Mg-Gd mogą zostać, co do zasady, zaklasyfikowane do jednej z wcześniej opisanych grup. Jednak z uwagi na ich szczególnie dobre właściwości wytrzymałościowe i odporność na pełzanie najnowsza literatura zaczyna wyróżniać je jako osobną grupę stopów. Są one obecnie jednymi z najintensywniej badanych stopów magnezu. Ze względu na mikrostrukturę i skład chemiczny można podzielić je na dwie główne podgrupy.

Pierwszą z nich stanowią stopy Mg-Gd, zawierające dodatek innych pierwiastków ziem rzadkich, głównie itru, neodymu i samaru. Druga podgrupa to stopy Mg-Gd-TM (TM = Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Ag), zawierające uporządkowane chemicznie i strukturalnie fazy LPSO (ang. *long-period stacking ordered*). Stopy Mg-Gd charakteryzują się dobrymi właściwościami odlewniczymi i niską podatnością na pękanie na gorąco. Ich wytrzymałość na rozciąganie przekracza często 350 MPa [4, 84, 97, 163]. Wyjątkowo dobre właściwości wytrzymałościowe utwardzanych wydzieleniowo stopów Mg-Gd są związane z bardzo dużą rozpuszczalnością gadolinu w magnezie w stanie stałym (Tab. 15). Wynosi ona około 23,5% mas. w temperaturze eutektycznej (548°C) i poniżej 3% mas. w temperaturze 200°C. Efekt umocnienia wynika zatem nie tylko z obecności dużej ilości dyspersyjnych wydzieleni, ale także z umocnienia roztworowego. W stopach Mg-Gd zawierających metale przejściowe, głównie Zn, efekt ten jest dodatkowo spotęgowany umocnieniem fazami LPSO. Jest ono uznawane za jeden z najefektywniejszych sposobów umocnienia stopów magnezu, ponieważ obecność faz LPSO sprzyja m. in. rozdrobnieniu ziarna roztworu stałego i umocnieniu granic ziaren [163]. Mikrostruktura stopów Mg-Gd w stanie lanym składa się z roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i mieszaniny eutektycznej  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Gd lub  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>5</sub>Gd. Skład powstającej eutektyki zależy od szybkości chłodzenia i zawartości gadolinu w stopie. Faza Mg<sub>3</sub>Gd powstaje w stopach o wyższej zawartości Gd oraz chłodzonych z większą szybkością (w warunkach nierównowagowych), gdy szybkie chłodzenie uniemożliwia jej przemianę w fazę Mg<sub>5</sub>Gd [164, 165]. W stopach, zawierających dodatkowe pierwiastki powstają bardziej złożone fazy międzymetaliczne, np. Mg<sub>3</sub>(Gd, Y), (Mg, Zn)<sub>3</sub>(Gd, Y), Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>(Gd, Y)<sub>2</sub> oraz fazy LPSO o strukturze typu 14H lub 18R (Rys. 22) [163, 164, 166]. Stopy Mg-Gd, mimo wyjątkowo dobrych właściwości nie znalazły dotąd zastosowania w przemyśle ze względu na bardzo wysoką cenę i ograniczoną dostępność gadolinu.

Tab. 15. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów z układu Mg-Gd odlewanych grawitacyjnie: Mg-10Gd-3Y-0,4Zr i Mg-14Gd-2Zn-0,5Zr w stanie T6 [163]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]					Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Gd	Y	Zn	Zr	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A, [%]
Mg-10Gd-3Y-0,4Zr*	reszta	10,0	3,0	-	0,4	370	241	4
Mg-14Gd-2Zn-0,5Zr**	reszta	14,0	-	2,0	0,5	404	292	5

\* T6 (500°C/8h + 225°C/16h, odlew kokilowy); \*\* T6 (520°C/12h + 200°C/64h, odlew kokilowy)



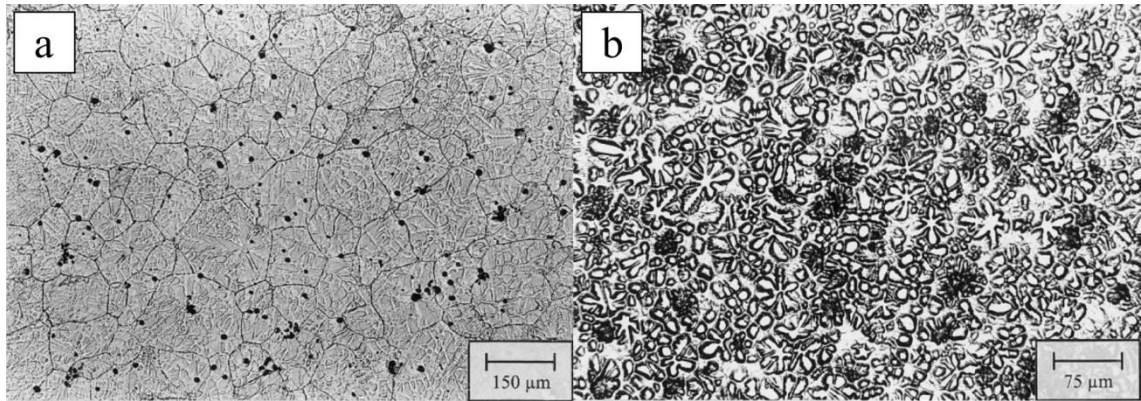
Rys. 22. Mikrostruktura stopów VW75 (a) [166] oraz VZ142 z widocznymi wewnątrz ziaren roztworu stałego strukturami LPSO (b) [163] w stanie lanym

### Stopy Mg-Sc

Stopy z układu Mg-Sc charakteryzują się największą spośród wszystkich znanych stopów magnezu odpornością na pełzanie (z wyjątkiem wycofanych z użycia stopów Mg-Th). Z dotychczasowych badań wynika, że mogą one być stosowane w temperaturze do 300°C przy większych obciążeniach lub do 350°C przy takim samym obciążeniu jak stopy Mg-Y-RE-Zr [3, 90, 114]. Skand podwyższa temperaturę topnienia roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i tworzy z magnezem układ o ograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym. Jednak powstające w trakcie starzenia wydzielenia faz  $Mg_2Sc$  i  $MgSc$  mają znikomy wpływ na poprawę właściwości mechanicznych. Osiągnięcie efektywnego umocnienia możliwe jest dopiero po wprowadzeniu innych dodatków stopowych, m. in. Al, Y, Nd, Ce, Mn. Najczęściej wykorzystywany jest mangan, tworzący ze skandem fazę  $Mn_2Sc$ . Koherentne z osnową wydzielenia tej fazy, obecne w strukturze stopu zarówno w stanie lanym, jak i po obróbce cieplnej (T5, 275°C/32÷64h), mogą znacząco poprawiać odporność na pełzanie, wytrzymałość i twardość stopów Mg-Sc (Tab. 16, Rys. 23). Stopy z tego układu wydają się więc obiecującym kandydatem do zastosowań w podwyższonej temperaturze. Wymagają jednak dalszych badań, które utrudnia niedostępność i wysoka cena skandu [3, 90, 167].

Tab. 16. Skład chemiczny i właściwości wytrzymałościowe wybranych stopów z układu Mg-Sc:  $MgSc6Mn1$  i  $MgSc15Mn1$  w stanie T5 [167]

Stop	Główne dodatki stopowe, [% mas.]			Właściwości wytrzymałościowe		
	Mg	Sc	Mn	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A, [%]
MgSc6Mn1	reszta	6,0	1,0	~180	~130	-
MgSc15Mn1	reszta	15,0	1,0	~220	~205	-



Rys. 23. Mikrostruktura stopów MgSc6Mn1 (a) oraz MgSc15Mn1 (b) wytworzonych metodą *squeeze casting* w stanie lanym [167]

## 2.4. Procesy wydzieleniowe w stopach magnezu

### 2.4.1. Czynniki wpływające na efekt umocnienia wydzieleniowego stopów magnezu

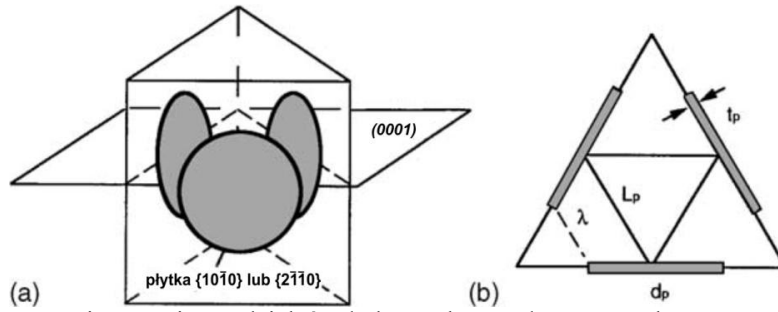
Efekt umocnienia wydzieleniowego stopów magnezu jest wypadkową wielu czynników. Zalicza się do nich między innymi morfologię cząstek umacniających (wielkość i kształt), ich udział objętościowy, stabilność termodynamiczną, właściwości wytrzymałościowe, ale także średnie odległości między wydzieleniami i orientację krystalograficzną wydzieleni względem osnowy.

W stopach magnezu wyróżnia się dwa główne mechanizmy odkształcenia - poślizg po granicach ziaren i bliźniakowanie. Krytyczne naprężenie ścinające, wymagane do aktywacji systemu poślizgu opisane jest mechanizmem Orowana. Przy założeniu, że ruch dyslokacji w płaszczyźnie poślizgu uniemożliwiają punktowe przeszkody (wydzielenia) o jednakowej wytrzymałości, wyrażone jest ono wzorem:

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{2\pi\lambda\sqrt{1-\nu}} \ln \frac{d_p}{r_0}, \quad (1)$$

gdzie  $\Delta\tau$  oznacza przyrost krytycznego naprężenia ścinającego, wynikający z umocnienia wydzieleniowego,  $G$  – moduł Kirchhoffa osnowy  $\alpha$ -Mg,  $b$  - wielkość wektora Burgersa dyslokacji,  $\nu$  – współczynnik Poissona,  $\lambda$  – efektywną odległość pomiędzy wydzieleniami w płaszczyźnie poślizgu,  $d_p$  – średnią średnicę wydzieleni,  $r_0$  – promień rdzenia dyslokacji.

Nie [96, 168] dokonał analizy wpływu kształtu i orientacji krystalograficznej wydzieleni na umocnienie stopów magnezu. Wykazała ona, że największe umocnienie powodują wydzielenia o morfologii płytek występujących na płaszczyznach pryzmatycznych  $\{10\bar{1}0\}_\alpha$  lub  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_\alpha$  komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg (Rys. 24).



Rys. 24. Schemat rozmieszczenia wydzieleń płytkowych na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg (a) i ich rzut na zaznaczoną płaszczyznę poślizgu (0001) (b) [168]

Przyjmując taki sam udział objętościowy cząstek o morfologii kulistej, iglastej i płytkowej, wydzielania płytkowe charakteryzują się wysokim stosunkiem średnicy do grubości. Posiadają zatem najkorzystniejsze parametry geometryczne, a efektywna odległość pomiędzy cząstkami ( $\lambda$ ) jest minimalna. Zakładając, że cząstki umacniające nie są ścinane przez dyslokacje, dla wydzieleń o morfologii płytek leżących na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg jest ona wyrażona wzorem:

$$\lambda = L_p - \frac{d_p}{2} - \frac{\sqrt{3}t_p}{2} = 0,825 \sqrt{\frac{d_t t_t}{f}} - 0,393d_t - 0,866t_t, \quad (2)$$

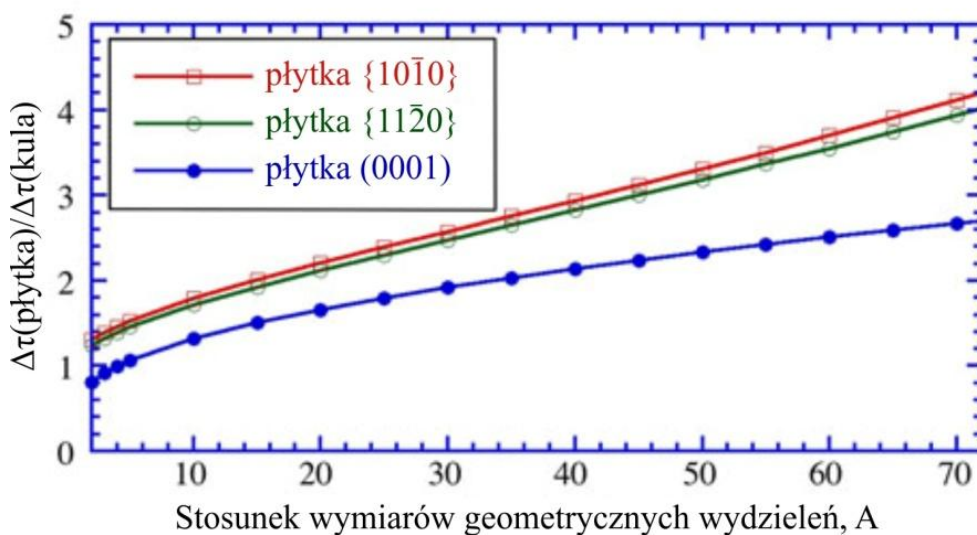
gdzie  $f$  jest udziałem objętościowym wydzieleń, pole przekroju wydzielenia na płaszczyźnie poślizgu wynosi  $\pi d_t t_t / 4$ ,  $t_p = t_t$  stanowi jego grubość, a  $d_p = \pi d_t / 4$  - średnicę. W skrajnym przypadku, gdy wydzielania posiadają minimalną grubość  $t_t$  i maksymalną średnicę  $d_t$ , efektywna odległość pomiędzy cząstkami wynosi zero. Wydzielania na płaszczyznach pryzmatycznych tworzą wtedy zamknięte komórki, uniemożliwiając ruch uwięzionych w nich dyslokacji. Dzięki temu teoretyczne umocnienie materiału wyrażone przez  $\Delta\tau$  dąży do nieskończoności. W praktyce dochodzi jednak do lokalnej koncentracji naprężeń i ścinania cząstek w momencie przekroczenia ich wytrzymałości. Gdy płytkowe wydzielania są ścinane przez dyslokacje, kluczowe znaczenie ma wytrzymałość połączenia osnowa-wydzielenie. Uwzględniając ten czynnik,  $\Delta\tau$  dla płytkowego wydzielenia leżącego w płaszczyźnie pryzmatycznej można wyrazić wzorem:

$$\Delta\tau = \frac{1,359d_t}{t_t^2} \cdot \left(\frac{bf}{\Gamma}\right) \gamma^{\frac{3}{2}}, \quad (3)$$

gdzie  $\Gamma$  oznacza naprężenie generowane przez dyslokację w osnowie, a  $\gamma$  - energię powierzchni międzyfazowej osnowa-wydzielenie.

Rola wydzieleń w mechanizmie odkształcenia stopów magnezu przez bliźniakowanie nie została jak dotąd jednoznacznie opisana w literaturze. Wiadomo jednak, że dominującą płaszczyzną bliźniakowania jest płaszczyzna  $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ . Analizy

Robsona i in. [169, 170] oraz Nie [96] wykazały, że w przypadku odkształcenia w kierunku równoległym do tej płaszczyzny, największe znaczenie mają również wydzielania w postaci płytek na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg. Pewien wpływ mają także płytki występujące na płaszczyznach bazowych, jest on jednak znacznie mniejszy niż w przypadku wcześniej wspomnianych wydzielen (Rys. 25).

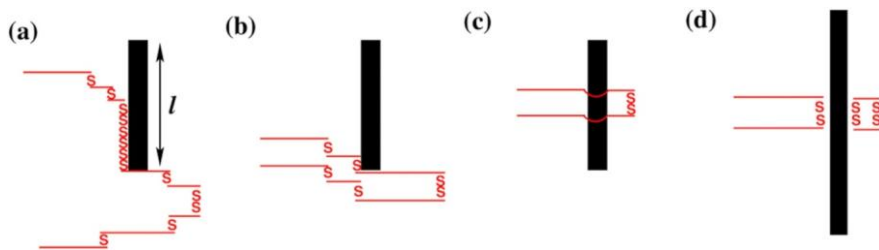


Rys. 25. Wpływ orientacji i stosunku wymiarów geometrycznych cząstek na umocnienie wydzieleniowe [96]

Podobnie jak w mechanizmie poślizgu po granicach ziaren, kluczowe znaczenie ma tutaj efektywna odległość między wydzieleniami. W skrajnym przypadku dochodzi do uwięzienia bliźniaków w przestrzeni ograniczonej płaszczyznami pryzmatycznymi komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg. Obecność wydzielen ma jednak znikomy wpływ na sam proces zarodkowania bliźniaków. W oparciu o opracowane dotąd modele, niemożliwe jest również dokładne scharakteryzowanie roli wydzielen w procesie wzrostu bliźniaków. Wiadomo jednak, że jeśli wydzielania nie są podatne na ścinanie przez dyslokacje, generują w materiale dodatkowe naprężenia, które utrudniają relaksację naprężeń indukowanych przez bliźniaki. Zakładając położenie płytkowych wydzielen jak na Rys. 24, dla dyslokacji poruszającej się na płaszczyźnie bliźniakowania  $\{10\bar{1}2\}_\alpha$  i przecinającej wydzielanie na płaszczyźnie pryzmatycznej przyrost krytycznego naprężenia ścinającego wynosi:

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \cdot \left\{ \frac{1}{0,825t_t\sqrt{\frac{A}{f}} - 0,305At_t - 0,981t_t} \right\} \cdot \ln \frac{0,914t_t\sqrt{A}}{b}, \quad (4)$$

Obecność wydzieleni ma jednak istotny wpływ na proces propagacji bliźniaków. Wskazywane są 4 mechanizmy oddziaływania propagującego bliźniaka z cząstką fazy umacniającej (Rys. 26). Pierwszy z nich zakłada, że jeśli szerokość bliźniaka jest większa od rozmiaru wydzielenia, jego propagacja nie zostanie zahamowana i możliwy będzie dalszy jego wzrost (Rys. 26a). Drugi mechanizm polega na ugięciu kierunku propagacji bliźniaka w stosunku do pierwotnej płaszczyzny habitus, jeśli wydzielenie ma niewielki rozmiar lub bliźniak natrafi na jego krawędź (Rys. 26b). Trzeci polega na ominięciu wydzielenia, jeżeli jego rozmiar jest stosunkowo duży w porównaniu z szerokością bliźniaka. Wymaga to jednak dużej energii, więc propagacja bliźniaka może zostać zahamowana (Rys. 26c). Ostatni z mechanizmów zakłada, że nawet w przypadku, gdy bliźniak natrafi na trudne do ominięcia wydzielenie, naprężenia generowane w czasie propagacji na jego końcu są wystarczająco duże, aby utworzyć nowy bliźniak po przeciwnej stronie przeszkody (Rys. 26d).



Rys. 26. Mechanizmy oddziaływania propagującego bliźniaka z wydzieleniami, zaproponowane przez Robsona i Barnetta [169]

W przypadku obu mechanizmów odkształcenia istotnym czynnikiem wpływającym na umocnienie wydzieleniowe stopów magnezu jest także udział objętościowy i stabilność termodynamiczna wydzieleni. Wraz ze wzrostem udziału objętościowego cząstek umacniających na płaszczyznach pryzmatycznych wzrasta prawdopodobieństwo blokowania ruchu dyslokacji i propagacji bliźniaków. Udział objętościowy wydzieleni zależy od maksymalnej rozpuszczalności tworzących je dodatków stopowych w osnowie. Jednocześnie dodatki stopowe tworzące fazy umacniające nie powinny charakteryzować się wysokim współczynnikiem dyfuzji. Przyspieszona dyfuzja powoduje pogorszenie stabilności termodynamicznej wydzieleni i w konsekwencji ogranicza efekt umocnienia. W większości przypadków stabilność termodynamiczna danej fazy międzymetalicznej jest też wprost proporcjonalna do temperatury jej topnienia [171].



#### 2.4.2. Charakterystyka procesów wydzieleniowych w stopach magnezu

Rozpad przesyconego roztworu stałego obejmuje szereg zmian strukturalnych, w wyniku których dochodzi do wydzielenia dyspersyjnych cząstek metastabilnych i równowagowych faz międzymetalicznych. Dokładna charakterystyka zachodzących procesów wydzieleniowych oraz znajomość czynników wpływających na zarodkowanie, wzrost i rozpad wydzieleni umożliwiają zaprojektowanie składu chemicznego i obróbki cieplnej stopu w sposób zapewniający osiągnięcie maksymalnego efektu umocnienia [56, 96].

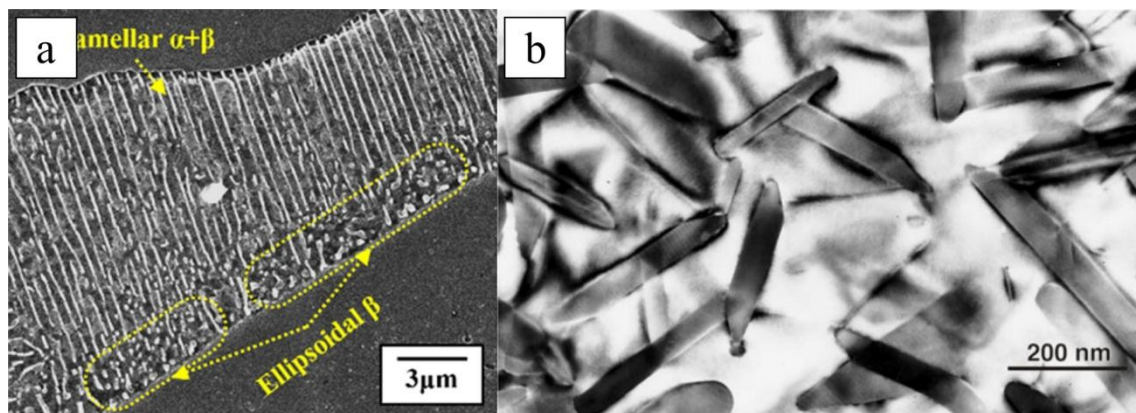
Wydzielanie faz z przesyconego roztworu stałego może zachodzić na dwa sposoby – ciągły i nieciągły. Wydzielanie ciągłe przebiega w sposób równomierny w całej objętości stopu. Prowadzi ono do powstania w strukturze drobnych wydzieleni metastabilnych lub stabilnych faz międzymetalicznych o dużej dyspersji. Natomiast w czasie wydzielenia nieciągłego, określanego również jako wzrost komórkowy, przesycony roztwór stały ulega rozpadowi na fazę równowagową i roztwór stały zubożony w dodatek stopowy. Proces ten rozpoczyna się w pobliżu granic ziaren, gdzie stężenie dodatku stopowego jest zazwyczaj najwyższe na skutek segregacji. Wzrost wydzieleni następuje w kierunku wnętrza ziarna, aż do momentu osiągnięcia przez osnowę składu równowagowego. Według Nie [96] najwyższą wytrzymałość po utwardzaniu wydzieleniowym uzyskują stopy magnezu, w których strukturze występują równomiernie rozmieszczone drobne wydzielenia faz równowagowych lub bliskich równowadze termodynamicznej powstające w procesach wydzielenia ciągłego.

#### *Procesy wydzieleniowe w stopach Mg-Al*

Typowa obróbka cieplna stopów Mg-Al obejmuje przesykanie w temperaturze 420°C, chłodzenie w wodzie, a następnie starzenie w temperaturze 100÷300°C. Ze względu na dużą rozpuszczalność aluminium w magnezie w stanie stałym (12,9% mas.) udział objętościowy wydzieleni jest duży. Jednak we wspomnianym zakresie temperatur w strukturze stopów Mg-Al występują wyłącznie wydzielenia równowagowej fazy  $Mg_{17}Al_{12}$ . Faza ta krystalizuje w sieci regularnej przestrzennie centrowanej typu  $1\bar{4}3m$  ( $a = 1,06$  nm). Proces jej wydzielenia z przesyconego roztworu stałego zachodzi zarówno w sposób ciągły, jak i nieciągły. Wydzielanie nieciągłe polega na komórkowym wzroście płytkowych wydzieleni fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  w kierunku od granic ziaren do ich wnętrza. Nieciągłe wydzielenia fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  występują naprzemiennie

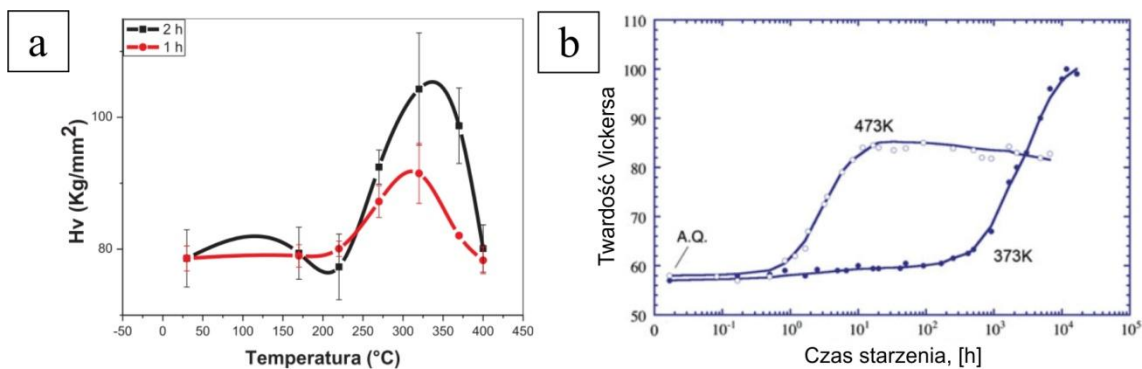
z płytkami zubożonego w Al roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 27a). W procesie wydzielania ciągłego drobne płytkowe wydzielania fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  powstają równomiernie w całej objętości ziaren przesyconego roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 27b) [43, 96].

Podczas starzenia stopów Mg-Al w warunkach izotermicznych wydzielanie ciągle i nieciągle fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  zachodzi równolegle. Jednak Duly i in. [172] wykazali, że starzenie w temperaturze poniżej  $140^{\circ}C$  i powyżej  $340^{\circ}C$  sprzyja powstawaniu wydzieleń ciągłych. Wydzielanie nieciągle jest natomiast dominującym mechanizmem w temperaturach pośrednich i całkowicie zanika powyżej  $360^{\circ}C$  [172, 173]. Zahamowanie wydzielania nieciągłego fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  w niskich temperaturach wynika ze spadku stężenia Al w przesyconym roztworze stałym, spowodowanego powstawaniem wydzieleń ciągłych w początkowych etapach starzenia. W wysokich temperaturach zarodkowanie i wzrost wydzieleń nieciągłych uniemożliwia intensywna dyfuzja atomów Al w roztworze stałym [96, 172].



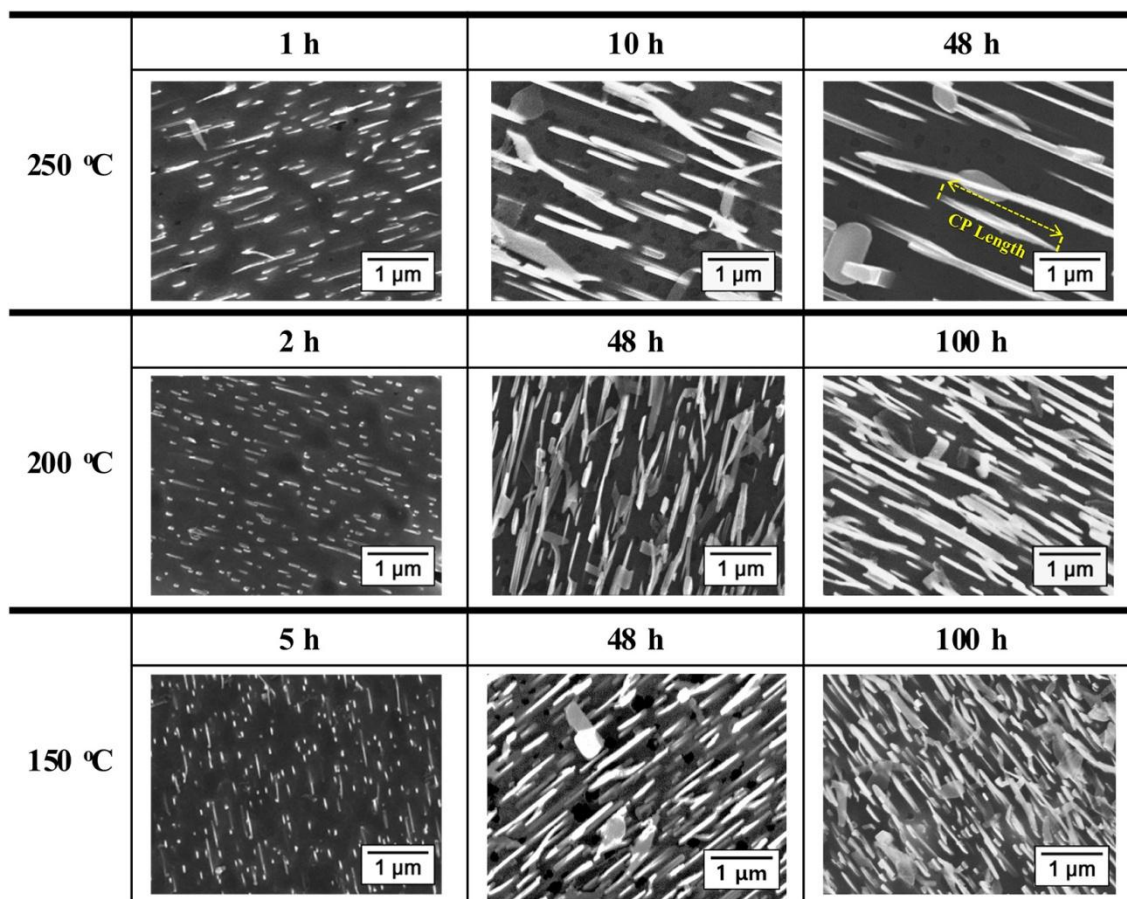
Rys. 27. Wydzielania fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  w stopie AZ91: nieciągle po starzeniu  $100^{\circ}C/48h$  (a) [173], ciągle po starzeniu  $200^{\circ}C/8h$  (oś pasa  $[0001]_{\alpha}$ ) (b) [96]

Morfologia wydzieleń fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne stopów Mg-Al. Stop AZ91 uzyskuje znacznie wyższą twardość w wyniku długotrwałego starzenia w niskiej temperaturze ( $100^{\circ}C$ ) lub krótkotrwałego starzenia w wysokiej temperaturze (powyżej  $300^{\circ}C$ ) (Rys. 28). Takie parametry sprzyjają powstawaniu w strukturze wydzieleń ciągłych, które zgodnie z mechanizmem Orowana zapewniają znacznie większe umocnienie, niż wydzielania nieciągle [96, 174].



Rys. 28. Wpływ temperatury i czasu starzenia na twardość stopu AZ91 [96], [174]

Wysoka dyfuzyjność atomów aluminium w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg, dyfuzja własna atomów Mg i niska temperatura topnienia fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  (462°C) powodują, że jej stabilność termodynamiczna jest niska. Kim i Byeon [173] wykazali, że w miarę wzrostu temperatury i wydłużania czasu starzenia stopów Mg-Al dochodzi do rozpuszczania mniejszych i rozrostu większych wydzieleń ciągłych fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  (Rys. 29).



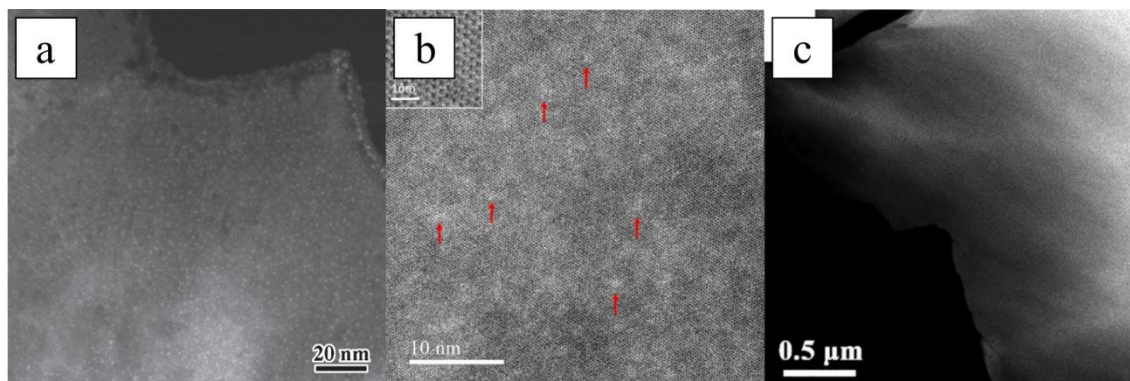
Rys. 29. Wpływ temperatury i czasu na morfologię ciągłych wydzieleń fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  w stopie AZ91 [173]

Mimo że wydzielenia te są odporne na ścinanie przez dyslokacje, charakteryzują się stosunkowo masywną morfologią i powstają na płaszczyznach bazowych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg (powierzchnia płytki ułożona jest równolegle do płaszczyzny  $\{0001\}_\alpha$ ). Tym samym nie stanowią efektywnej blokady dla ruchu dyslokacji i nie zapewniają wystarczającego umocnienia granic ziaren, co jest przyczyną niezadowalających właściwości stopów Mg-Al w podwyższonej temperaturze [96, 114]. Ponadto rozpuszczanie drobnych wydzieleni fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  oraz intensywne dyfuzje atomów aluminium w podwyższonej temperaturze są przyczyną komórkowego wzrostu nieciągłych wydzieleni fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  przy granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Nieciągłe wydzielenia fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  tworzą z roztworem stałym płytkową eutektykę o niskiej temperaturze topnienia ( $437^\circ\text{C}$ ). W temperaturze powyżej  $120^\circ\text{C}$  może dochodzić do jej rozpadu, w wyniku czego następuje lokalny wzrost stężenia aluminium w  $\alpha$ -Mg i spadek temperatury solidus. Obniżenie temperatury solidus ułatwia poślizg po granicach ziaren i prowadzi do znacznego pogorszenia odporności na pełzanie. Dlatego stopy Mg-Al nie nadają się do stosowania w temperaturze powyżej  $120^\circ\text{C}$  [95, 114, 171].

### ***Procesy wydzieleniowe w stopach Mg-RE***

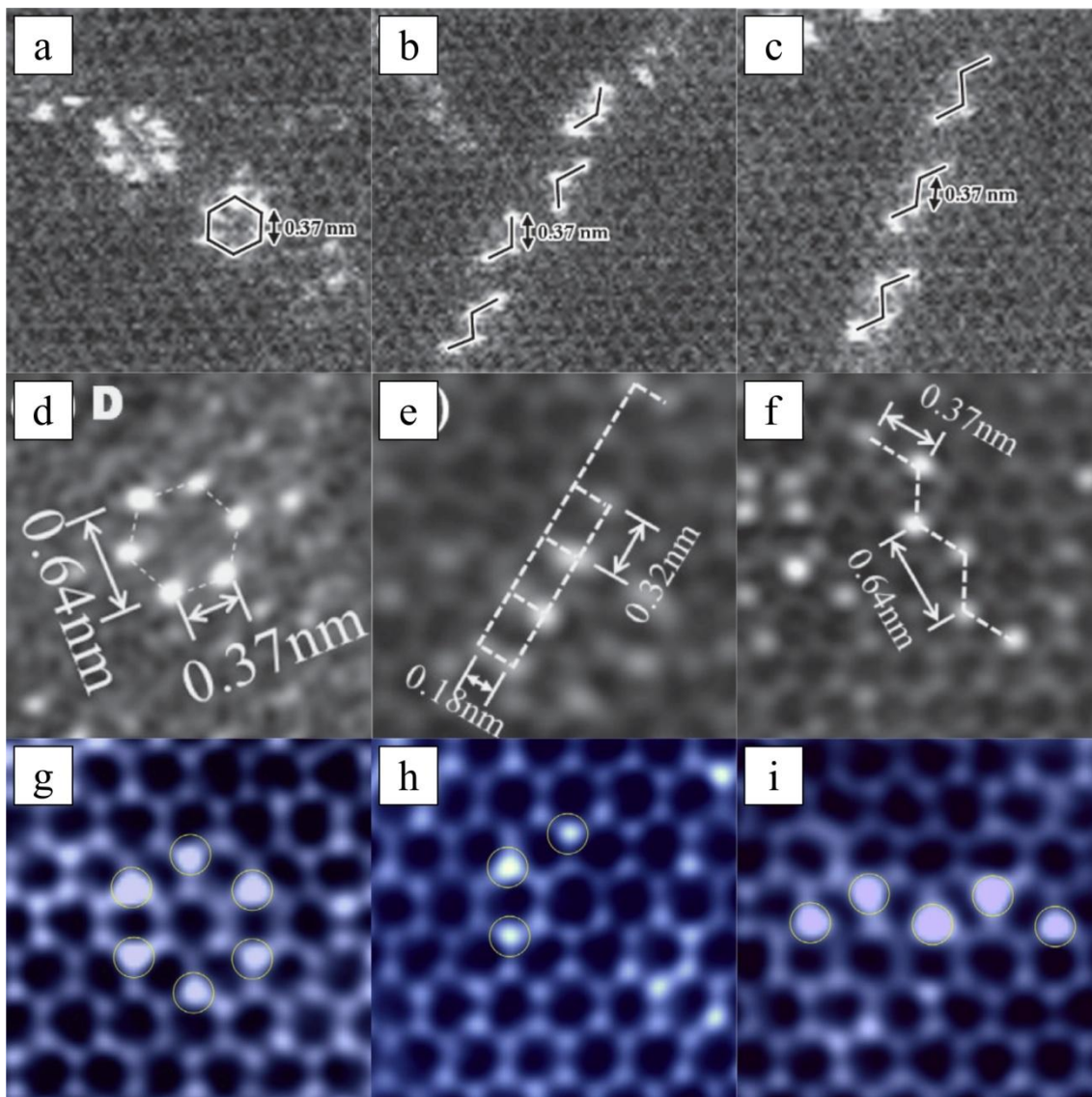
Powstające w trakcie starzenia stopów magnezu z pierwiastkami ziem rzadkich wydzielenia spełniają założenia przedstawione przez Nie, konieczne do uzyskania maksymalnego efektu umocnienia [168]. Sekwencje wydzieleniowe w stopach Mg-RE uchodziły do niedawna za jedne z najdokładniej przebadanych [96]. Jednak w świetle ostatnich badań, obejmujących analizę termodynamiczną metodą CALPHAD [175–177] oraz zaawansowane badania mikrostruktury w skali atomowej z wykorzystaniem metody HAADF-STEM (obrazowanie metodą wysokorozdzielczej skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem wysokokątowego kołowego detektora pola ciemnego) [178–181] opisane dotychczas sekwencje wydzieleniowe będą kontrowersje. W większości przypadków badacze są jednak zgodni, że procesy wydzieleniowe w stopach Mg-RE przebiegają niemal identycznie, szczególnie w początkowych etapach. Zasadnicze różnice pojawiają się dopiero w strukturze krystalicznej i stechiometrii faz równowagowych.

Rozpad przesyconego roztworu stałego rozpoczyna się od segregacji atomów pierwiastków ziem rzadkich w osnowie (Rys. 30). Tworzą one kuliste skupiska o średnicy kilku nanometrów [179, 180, 182].



Rys. 30. Segregacja atomów pierwiastków ziem rzadkich w początkowej fazie starzenia: stop Mg-0,5Nd (% at.) po starzeniu 170°C/30 min. (a) [182], stop Mg-9,28Gd-2,93Y-0,35Zr po starzeniu 200°C/30 min. (b) [179], stop Mg-11Y po starzeniu 225°C/30 min. (c) [180] (oś pasa  $[0001]_{\alpha}$ )

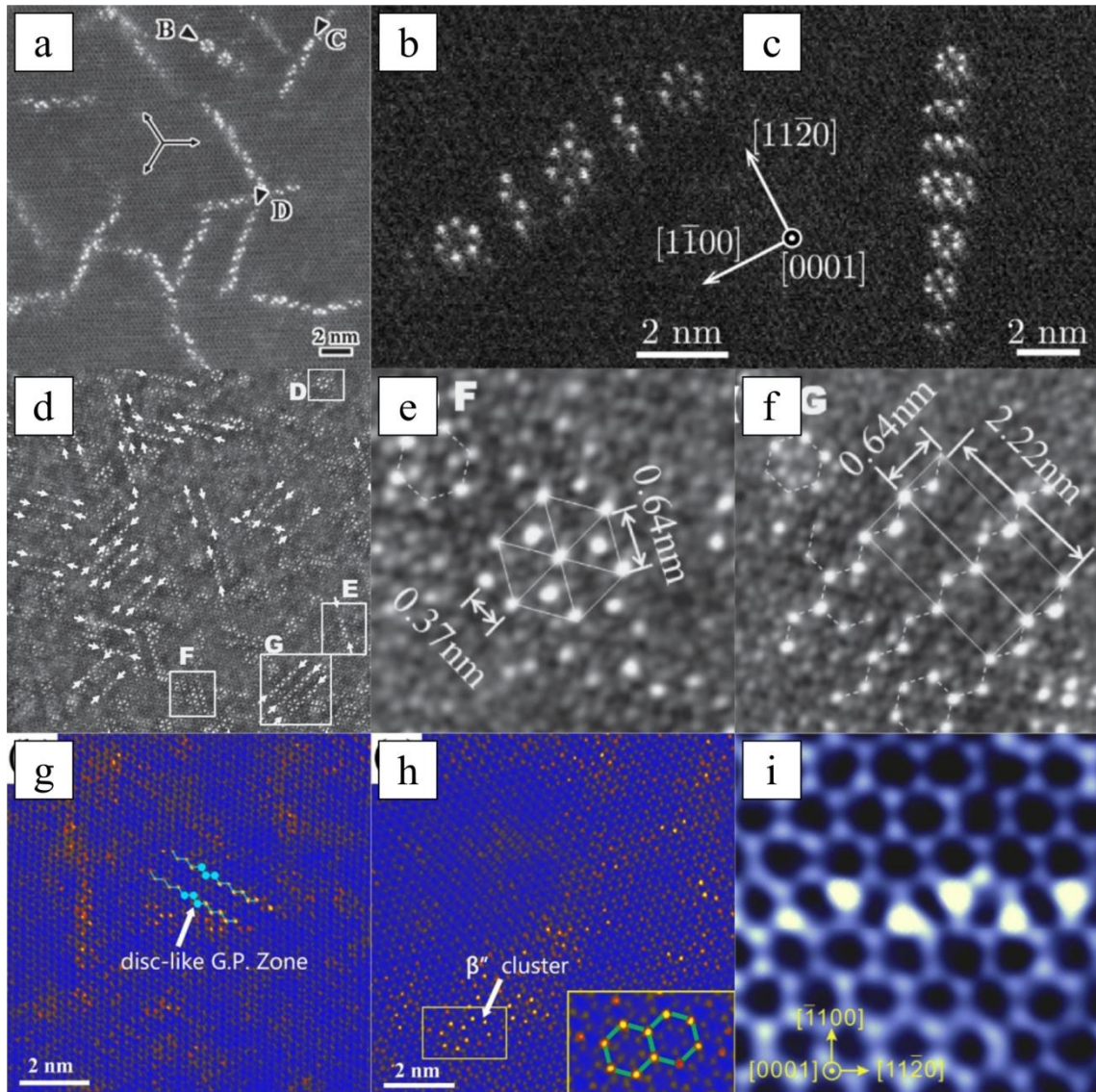
Następnie atomy pierwiastków ziem rzadkich zaczynają tworzyć uporządkowane skupiska o grubości pojedynczej warstwy atomowej. Przyjmują one heksagonalny kształt lub układają się w linii łamanej (formy określane w języku angielskim jako *zigzag lines*, *columns*, *arrays* lub *components*) (Rys. 31). Morfologia tych skupisk oraz odległości między atomami wynikają z charakterystycznego ułożenia atomów w sieci heksagonalnej zwartej [178, 182–184]. Dodatkowo w stopach zawierających gadolin zaobserwowano skupiska atomów ułożonych w linii prostej, równoległe do kierunku  $[1\bar{1}00]_{\alpha}$  (Rys. 31e), jednak Matsuoka i in. [183] nie wyjaśniają precyzyjnie ich morfologii oraz dalszej ewolucji, wskazując jedynie na fakt, że odległość pomiędzy atomami w tych skupiskach wynosiła 0,32 nm, podczas gdy w heksagonalnych skupiskach była ona dwukrotnie większa. Obserwowane skupiska atomów ułożonych w linii prostej mogą więc być jednym z pozostałych typów skupisk, jednak położonych na innej płaszczyźnie krystalograficznej lub dopiero formującym się skupiskiem jednego z pozostałych typów.



Rys. 31. Uporządkowane skupiska atomów, powstające na początku sekwencji wydzieleniowej w stopach Mg-RE: stop Mg-0,5Nd (% at.) po starzeniu 170°C/2h (a-c) [182], stop Mg-2,9Gd-0,8Y (% at.) po starzeniu 200°C/30 min. (d-f) [183], Mg-2,32Y (% at.) po starzeniu 200°C/1h (g-i) [184] (oś pasa  $[0001]_{\alpha}$ )

W kolejnym etapie starzenia skupiska atomów pierwiastków ziem rzadkich ulegają przekształceniu w zespoły bliskiego uporządkowania na płaszczyznach  $\{10\bar{1}0\}_{\alpha}$  oraz  $\{11\bar{2}0\}_{\alpha}$ , opisywane często jako strefy G-P (Rys. 32) [153, 178, 180, 183]. Opis klasterów heksagonalnych skupisk atomów RE budzi jednak wątpliwości. W niektórych publikacjach są one określane jako faza pre- $\beta''$  lub  $\beta''$  i tworzą na płaszczyznach  $\{11\bar{2}0\}_{\alpha}$  koherentne z osnową płytkowe wydzielenia izomorficznych do siebie faz o ogólnym wzorze  $Mg_3RE$  (w zależności od składu chemicznego stopu, np.  $Mg_3Nd$ ,  $Mg_3Gd$  lub  $Mg_3Y$ ) i strukturze heksagonalnej zwartej typu  $D0_{19}$  (Rys. 32e, h) [96, 178, 180, 183]. Wiele nowszych publikacji poddaje jednak w wątpliwość istnienie fazy  $\beta''$ , wskazując na brak jednoznacznych dowodów, potwierdzających jej

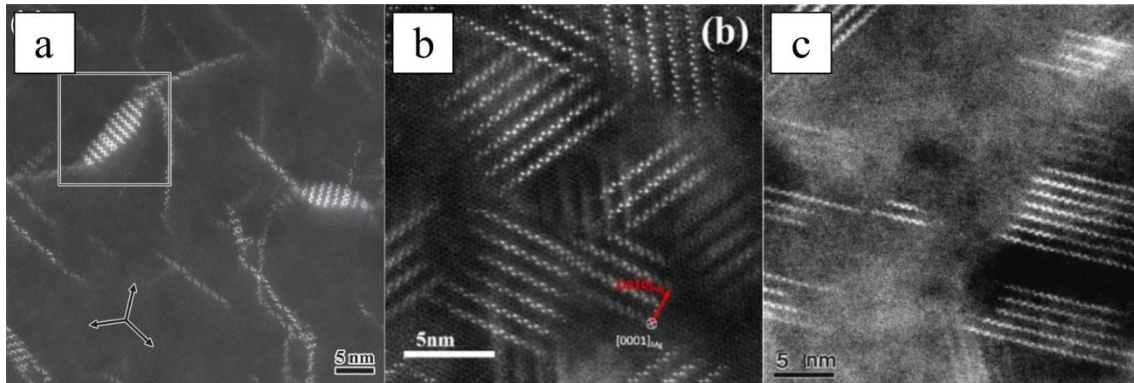
występowanie w stopach Mg-RE, niską stabilność oraz bardziej uprzywilejowane termodynamicznie zarodkowanie fazy  $\beta'$ , które następuje bezpośrednio ze stref G-P [175–179, 181, 184]. Z uwagi na podobieństwo wydzielań faz  $\beta''$  i  $\beta'$  powstających na wczesnych etapach starzenia Natarajan i in. [178] sklasyfikowali je łącznie jako fazy  $\beta''$ , sugerując że kolejnym etapem sekwencji wydzieleniowej jest dopiero zarodkowanie fazy  $\beta_1$ .



Rys. 32. Zespoły bliskiego uporządkowania, określane jako strefy G-P lub fazy pre- $\beta''$ / $\beta'$ : stop Mg-0,5Nd (% at.) po starzeniu 170°C/2h (a) [182], stop Mg-0,4Nd (% at.) po starzeniu 250°C/15 min. (b-c) [178], stop Mg-2,9Gd-0,8Y (% at.) po starzeniu 200°C/2h (d-f) [183], Mg-11Y po starzeniu 225°C/2h (g) i 225°C/30 min. (h) [180], Mg-2,32Y (% at.) po starzeniu 150°C/720h (i) [184] (oś pasa  $[0001]_{\alpha}$ )

Pomimo opisanych wcześniej wątpliwości autorzy publikacji dotyczących procesów wydzieleniowych w stopach Mg-RE są jednak zgodni, że strefy G-P o morfologii linii łamanych stanowią powtarzające się struktury, budujące wydzielenia fazy  $\beta'$  [179, 180,

182, 183, 185]. Dowodzą tego zdjęcia HRTEM i HAADF-STEM wykonane na wczesnych etapach zarodkowania fazy  $\beta'$  (Rys. 33).



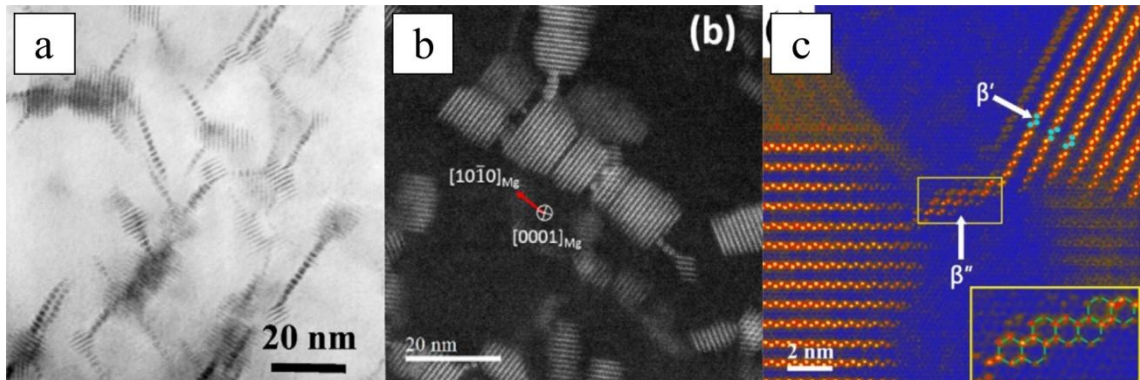
Rys. 33. Wczesne etapy formowanie się wydzieleni fazy  $\beta'$ : stop Mg-0,5Nd (% at.) po starzeniu 170°C/100h (a) [182], stop Mg-9,28Gd-2,93Y-0,35Zr po starzeniu 200°C/24h (b) [179], stop Mg-2Y (% at.) po starzeniu 200°C/336h (c) [185] (oś pasa  $[0001]_{\alpha}$ )

Fazy  $\beta'$  są półkoherentne z osnową i krystalizują w sieci ortorombowej, a ich ogólny wzór określany jest jako  $Mg_7RE$  (np.  $Mg_7Nd$ ,  $Mg_7Gd$ ,  $Mg_7Y$ ). Stałe sieciowe  $a$  i  $c$  są takie same dla wszystkich stopów Mg-RE [96, 182, 186]. Stała sieciowa  $b$  różni się jednak w zależności od tworzącego fazę  $\beta'$  pierwiastka ziem rzadkich. Saito i Hiraga [182] wykazali, że różnica stałej sieciowej  $b$  wynika z odległości i ułożenia względem siebie stref G-P o morfologii linii łamanej. Wskazali także, że w niektórych przypadkach w strukturze krystalicznej fazy  $\beta'$  mogą również występować strefy G-P o morfologii heksagonalnej, co uzasadnia wspomnianą wcześniej wspólną klasyfikację wydzieleni typu  $\beta''$  i  $\beta'$  jako jeden typ  $\beta'''$  przez Natarajana i in. [178]. Wydzielenia  $\beta''$  i  $\beta'$  są również klasyfikowane łącznie jako  $\beta'$  w stopach Mg-Y [96]. Ze względu na różnicę stałej sieciowej  $b$  wyróżnione zostały trzy grupy:  $b = 2,28$  nm ( $Mg_7Y$ ,  $Mg_7Gd$ ,  $Mg_7Dy$ ),  $b = 1,14$  nm ( $Mg_7Nd$ ) oraz  $b = 3,33$  nm ( $Mg_7Sm$ ). Natomiast w komercyjnych stopach WE43 i WE54 faza  $\beta'$  opisywana jest wzorem  $Mg_{12}YNd$  [153, 187].

Powstające wydzielenia fazy  $\beta'$  są praktycznie pozbawione defektów, jednak w dalszych etapach starzenia dochodzi do ich łączenia za pośrednictwem skupisk atomów RE ułożonych w sieci heksagonalnej typu  $D0_{19}$  (Rys. 34) [176, 179–181, 188]. Są to te same skupiska, które powstają na początkowych etapach sekwencji wydzieleniowej, klasyfikowane jako strefy G-P lub faza  $\beta''$ . Dlatego w niektórzy autorzy przyjmują, że faza  $\beta'$  powstaje zarówno ze stref G-P o morfologii linii łamanej, jak i w wyniku przekształcenia fazy  $\beta''$  w fazę  $\beta'$  [96, 183]. Z kolei Zheng i in. [179], Zhu i in. [180] oraz Zhang i in. [181] wprowadzają dodatkowe oznaczenia dla struktur,

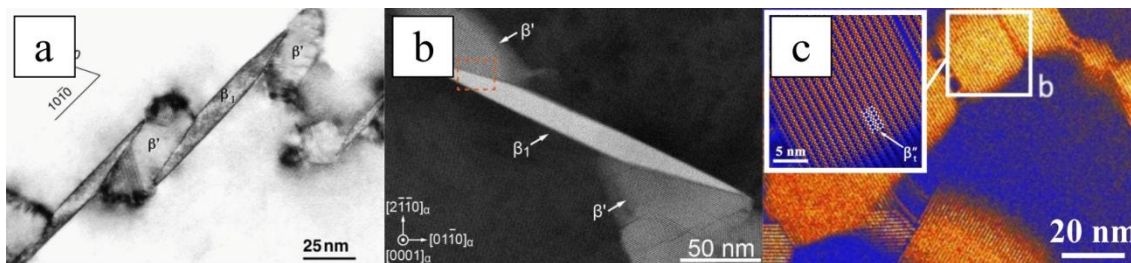


łączących drobne wydzielenia fazy  $\beta'$  na tym etapie sekwencji wydzieleniowej i opisują je jako  $\beta_H$ ,  $\beta_M$ ,  $\beta'_T$ ,  $\beta''_T$ , czy  $\beta'_F$ .



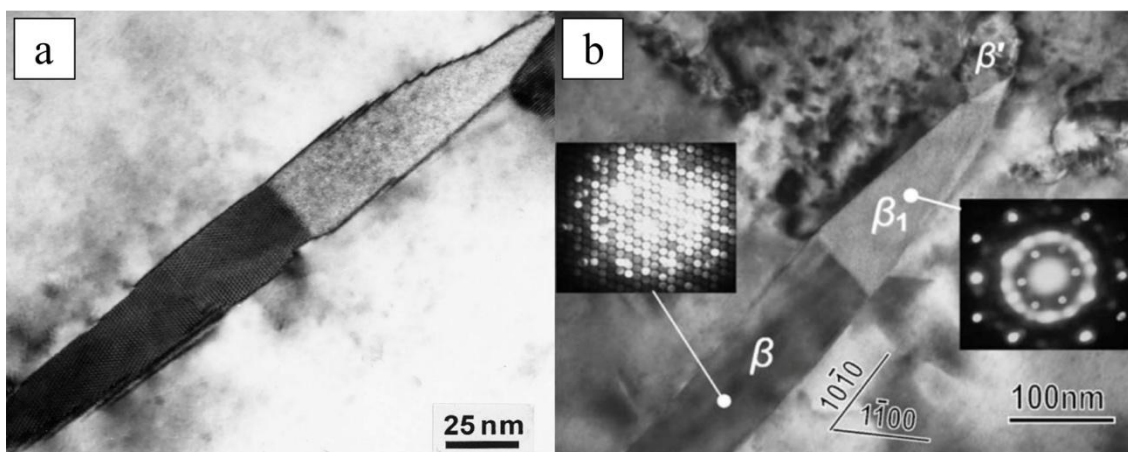
Rys. 34. Rozrost wydzieleni fazy  $\beta'$ : stop WE43 po starzeniu 210°C/168h (a) [188], stop Mg-9,28Gd-2,93Y-0,35Zr po starzeniu 200°C/120h (b) [179] stop Mg-11Y po starzeniu 225°C/24h (c) [180] (oś pasa  $[0001]_\alpha$ )

Ostatnią z metastabilnych faz, powstających podczas starzenia stopów Mg-RE jest faza  $\beta_1$ . Krystalizuje ona w sieci regularnej ściennie centrowanej typu  $Fm\bar{3}m$  o stałej sieciowej  $a = 0,73$  nm. W literaturze opisywana jest ogólnym wzorem  $Mg_3RE$  ( $Mg_3Nd$ ,  $Mg_3Gd$ ). W stopach WE43 i WE54 atomy itru mogą zastępować atomy neodymu, dlatego przyjęto oznaczenie  $Mg_3(Y, Nd)$ . Natomiast wszystkie fazy  $\beta_1$  w stopach Mg-RE są izomorficzne. Ich wydzielenia zarodkują heterogenicznie na wydzieleniach fazy  $\beta'$  na płaszczyznach  $\{10\bar{1}0\}_\alpha$  i mają morfologię płytek (Rys. 35) [96, 153, 180, 182, 187, 189]. Zarodkowanie fazy  $\beta_1$  zachodzi jednak w wyższej temperaturze (powyżej 225÷250°C) lub przy znacznie dłuższym czasie obróbki cieplnej, niż w przypadku wcześniej opisanych faz [180, 181, 189, 190]. Zheng i in. [179] oraz Zhang i in. [181] zasugerowali, że uprzywilejowanym miejscem zarodkowania wydzieleni fazy  $\beta_1$  mogą być struktury łączące drobne wydzielenia fazy  $\beta'$  lub występujące na ich końcach, opisywane jako heksagonalne strefy G-P lub faza  $\beta''$ . Brakuje jednoznacznych dowodów na występowanie fazy  $\beta_1$  w stopach Mg-Y. Wu i in. [175] wykazali, że powstawanie wydzieleni równowagowej fazy  $\beta$  bezpośrednio po wydzieleniach fazy  $\beta'$  jest bardziej uprzywilejowane termodynamicznie. Natomiast Zhu i in. [180] zidentyfikowali fazę  $\beta''_T$  ( $Mg_3Y$ ), która krystalizuje w innej sieci niż pozostałe fazy typu  $Mg_3RE$ , jednak pojawia się w strukturze stopów Mg-Y po długim czasie starzenia (200°C/2400h) i zarodkuje według tego samego mechanizmu, który zaproponowali Zheng i in. [179] oraz Zhang i in. [181] (Rys. 35c).



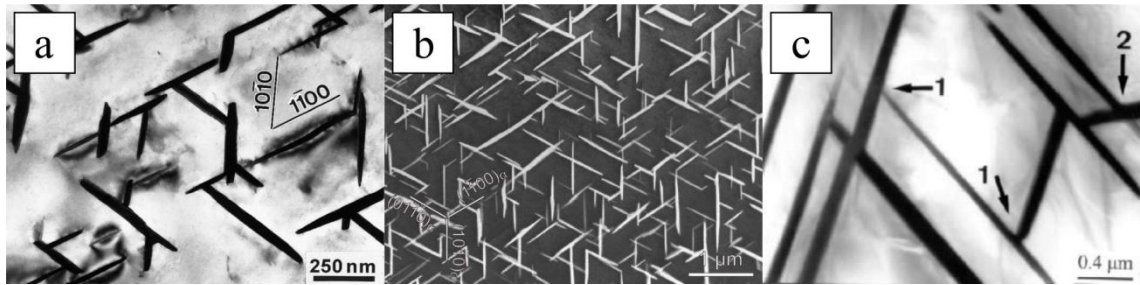
Rys. 35. Zarodkowanie wydzieliń fazy  $\beta_1$  na wydzieleniach fazy  $\beta'$ : stop WE54 po starzeniu 250°C/48h (a) [96], stop Mg-16,2Gd-0,4Zr (250°C/512h) (b) [181] oraz wydzielenia fazy  $\beta_1''$  w stopie Mg-11Y starzonym 225°C/2400h (c) [180] (oś pasa  $[0001]_\alpha$ )

Ostatnim etapem sekwencji wydzieleniowej jest zachodząca *in situ* przemiana wydzieliń fazy  $\beta_1$  w wydzielenia równowagowej fazy  $\beta$  [187, 189] (Rys. 36). Ponieważ w stopach Mg-Y obecność fazy  $\beta_1$  nie została dotychczas jednoznacznie potwierdzona przyjmuje się, że wydzielenia fazy  $\beta$  powstają w ich strukturze bezpośrednio z przesyconego roztworu stałego podczas starzenia w temperaturze powyżej 300°C [175, 180]



Rys. 36. Przemiana fazy  $\beta_1$  w równowagową fazę  $\beta$ : stop WE54 (250°C/48h) (a) [187], stop Mg-15Gd-0,5Zr (250°C/500h) (b) [189] (oś pasa  $[0001]_\alpha$ )

Wzór i struktura krystaliczna fazy  $\beta$  różnią się w zależności od składu chemicznego stopu. W stopach Mg-Nd występuje faza  $Mg_{12}Nd$  (tetragonalna,  $I4/mmm$ ), w stopach Mg-Gd –  $Mg_5Gd$  (RSC,  $Fm\bar{3}m$ ), a w stopach Mg-Y –  $Mg_{24}Y_5$  (RPC,  $I\bar{4}3$ ). W stopach Mg-Y-RE (WE43, WE54) faza  $\beta$  ma skład  $Mg_{14}Nd_2Y$  i krystalizuje w sieci regularnej ściennie centrowanej typu  $Fm\bar{3}m$ . W dwuskładnikowych stopach Mg-Nd dodatkowo występuje również faza  $\beta_e$  o składzie  $Mg_{41}Nd_5$ , krystalizująca w sieci tetragonalnej typu  $I4/m$  [96, 175, 176, 182]. Równowagowe struktury wybranych stopów Mg-RE przedstawiono na Rys. 37.

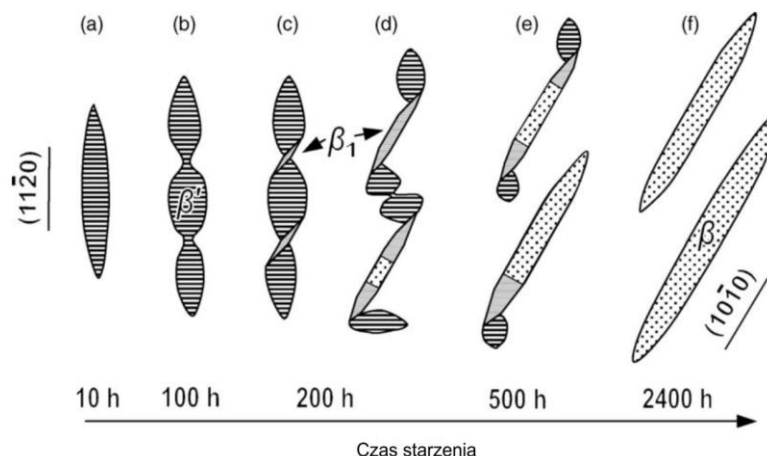


Rys. 37. Struktura równowagowa stopów Mg-RE z wydzieleniami fazy  $\beta$  na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg: stop WE54 po starzeniu 250°C/2400h (a) [187], stop Mg-16,2Gd-0,4Zr po starzeniu 300°C/24h (b) [181] oraz stop Mg-10,2Y po starzeniu 350°C/24h (c) [191] (oś pasa  $[0001]_\alpha$ )

Ogólny schemat ewolucji wydzieli w stopach Mg-RE przedstawiono na Rys. 38, natomiast omówione w niniejszym rozdziale sekwencje wydzieleniowe można zapisać w postaci:

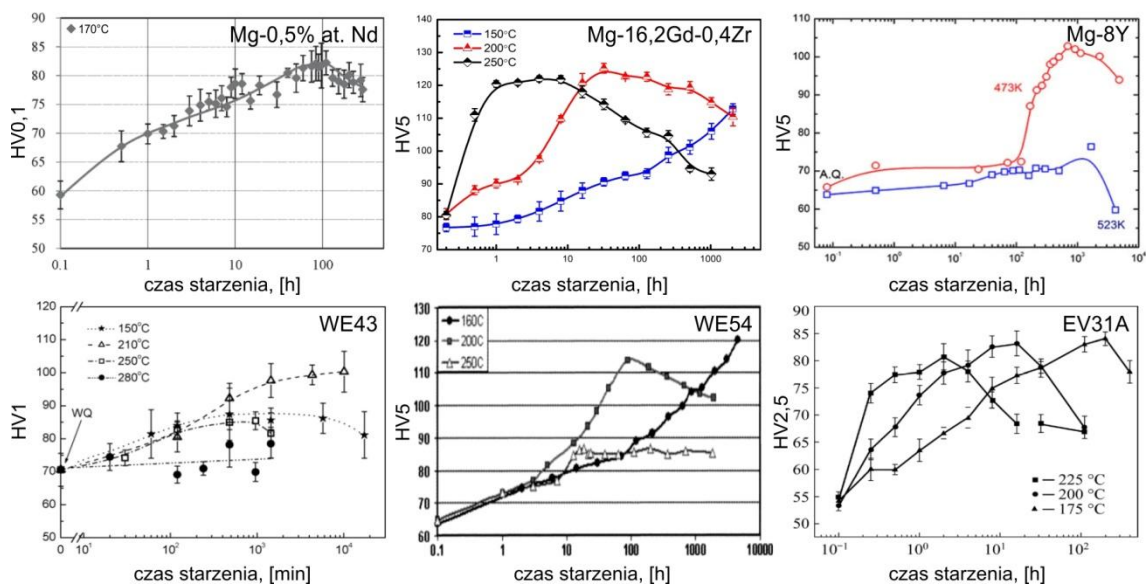
<b>Mg-Nd</b>	Przesycony roztwór stały	→ Uporządkowane strefy G-P o morfologii linii łamanej* $d = 0,37$ nm	→ $\beta'$ ( $Mg_7Nd$ ) ortorombowa, $a = 0,64$ nm $b = 1,14$ nm $c = 0,52$ nm soczewkowata	→ $\beta_1$ ( $Mg_3Gd$ ) RSC, $Fm\bar{3}m$ , $a = 0,74$ nm płytko $\{10\bar{1}0\}_\alpha$	→ $\beta$ ( $Mg_{12}Nd$ ) tetrag., $I4/mmm$ , $a = 1,03$ nm $c = 0,59$ nm iglasta $[0001]_\alpha$	→ $\beta_e$ ( $Mg_{41}Nd_5$ ) tetrag., $I4/m$ , $a = 1,47$ nm $c = 1,04$ nm
<b>Mg-Gd</b>	Przesycony roztwór stały	→ Uporządkowane strefy G-P o morfologii linii łamanej* $d = 0,37$ nm	→ $\beta'$ ( $Mg_7Gd$ ) ortorombowa, $a = 0,65$ nm $b = 2,27$ nm $c = 0,52$ nm soczewkowata	→ $\beta_1$ ( $Mg_3Gd$ ) RSC, $Fm\bar{3}m$ , $a = 0,73$ nm płytko $\{10\bar{1}0\}_\alpha$	→ $\beta$ ( $Mg_5Gd$ ) RSC, $Fm\bar{3}m$ , $a = 2,23$ nm płytko $\{10\bar{1}0\}_\alpha$	
<b>Mg-Y-Nd</b>	Przesycony roztwór stały	→ Uporządkowane strefy G-P o morfologii linii łamanej* $d = 0,37$ nm	→ $\beta'$ ( $Mg_{12}YNd$ ) ortorombowa, $a = 0,64$ nm $b = 2,24$ nm $c = 0,52$ nm globularna	→ $\beta_1$ ( $Mg_3(Nd, Y)$ ) RSC, $Fm\bar{3}m$ , $a = 0,74$ nm płytko $\{10\bar{1}0\}_\alpha$	→ $\beta$ ( $Mg_{14}Nd_2Y$ ) RSC, $Fm\bar{3}m$ , $a = 2,20$ nm płytko $\{10\bar{1}0\}_\alpha$	
<b>Mg-Y</b>	Przesycony roztwór stały	→ Uporządkowane strefy G-P o morfologii linii łamanej $d = 0,37$ nm	→ $\beta'$ ( $Mg_7Y$ ) ortorombowa, $a = 0,65$ nm $b = 2,27$ nm $c = 0,52$ nm globularna	$\beta_1''$ ( $Mg_3Y$ ) ortorombowa, $a = 0,64$ nm $b = 2,24$ nm $c = 0,52$ nm płytko $\{10\bar{1}0\}_\alpha$	$\beta$ ( $Mg_{25}Y_5$ ) RPC, $I\bar{4}3m$ , $a = 1,13$ nm płytko $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ lub $\{3140\}_\alpha$	

\* w starszych publikacjach przed powstawaniem wydzieli fazy  $\beta'$  identyfikowano dodatkowo fazę  $\beta''$  ( $Mg_3Nd$  lub  $Mg_3Gd$ ) HZ,  $D0_{19}$ , ( $a = 0,64$  nm,  $c = 0,52$  nm) o morfologii heksagonalnych płytek. Nowsze publikacje klasyfikują te wydzielenia jako uporządkowane skupiska atomów pierwiastków ziem rzadkich, z których powstają strefy G-P lub struktury, łączące wydzielenia fazy  $\beta'$ .



Rys. 38. Schemat ewolucji wydzieli w stopach Mg-RE [189]

Odlewy ze stopów Mg-RE, np. WE43, WE54, EV31A w warunkach przemysłowych poddaje się obróbce cieplnej, składającej się z przesycaenia 525°C/8h, chłodzenia w wodzie i starzenia 200°C/16h (EV31A) lub 250°C/16h (WE43, WE54) [160, 192, 193]. Dobre właściwości wytrzymałościowe po utwardzaniu wydzieleniowym wynikają w tym przypadku z obecności dyspersyjnych cząstek faz  $\beta'$  i  $\beta_1$  w strukturze stopu [96, 159, 188]. Badania wykazały jednak, że stopy Mg-RE uzyskują maksymalne właściwości wytrzymałościowe po dłuższym starzeniu w niższej temperaturze (Rys. 39). Zmiana parametrów starzenia prowadzi do powstania w strukturze dużej ilości wydzieleni fazy  $\beta'$  o większej dyspersji oraz koherentnych z osnową stref G-P, identyfikowanych również jako faza  $\beta''$ . Osiągnięcie tego efektu wymaga jednak znacznego wydłużenia czasu starzenia, nierzadko do ponad 100h [96, 97, 114, 177]. Dobre rezultaty daje także zastosowanie dwuetapowego starzenia (ang. *double aging*), polegającego na starzeniu stopu w dwóch różnych temperaturach. Pozwala ono na osiągnięcie podobnych lub lepszych właściwości wytrzymałościowych jak w przypadku klasycznego starzenia, jednak w znacznie krótszym czasie [159].



Rys. 39. Wpływ temperatury i czasu starzenia na twardość wybranych stopów Mg-RE: Mg-0,5Nd (% at.) [182], Mg-16,2Gd-0,4Zr [181], Mg-8Y [96], WE43 [188], WE54 [194], EV31A [159]

## 2.5. Odlewnicze stopy Mg-Bi – analiza stanu zagadnienia

### 2.5.1. Ogólna charakterystyka stopów Mg-Bi

Pierwsze wzmianki dotyczące stopów magnezu zawierających bizmut pochodzą z 1906 roku. Grube [195] przedstawił wtedy po raz pierwszy układ równowagi fazowej Mg-Bi oraz potwierdził występowanie wysokotopliwej fazy  $Mg_3Bi_2$ . Z perspektywy współczesnej wiedzy na temat stopów Mg-Bi układ ten był jednak niekompletny. Do jego opracowania wykorzystano krzywe krzepnięcia stopów różniących się zawartością bizmutu co 10% mas. Dlatego nie udało się zarejestrować linii solvus. Biorąc pod uwagę niską wytrzymałość stopów Mg-Bi w stanie lanym, gorsze właściwości odlewnicze w porównaniu z innymi znanymi wówczas stopami magnezu oraz dużą gęstość bizmutu zaniechano ich dalszego rozwoju, głównie na rzecz stopów z dodatkami aluminium, cynku i manganu.

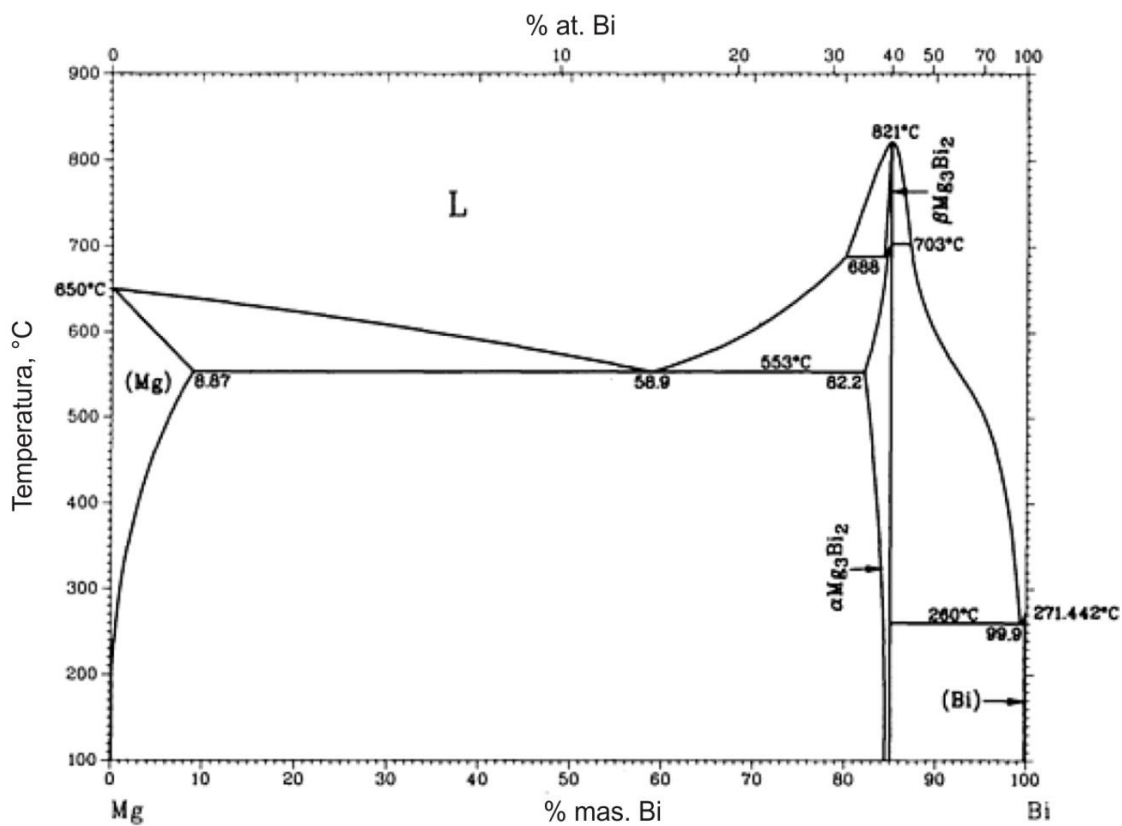
Stopy Mg-Bi ponownie zyskały na znaczeniu w I dekadzie XXI wieku. Wzrost zainteresowania tą grupą materiałów związany był z odkryciem w ich strukturze drobnych płytkowych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Zaobserwowane wydzielenia powstają na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg i pod względem morfologii przypominają wydzielenia w strukturze utwardzanych wydzieleniowo stopów Mg-RE. Dlatego uznano je za potencjalną alternatywę dla drogich stopów, zawierających pierwiastki ziem rzadkich [196]. Zasadniczy rozwój stopów z układu Mg-Bi przypada jednak na ostatnie lata i obejmuje głównie stopy do przeróbki plastycznej. W procesie wyciskania uzyskują one stosunkowo wysoką wytrzymałość, a dobre właściwości technologiczne umożliwiają ich przeróbkę nawet z dużymi szybkościami [197–200]. Stopy magnezu z bizmutem zyskują także na znaczeniu jako materiały biomedyczne z uwagi na znacznie niższą toksyczność bizmutu w porównaniu z innymi metalami ciężkimi oraz korzystną kombinację właściwości wytrzymałościowych i plastyczności. Ponadto gęstość stopów Mg-Bi jest bardziej zbliżona do naturalnych ludzkich kości niż gęstość obecnie stosowanych materiałów biomedycznych [33, 69, 201, 202]. Ciekawym i perspektywicznym kierunkiem rozwoju jest także zastosowanie stopów Mg-Bi w ogniwach magnezowo-jonowych i magnezowo-powietrznych. W przyszłości mogą one stanowić obiecującą alternatywę dla akumulatorów litowo-jonowych, wykorzystywanych obecnie m. in. w przemyśle motoryzacyjnym [203, 204].

Jako główne dodatki stopowe w stopach Mg-Bi stosuje się Zn, Ca, Al, Mn oraz Sn. Aluminium, mangan, cyna oraz cynk mają korzystny wpływ na właściwości wytrzymałościowe. Wprowadzenie cynku do stopów Mg-Bi powoduje również wzrost

ich podatności na starzenie i zwiększenie udziału objętościowego wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Wapń poprawia odporność stopów Mg-Bi na korozję [200–202, 205–210].

### 2.5.2. Układ równowagi fazowej Mg-Bi

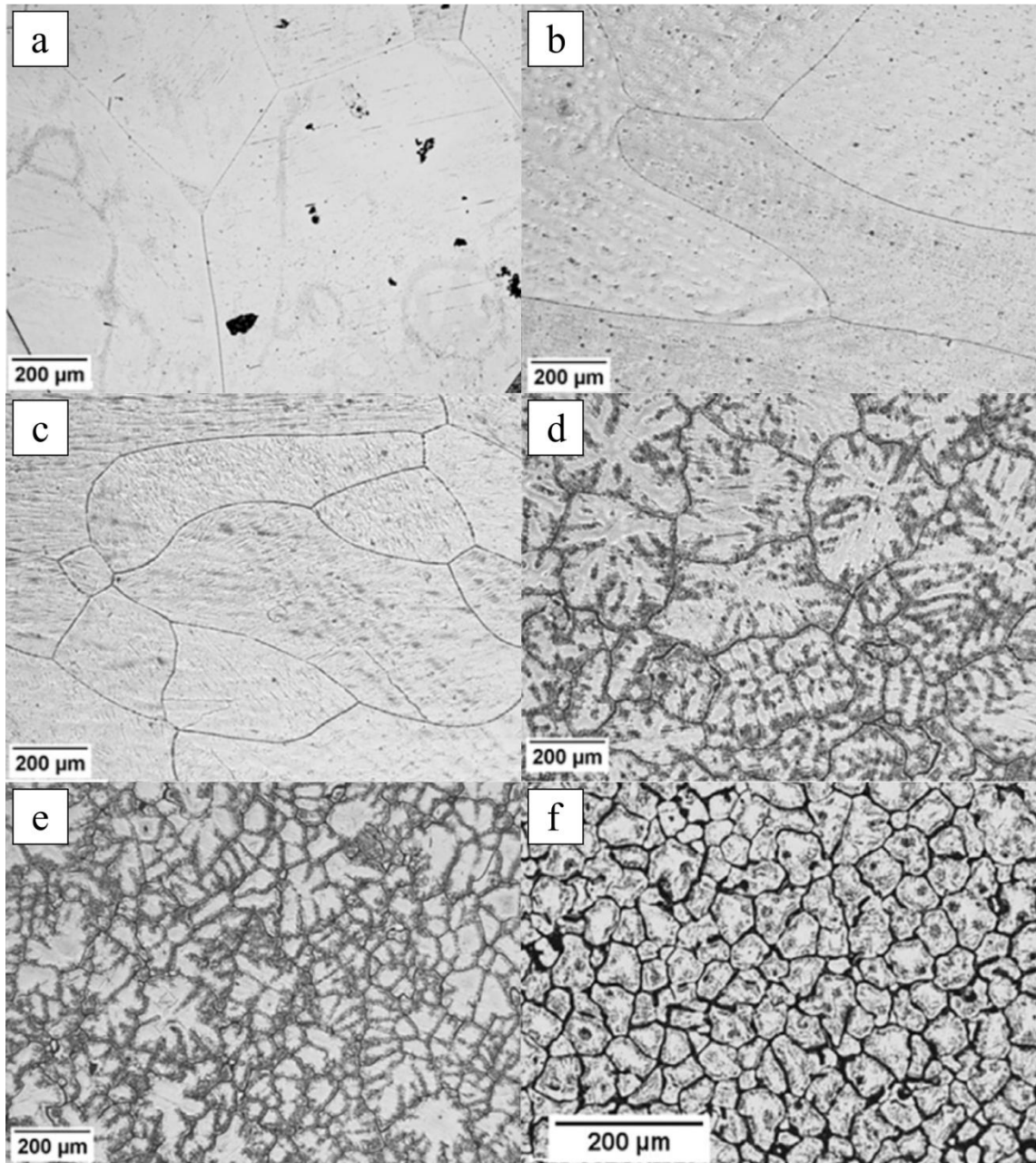
Bismut tworzy z magnezem układ równowagi fazowej o ograniczonej rozpuszczalności składnika w stanie stałym z eutektyką (Rys. 40). W układzie występuje jedna stabilna termodynamicznie faza  $Mg_3Bi_2$  o temperaturze topnienia  $821^\circ C$ . Posiada ona dwie odmiany alotropowe:  $\beta$ - $Mg_3Bi_2$  o nieznannej strukturze krystalicznej i  $\alpha$ - $Mg_3Bi_2$ , krystalizującą w układzie trygonalnym typu  $P\bar{3}m1$  ( $a = b = 4,722\text{\AA}$ ,  $c = 7,449\text{\AA}$ ) [211, 212]. Odmiana  $\beta$ - $Mg_3Bi_2$  występuje w zakresie  $688\div 821^\circ C$ . Faza  $Mg_3Bi_2$  tworzy z roztworem stałym  $\alpha$ -Mg eutektykę o temperaturze topnienia  $553^\circ C$ . Maksymalna rozpuszczalność bizmutu w magnezie w stanie stałym wynosi 8,87% mas. (1,12% at.) w temperaturze eutektycznej ( $553^\circ C$ ) i spada do wartości bliskiej zeru w temperaturze  $200^\circ C$ . Dzięki temu podeutektyczne stopy Mg-Bi są mogą być utwardzane wydzieleniowo [64, 213].



Rys. 40. Układ równowagi fazowej Mg-Bi [64]

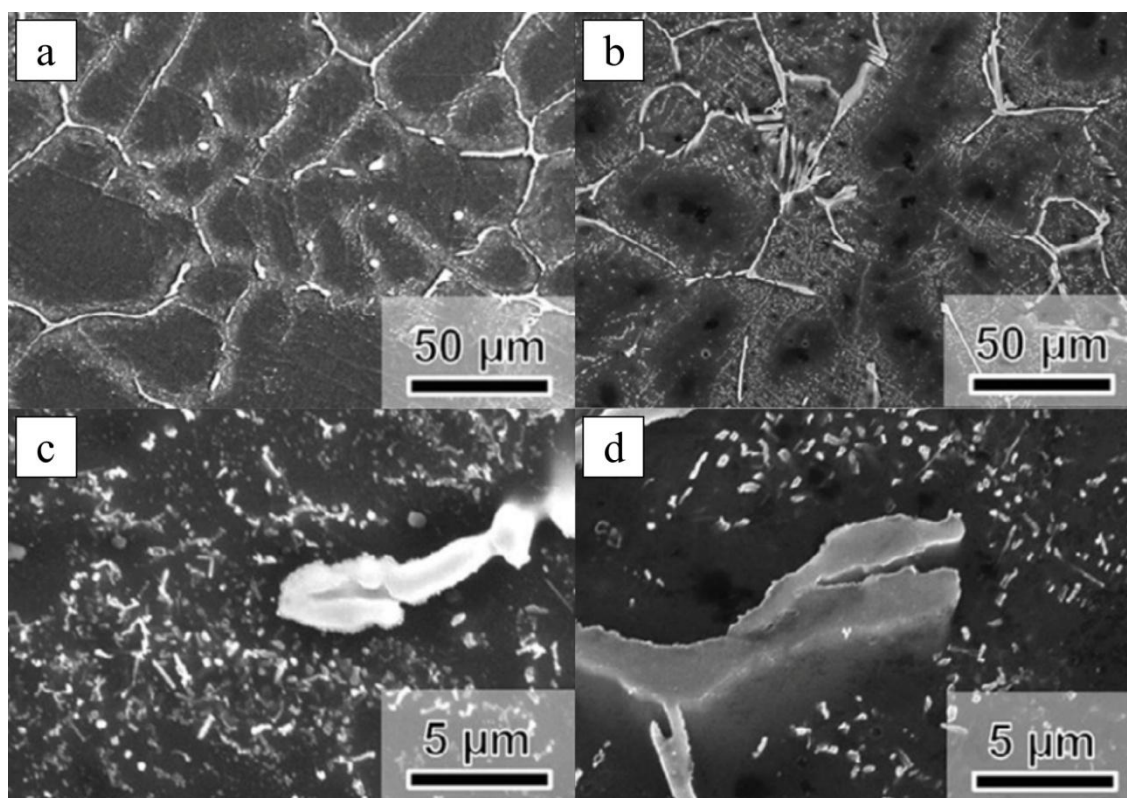
### 2.5.3. Mikrostruktura odlewniczych stopów Mg-Bi

Dostępne w literaturze dane, dotyczące odlewniczych stopów Mg-Bi są bardzo ograniczone, a ich mikrostruktura w stanie lanym przedstawiona jest jedynie w kilku artykułach naukowych, głównie jako stan wyjściowy przed przeróbką plastyczną [196, 198, 199]. Składa się ona z dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz całkowicie rozdzielonej eutektyki  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$  w przestrzeniach międzydendrytycznych (Rys. 41).



Rys. 41. Mikrostruktura stopów Mg-Bi w stanie lanym: czysty Mg (a), Mg-1Bi (b), Mg-3Bi (c), Mg-6Bi (d), Mg-9Bi (e), Mg-9Bi-2,5Zn (f) [198]

Wzrost zawartości bizmutu w stopie sprzyja rozdrobnieniu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i powoduje zmianę morfologii eutektyki na częściowo rozdzieloną (Rys. 42a, b) [67, 68, 214]. Guo i in. [198] wykazali, że średnia średnica ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg zmniejszyła się z 880  $\mu\text{m}$  w czystym magnezie do 115  $\mu\text{m}$  w stopie zawierającym 9% mas. Bi oraz do 47  $\mu\text{m}$  w stopie zawierającym dodatkowo 2,5% mas. Zn. Według Yu i in. [214] ograniczenie rozrostu ziarna jest spowodowane ograniczeniem dyfuzji, spowodowanym wzrostem stężenia bizmutu na granicy fazy ciekłej. W stopach o wysokiej zawartości bizmutu (powyżej ok. 8% mas.) faza  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ , powstająca w wyniku przemiany eutektycznej  $\text{L} \rightarrow \text{Mg}_3\text{Bi}_2 + \alpha\text{-Mg}$  tworzy na granicach ziaren ciągłą siatkę wydzieleni. Jej obecność również uniemożliwia rozrost ziarna. W pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg występują drobne wydzielenia fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  o rozmiarach nieprzekraczających kilku mikrometrów (Rys. 42c, d). Przyczyną ich powstania jest rozpad przesyconego roztworu stałego, utworzonego w wyniku segregacji bizmutu, podczas krzepnięcia stopu w formie odlewniczej [198, 214].



Rys. 42. Mikrostruktura stopów Mg-5Bi (a, c) i Mg-8Bi (b, d) z widocznymi drobnymi wydzieleniami w pobliżu granic ziaren [214]

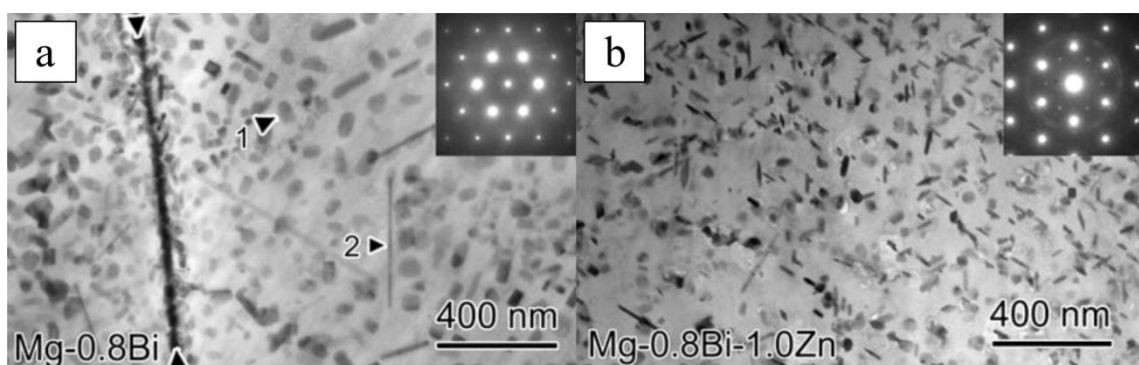


#### 2.5.4. Procesy wydzieleniowe w odlewniczych stopach Mg-Bi

Obecna wiedza na temat procesów wydzieleniowych w odlewniczych stopach magnezu z bizmitem ogranicza się zaledwie do kilku publikacji naukowych. Jak dotąd najbardziej szczegółowo scharakteryzowali je Nie [96] oraz Sasaki i in. [196]. Charakterystyki wydzielen równowagowej fazy  $Mg_3Bi_2$  w oparciu o nowoczesną metodę HAADF-STEM dokonali również Sun i in. [215].

W stopie zawierającym 8,85% mas. Bi maksymalny udział objętościowy wydzielen równowagowej fazy  $Mg_3Bi_2$  po starzeniu w temperaturze  $200^\circ C$  wynosi ok. 3,38%. Podatność dwuskładnikowych stopów Mg-Bi na starzenie jest jednak niewystarczająca. Dlatego prowadzone są badania nad możliwością zwiększenia udziału objętościowego wydzielen fazy  $Mg_3Bi_2$  poprzez wprowadzenie dodatków stopowych [96]. Dotychczasowe badania wykazały, że dodatek 0,5% at. Zn w stopie zawierającym 0,8% at. Bi znacznie zwiększa udział objętościowy wydzielen oraz powoduje wzrost twardości o blisko 40%. Zwiększenie zawartości cynku do 1% at. powoduje dalszy wzrost właściwości wytrzymałościowych stopów Mg-Bi [96, 196].

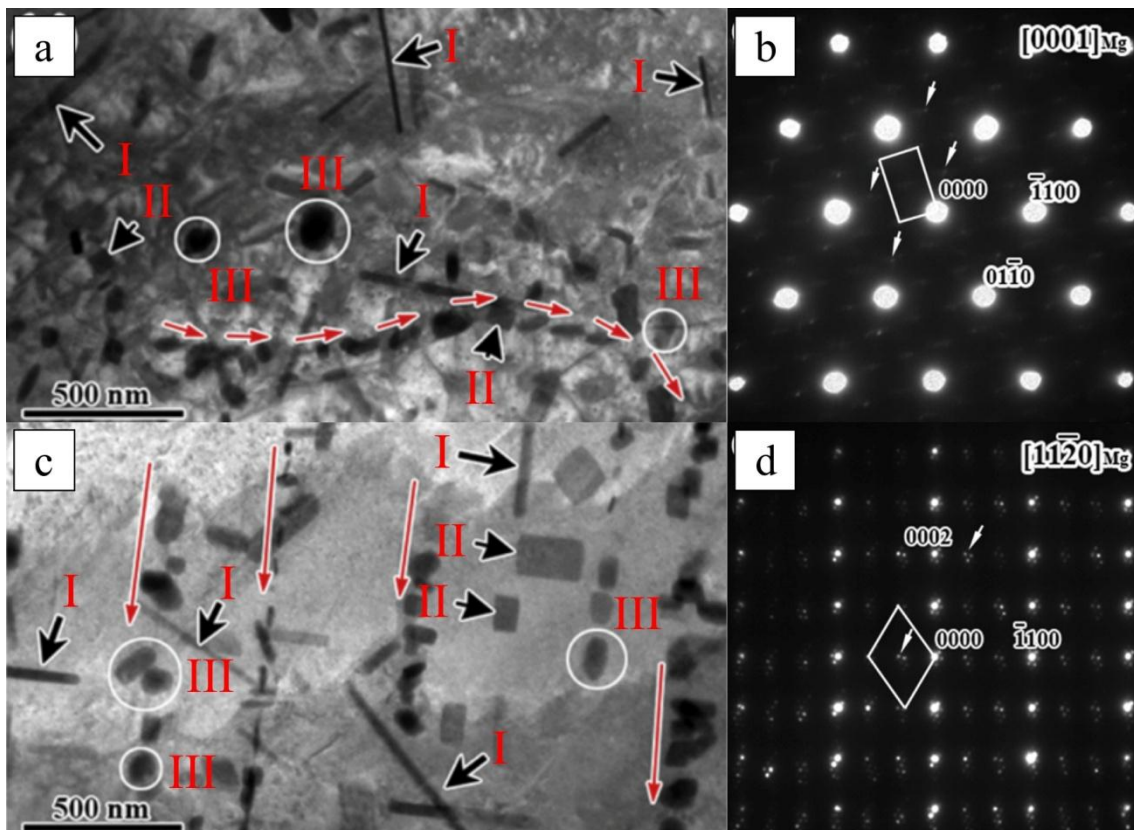
Wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  w strukturze stopu Mg-0,8% at. Bi po obróbce cieplnej, składającej się z przesycania  $520^\circ C/30$  min. i starzenia  $160^\circ C/25h$  miały morfologię płytek lub igieł powstających na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg (Rys. 43). Ich orientacje krystalograficzne względem osnowy można zapisać następująco:  $(0001)_{\alpha-Mg_3Bi_2} // (11\bar{2}0)_\alpha$ ,  $[11\bar{2}0]_{\alpha-Mg_3Bi_2} // [0001]_\alpha$ . W stopie Mg-0,8Bi-1Zn (% at.) poddanym przesycaniu  $520^\circ C/30$  min. i starzeniu  $160^\circ C/100h$  stwierdzono także obecność iglastych wydzielen fazy  $MgZn_2$ . Ponieważ wspomniane wydzielenia występowały w pobliżu wydzielen fazy  $Mg_3Bi_2$  Sasaki i in. [196] uznali, że powstają one podczas starzenia jako pierwsze i stanowią zarodki krystalizacji dla fazy  $Mg_3Bi_2$ , a zwiększenie ilości wydzielen fazy  $Mg_3Bi_2$  wymaga najpierw zwiększenia ilości wydzielen fazy  $MgZn_2$ .



Rys. 43. Dyspersyjne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  w strukturze stopów Mg-0,8Bi ( $520^\circ C/30$  min.+ $160^\circ C/25h$ ) (a) i Mg-0,8Bi-1Zn ( $520^\circ C/30$  min.+ $160^\circ C/100h$ ) (b); składy stopów wyrażono w % at. [196]

Sun i in. [215] podzielili występujące w stopach Mg-Bi wydzielienia fazy  $Mg_3Bi_2$  na trzy rodzaje:

- iglaste, o orientacji względem osnowy  $[11\bar{2}0]_{Mg_3Bi_2} // [0001]_{\alpha-Mg}$ ,  $(0001)_{Mg_3Bi_2} // (11\bar{2}0)_{\alpha-Mg}$  lub  $[11\bar{2}0]_{Mg_3Bi_2} // [0001]_{\alpha-Mg}$ ,  $(1\bar{1}00)_{Mg_3Bi_2} // (1\bar{1}00)_{\alpha-Mg}$  (Rys. 44, I);
- prostopadłościenne, o orientacji względem osnowy  $[11\bar{2}0]_{Mg_3Bi_2} // [0001]_{\alpha-Mg}$ ,  $(0001)_{Mg_3Bi_2} // (11\bar{2}0)_{\alpha-Mg}$  lub  $[11\bar{2}0]_{Mg_3Bi_2} // [0001]_{\alpha-Mg}$ ,  $(1\bar{1}00)_{Mg_3Bi_2} // (1\bar{1}00)_{\alpha-Mg}$  (Rys. 44, II);
- poligonalne, o orientacji względem osnowy  $[11\bar{2}0]_{Mg_3Bi_2} // [11\bar{2}0]_{\alpha-Mg}$ ,  $(0003)_{Mg_3Bi_2} // (1\bar{1}01)_{\alpha-Mg}$  lub  $[11\bar{2}0]_{Mg_3Bi_2} // [11\bar{2}0]_{\alpha-Mg}$ ,  $(\bar{2}202)_{Mg_3Bi_2} // (0003)_{\alpha-Mg}$  (Rys. 44, III).



Rys. 44. Dyspersyjne wydzielienia fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-0,8% at. Bi ( $400^\circ C/12h+200^\circ C/16h$ ) (a, c) wraz z dyfrakcjami elektronowymi z obserwowanych obszarów w kierunku  $[0001]_{\alpha-Mg}$  (b) i  $[11\bar{2}0]_{\alpha-Mg}$  (d) [215]

## 2.6. Podsumowanie przeglądu literatury i geneza tematu pracy

Jednym z najważniejszych kierunków badań nad nowoczesnymi stopami magnezu jest rozwój odpornych na pełzanie stopów o dobrych właściwościach wytrzymałościowych w podwyższonej temperaturze. Badania w tym zakresie koncentrują się przede wszystkim na opracowaniu stopów, niezawierających pierwiastków ziem rzadkich. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury ustalono, że przy wyborze głównego dodatku stopowego kierować należy się następującymi wytycznymi:

- 1) Główny dodatek stopowy powinien tworzyć z magnezem roztwór stały graniczny o zmiennej w temperaturze rozpuszczalności w stanie stałym. Umożliwi to rozpuszczenie składnika stopowego w magnezie podczas obróbki cieplnej w wysokiej temperaturze (przesycania) i po szybkim schłodzeniu uzyskanie przesyconego roztworu stałego. Następnie w wyniku rozpadu przesyconego roztworu stałego w trakcie starzenia możliwe będzie wydzielenie cząstek stabilnych lub metastabilnych faz międzymetalicznych o dużej dyspersji.
- 2) Powstające podczas starzenia wydzielenia faz międzymetalicznych powinny charakteryzować się wysoką temperaturą topnienia i dużą stabilnością termodynamiczną.
- 3) Dyspersyjne wydzielenia stabilnych lub metastabilnych faz międzymetalicznych powinny się mieć morfologię płytek i powstawać na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg. Taka morfologia i orientacja względem osnowy zapewnia efektywne blokowanie mechanizmów odkształcenia.
- 4) Główny dodatek stopowy powinien charakteryzować się niższą ceną niż pierwiastki ziem rzadkich i posiadać możliwie niską gęstość, która nie spowoduje znaczącego wzrostu ogólnej gęstości stopu.

Bismut tworzy z magnezem układ o ograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym, zmieniającej się od 8,87% mas. w temperaturze 553°C do blisko zera w temperaturze 200°C. Jednocześnie w układzie równowagi fazowej Mg-Bi występuje faza międzymetaliczna  $Mg_3Bi_2$  o temperaturze topnienia 831°C i dużej stabilności termodynamicznej. W stopach Mg-Bi potwierdzono występowanie dyspersyjnych wydzielen tej fazy o morfologii igieł lub płytek na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg. Podobne wydzielenia powstają w strukturze utwardzanych wydzieleniowo stopów Mg-RE, które charakteryzują się najwyższą spośród stosowanych obecnie stopów magnezu odpornością na pełzanie i dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi w podwyższonej temperaturze. Temperatura

topnienia fazy  $Mg_3Bi_2$  jest wyższa od temperatur topnienia większości faz, występujących w stopach Mg-RE, co może sugerować jej wyższą stabilność termodynamiczną. Problem stanowić może jednak duża gęstość bizmutu, wynosząca  $9,78 \text{ g/cm}^3$ . W projektowaniu stopów magnezu, zawierających bizmut należy zatem brać ten fakt pod uwagę. Jednocześnie stopy zawierające nawet do 15% gadolinu o gęstości  $7,90 \text{ g/cm}^3$  uznawane są za obiecujący materiał biomedyczny oraz do pracy w podwyższonej temperaturze. Dlatego w przypadku uzyskania przez stopy Mg-Bi dobrych właściwości wytrzymałościowych kryterium to można uznać za drugorzędne. Odlewnicze stopy z układu Mg-Bi spełniają więc większość z wymienionych kryteriów, jednak zachodzące w nich procesy wydzieleniowe, prowadzące do poprawy właściwości wytrzymałościowych nie zostały dotąd dokładnie scharakteryzowane. Nieznany jest także wpływ dodatków stopowych (z wyjątkiem cynku) na przemiany strukturalne przebiegające w czasie rozpadu przesyconego roztworu stałego. Brakuje również informacji na temat ich właściwości technologicznych.

Ograniczony i nieuporządkowany stan wiedzy na temat odlewniczych stopów Mg-Bi i procesów wydzieleniowych zachodzących podczas ich starzenia stanowił główną motywację do podjęcia tej tematyki w niniejszej pracy.

### 3. TEZA, CELE I ZAKRES PRACY

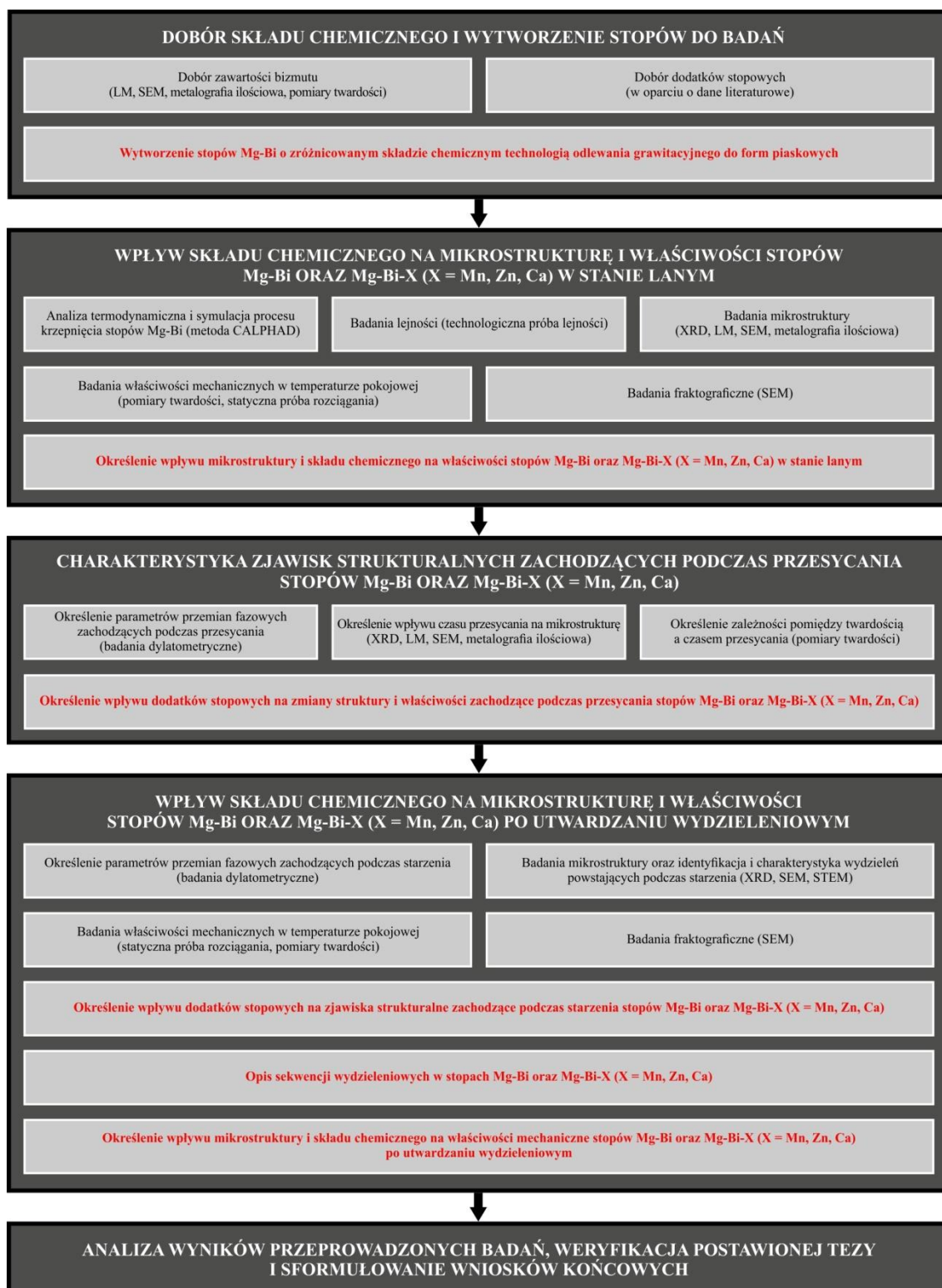
Na podstawie przeglądu literatury oraz przeprowadzonych badań wstępnych sformułowano następującą tezę pracy:

***Odpowiedni dobór składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) umożliwi ich umocnienie wydzieleniowe dyspersyjnymi cząstkami faz międzymetalicznych o morfologii igieł lub płytek na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg.***

Głównym celem naukowym pracy było *scharakteryzowanie procesów wydzieleniowych zachodzących podczas rozpadu przesyconego roztworu stałego w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)*. Dodatkowo określono następujące cele szczegółowe:

- Cel metodyczny: *opracowanie metodyki badań dylatometrycznych stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)*. Badania dylatometryczne pozwalają na precyzyjne określenie temperatury, czasu i charakteru przemian fazowych zachodzących w stanie stałym i są powszechnie stosowaną metodą badań m. in. stali i stopów aluminium. Dylatomia nie jest jednak popularnie wykorzystywaną techniką badawczą stopów magnezu. Dlatego aspekt metodyczny niniejszej pracy obejmował zastosowanie metod dylatometrycznych do identyfikacji i określenia parametrów kluczowych przemian fazowych zachodzących podczas obróbki cieplnej badanych stopów.
- Cel poznawczy: *charakterystyka mikrostruktury i właściwości odlewanych grawitacyjnie stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)*. Odlewnicze stopy Mg-Bi stanowią stosunkowo nową i słabo poznaną grupę materiałów. Dlatego badania, przeprowadzone w ramach niniejszej pracy obejmowały charakterystykę ich mikrostruktury i właściwości mechanicznych w stanie lanym i po obróbce cieplnej. Zbadano także wpływ dodatków stopowych (Mn, Zn, Ca) na mikrostrukturę i właściwości stopów Mg-Bi.

Zweryfikowanie postawionej tezy pracy oraz osiągnięcie sformułowanych celów było możliwe poprzez realizację badań podzielonych na pięć głównych etapów, zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 45:



Rys. 45. Schemat etapów realizacji pracy (kolorem czerwonym zaznaczono etapy mające kluczowe znaczenie dla realizacji celów i weryfikacji tezy pracy)

Pierwszy etap realizacji pracy stanowił dobór składu chemicznego i wytworzenie stopów do badań. Stężenie bizmutu w stopach stanowiących docelowy materiał badawczy określono na podstawie analizy mikrostruktury i pomiarów twardości stopów

o zróżnicowanej zawartości Bi, przeprowadzonych w ramach badań wstępnych. Dodatki stopowe oraz ich zawartość dobrano w oparciu o dane literaturowe, dotyczące wpływu poszczególnych pierwiastków na mikrostrukturę i właściwości stopów magnezu. Efektem końcowym pierwszego etapu pracy było wytworzenie stopów z układu Mg-Bi o dobranym składzie chemicznym technologią odlewania grawitacyjnego do form piaskowych.

W drugim etapie badań dla stopów o wytypowanym składzie chemicznym przeprowadzono obliczenia termodynamiczne metodą CALPHAD, opracowano układy równowagi fazowej, określono ich przewidywany skład fazowy oraz zasymulowano ich krzepnięcie w oparciu o model Scheila-Gullivera. Przeprowadzono także próby lejułości. Następnie dokonano charakterystyki mikrostruktury i właściwości wytworzonych stopów w stanie lanym. Charakterystyka mikrostruktury obejmowała określenie składu fazowego metodą rentgenowskiej analizy fazowej oraz badania z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej mikroskopii elektronowej. Metodą metalografii ilościowej oszacowano także średni udział objętościowy faz międzymetalicznych oraz wielkość ziarna roztworu stałego. Wyniki badań mikrostruktury porównano z wynikami symulacji krzepnięcia i opracowanymi układami równowagi fazowej. Badania właściwości mechanicznych stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym obejmowały wyznaczenie wytrzymałości na rozciąganie, umownej granicy plastyczności i wydłużenia przy zerwaniu oraz pomiary twardości. Przełomy powstałe po zerwaniu próbek poddano badaniom fraktograficznym na skaningowym mikroskopie elektronowym w celu określenia mechanizmu pęknięcia. Wyniki badań uzyskane w drugim etapie realizacji pracy pozwoliły na określenie wpływu mikrostruktury i składu chemicznego na właściwości stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym.

Celem etapu trzeciego była charakterystyka zjawisk strukturalnych zachodzących podczas przesycania badanych stopów. Szczegółowa analiza dylatogramów umożliwiła określenie parametrów (temperatura, czas) przemian fazowych, zachodzących podczas tego etapu obróbki cieplnej. Na różnych etapach przesycania dokonano pomiarów twardości badanych stopów oraz jakościowej i ilościowej analizy ich mikrostruktury. Jakościowego opisu mikrostruktury dokonano na podstawie wyników rentgenowskiej analizy fazowej oraz badań metodami mikroskopii świetlnej i skaningowej mikroskopii elektronowej. Ilościowa analiza mikrostruktury obejmowała ocenę rozrostu ziarna roztworu stałego oraz wyznaczenie udziału objętościowego faz międzymetalicznych.

Na tej podstawie określono wpływ czasu obróbki cieplnej oraz dodatków stopowych na zmiany struktury i właściwości zachodzące podczas przesycania stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca).

Kluczowy, czwarty etap realizacji pracy obejmował charakterystykę procesów wydzieleniowych zachodzących podczas starzenia stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca). Parametry przemian fazowych zachodzących podczas tego etapu obróbki cieplnej określono na podstawie badań dylatometrycznych. Identyfikacji i charakterystyki wydzieleni powstających na różnych etapach starzenia dokonano w oparciu o rentgenowską analizę fazową oraz badania z wykorzystaniem skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Na podstawie uzyskanych wyników określono ich skład fazowy i chemiczny oraz cechy morfologiczne. Mikrostrukturę stopów na różnych etapach starzenia scharakteryzowano metodami skaningowej i skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Próbkę każdego z badanych stopów, które uzyskały najwyższą twardość po starzeniu zerwano w statycznej próbie rozciągania, określono ich właściwości wytrzymałościowe i poddano badaniom fraktograficznym w celu określenia mechanizmu pęknięcia. Przeprowadzone badania umożliwiły opisanie sekwencji wydzieleniowych, a także pozwoliły na określenie wpływu dodatków stopowych na zjawiska strukturalne zachodzące podczas starzenia stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca). Przeanalizowano również wpływ tych zjawisk na ich właściwości wytrzymałościowe.

W ostatnim etapie pracy dokonano analizy uzyskanych wyników. Wyniki wątpliwe i odstające wyeliminowano korzystając z metod statystycznych, a następnie za pomocą odpowiednio dobranych testów określono istotność różnic pomiędzy mierzonymi wielkościami. Przeanalizowane i opracowane wyniki badań zestawiono z obecnym stanem wiedzy na temat stopów Mg-Bi oraz zachodzących w nich procesów wydzieleniowych, dokonano weryfikacji postawionej tezy oraz sformułowano wnioski końcowe.



#### 4. MATERIAŁ DO BADAŃ

Materiał do badań stanowiły podutektyczne stopy Mg-Bi. Materiał badawczy przygotowano w dwóch etapach. W pierwszym etapie wytworzono dwuskładnikowe stopy zawierające 1÷8% mas. Bi, które wykorzystano w badaniach wstępnych (Tab. 17).

Tab. 17. Średni skład chemiczny stopów Mg-Bi do badań wstępnych

Stop	Średni skład chemiczny, [% mas.]	
	Mg	Bi
Mg-1Bi	reszta	0,9±0,2
Mg-2Bi	reszta	2,1±0,2
Mg-3Bi	reszta	3,0±0,4
Mg-4Bi	reszta	4,3±0,2
Mg-5Bi	reszta	5,0±0,2
Mg-6Bi	reszta	6,2±0,2
Mg-7Bi	reszta	7,1±0,3
Mg-8Bi	reszta	8,5±0,3

Wytopy wykonano na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w elektrycznym piecu oporowym. Jako materiał wsadowy wykorzystano magnez (czystość 99,95%) oraz bizmut (czystość 99,99%) w postaci granulatów. Proces topienia prowadzono w temperaturze 700°C w tyglu ze stali węglowej, stosując jako atmosferę ochronną argon o czystości 4.8. Bezpośrednio przed odlewaniem stopy poddano homogenizacji poprzez mieszanie mieszadłem ze stali węglowej. Prędkość obrotowa mieszadła wynosiła ok. 200 obr./min., natomiast czas homogenizacji ustalono na 5 min. Następnie po ustabilizowaniu temperatury stopy odlano do form grafitowych o wymiarach wewnątrz  $\phi 50 \times 150$  mm. Po odlaniu powierzchnię wlewków pokrywano topnikiem Melrasal HE (Luxfer MEL Technologies), aby ograniczyć utlenianie i uniemożliwić ich zapłon w czasie krzepnięcia w formie. Próbkę do badań składu chemicznego, mikrostruktury i twardości pobrano z centralnej części wlewków.

Drugi etap obejmował wytworzenie stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca), które stanowiły zasadniczy materiał do badań. W oparciu o badania wstępne oraz analizę układów równowagi fazowej zawartość bizmutu ustalono na 6% mas. Skład chemiczny wytworzonych stopów przedstawiono w Tab. 18.

Tab. 18. Średni skład chemiczny stopów Mg-Bi i Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca), stanowiących zasadniczy materiał do badań

Stop	Średni skład chemiczny, [% mas.]				
	Mg	Bi	Mn	Zn	Ca
Mg-6Bi	reszta	6,3±0,2	-	-	-
Mg-6Bi-0,5Mn	reszta	6,4±0,2	0,6±0,2	-	-
Mg-6Bi-0,5Zn	reszta	6,4±0,1	-	0,6±0,1	-
Mg-6Bi-0,5Ca	reszta	6,4±0,1	-	-	0,4±0,1

Wytopy zrealizowano w Zakładzie Metalurgicznym „WSK Rzeszów” Sp. z o. o. Proces prowadzono w elektrycznym piecu oporowym. Materiałem wsadowym były wlewki magnezu (czystość 99,95%), bizmut (czystość 99,99%), cynk (czystość 99,99%) i wapń (czystość 99,6%) w postaci granulatu oraz mangan (czystość 99,9%) w postaci płatków. Przed rozpoczęciem procesu wstępnie nagrany i wyczyszczony tygiel ze stali St3S pokryto topnikiem. Następnie przygotowano naważki poszczególnych wytopów. Całkowita masa pojedynczego wytopu wynosiła ok. 30 kg. Kolejny etap stanowił załadunek pieca magnezem i topienie wsadu w temperaturze 700°C w atmosferze ochronnej argonu 4.8. Do ciekłego magnezu wprowadzono bizmut, po czym temperaturę podwyższono do 750°C. Z powierzchni ciekłego stopu usunięto warstwę tlenków i rozpoczęto homogenizację poprzez mieszanie za pomocą mieszadła specjalnej konstrukcji z motoreduktorem. Czas homogenizacji wynosił 20 minut, a prędkość obrotowa mieszadła - 30÷120 obr./min. (narastająco). Pozostałe dodatki stopowe wprowadzono po 10 minutach homogenizacji. Po zakończeniu homogenizacji i odstaniu stopu ponownie usunięto warstwę tlenków z powierzchni oraz przygotowano formy na stanowisku odlewania. Formy odlewnicze wykonano z masy formierskiej Mrs9Mg o składzie: 82% piasku kwarcowego, 6,5% żywicy ASKURAN 040, 3% utwardzacza HARTER GS20, 4% siarki granulowanej, 2% kwasu bornego i 2,5% fluoroboranu potasu (skład wyrażono w % mas.). Bezpośrednio przed odlewaniem temperaturę stopu podwyższono o około 20°C powyżej ustalonej temperatury odlewania. Wynikało to z konieczności uwzględnienia jej spadku w czasie transportu tygla z pieca na stanowisko odlewania. W pierwszej kolejności wykonano próby lejności w temperaturze 750°C. Następnie stop schłodzono do temperatury 700°C, przeprowadzono kolejne próby lejności i pobrano próbki do badań składu chemicznego. Ostatnim etapem było wykonanie odlewów walcowych o wymiarach  $\phi 20 \times 150$  mm. Część z nich przeznaczono na próbki do badań wytrzymałościowych, natomiast pozostałą część pocięto na fragmenty o grubości ok. 10 mm, które wykorzystano jako próbki do badań mikrostruktury.

Badane stopy poddano utwardzaniu wydzieleniowemu. Parametry obróbki dobrano na podstawie badań dylatometrycznych i analizy układów równowagi fazowej. Przesycanie prowadzono w piecu rurowym firmy Clasic w atmosferze ochronnej argonu 4.8. Temperatura procesu wynosiła 525°C, natomiast czas - 1÷24h z chłodzeniem w wodzie. Starzenie w temperaturze 230°C przeprowadzono w laboratoryjnych piecach komorowych firmy Carbolite w atmosferze powietrza, z chłodzeniem na powietrzu.

## 5. METODYKA BADAŃ

### 5.1. Badania mikrostruktury

#### 5.1.1. Preparatyka próbek do badań metalograficznych

Procedura przygotowania zglądów do badań metalograficznych na mikroskopie świetlnym i skaningowym mikroskopie elektronowym obejmowała trzy etapy:

- 1) szlifowanie na papierach ściernych z cząstkami SiC typu P120, P220, P320, P500, P1200 i P2500;
- 2) polerowanie z wykorzystaniem wodnych zawiesin diamentu polikrystalicznego o średniej wielkości ziarna 6  $\mu\text{m}$  i 3  $\mu\text{m}$  na suknie polerskim Struers MD-MOL oraz 1  $\mu\text{m}$  na suknie polerskim Struers MD-FLOC;
- 3) polerowanie wykańczające z wykorzystaniem wodnej zawiesiny  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o średniej wielkości ziarna 0,05  $\mu\text{m}$  na suknie polerskim Struers MD-Chem.

W celu usunięcia zanieczyszczeń pozostałych po procesie polerowania próbki płukano przez 3 min. w płuczce ultradźwiękowej, stosując alkohol izopropylowy o czystości 99,9%.

Większość badań mikrostruktury przeprowadzono na zglądach nietrawionych. Wyjątek stanowiła ilościowa ocena średniej wielkości ziarna roztworu stałego. W tym przypadku zdjęcia mikrostruktury zarejestrowano na zglądach trawionych w odczynniku zawierającym 4,2 g kwasu pikrynowego, 10 ml kwasu octowego lodowego, 10 ml wody destylowanej oraz 70 ml alkoholu etylowego. Wytrawione próbki płukano wodą destylowaną, suszono i poddawano badaniom bezpośrednio po zakończeniu procesu preparatyki.

Próbki do badań na skaningowo-transmisyjnym mikroskopie elektronowym przygotowano metodą ścieniania jonowego FIB. Zastosowano ją z uwagi na wysoką reaktywność materiału, sprzyjającą powstawaniu artefaktów w trakcie preparatyki cienkich folii metodą klasyczną (ścienianie elektrolityczne). Wykorzystano urządzenie Hitachi FB-2100 ze źródłem jonów galu typu LMIS  $\text{Ga}^+$  (ang. *Liquid Metal Ion Source*) oraz układem naparowywania wolframu (warstwa ochronna). Wycięte próbki mocowano za pomocą manipulatora do miedzianych siatek kompatybilnych z uchwytem mikroskopu, a następnie ścieniano wiązką jonów do grubości  $<100$  nm.

### 5.1.2. Analiza mikrostruktury

Badania mikrostruktury prowadzono metodami mikroskopii świetlnej, skaningowej i skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz rentgenowskiej analizy fazowej.

Do badań mikrostruktury metodą mikroskopii świetlnej (LM) wykorzystano mikroskop Olympus GX71, wyposażony w kamerę Olympus DP70 o rozdzielczości 12MPix, umożliwiającą rejestrację mikrostruktury próbek za pomocą oprogramowania do akwizycji obrazu Olympus AnalySIS FIVE. Obserwacje mikrostruktury prowadzono przy powiększeniach 50÷1000x w technice pola jasnego oraz w świetle spolaryzowanym.

Analizę mikrostruktury metodami skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przeprowadzono na mikroskopie Hitachi S-3400N, wyposażonym w spektrometr EDS Thermo NORAN System 7 do mikroanalizy składu chemicznego. Obserwacje mikrostruktury prowadzono w technikach obrazowania opartych na detekcji elektronów wtórnych (SE) i wstecznie rozproszonych (BSE). W badaniach fraktograficznych wykorzystano dodatkowo technikę obrazowania SE+BSE3D, łączącą w sobie zalety obrazowania SE i BSE. Dzięki temu uzyskano obrazy przełomów z dobrze widoczną topografią powierzchni (sygnał SE) oraz wyraźnie zaznaczonymi składnikami mikrostruktury (sygnał BSE3D uzyskiwany poprzez wzmocnienie sygnału BSE).

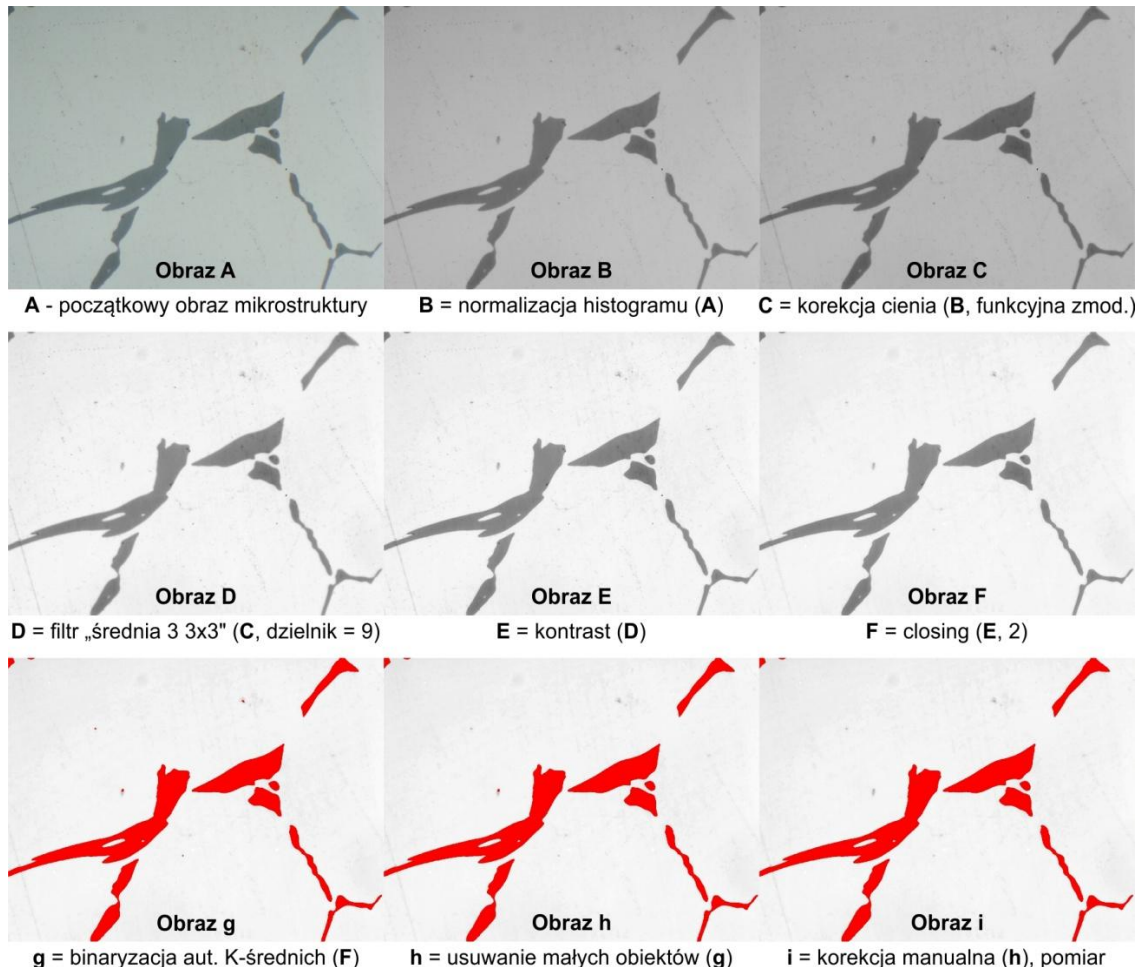
Badania mikrostruktury metodą skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM) wykonano na mikroskopach HITACHI HD-2300A oraz FEI TITAN 80-300. Do wstępnej analizy mikrostruktury po utwardzaniu wydzieleniowym wykorzystano mikroskop HITACHI HD-2300A, wyposażony w spektrometr EDS Thermo NORAN System 7. Zdjęcia mikrostruktury zarejestrowano w polu jasnym (TE). Szczegółowe badania mikrostruktury wykonano na mikroskopie FEI TITAN 80-300. Urządzenie wyposażone jest w polowe działło elektronowe X-FEG ze źródłem Shottky'ego o podwyższonej jasności, korektor obrazowy (CEOS) do eliminacji aberracji sferycznej, spektrometr EDS firmy EDAX, zewnętrzny filtr energii Tridiem 863P firmy Gatan do obrazowania EFTEM i spektroskopii sEELS, niskopolową soczewkę Lorentza, dwie kamery CCD Gatan Ultrascan 1000P oraz układ trzech detektorów BF/ADF/STEM-HAADF do obrazowania w trybie STEM. Badania prowadzono w trybie STEM, TEM oraz wysokorozdzielczym HRTEM w polu jasnym i ciemnym (również z zastosowaniem wysokokątowego kołowego detektora pola ciemnego HAADF). Identyfikacji faz dokonano w oparciu o dyfrakcje elektronowe z użyciem przeszłony selektywnej (SAED) oraz wiązki skupionej (CBED).

Analizy składu fazowego przeprowadzono techniką rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) na dyfraktometrze Bruker D8 Advance firmy Bruker AXS, wyposażonym w źródło z katodą miedzianą Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0,154$  nm) oraz detektor paskowy LYNXEYE-XT. Badania prowadzono w geometrii Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ) w zakresie kątowym  $20\div 120^\circ$   $2\theta$ . Szybkość skanowania wynosiła  $0,3^\circ/\text{min}$ . z krokiem  $0,02^\circ$ . Identyfikację faz przeprowadzono w programie DIFFRAC.EVA, korzystając z bazy International Centre for Diffraction Data PDF#2. Parametry sieci krystalicznych i współrzędne atomów w komórkach elementarnych wyznaczono przy pomocy metody Rietvelda w programie TOPAS6, bazując na teorii Williamsona-Halla. Do opisu profilu linii dyfrakcyjnych wykorzystano funkcję pseudo-Voigta. Jako kryteria dopasowania widma teoretycznego do rzeczywistego przyjęto wskaźniki  $R_{wp}$  oraz  $S$  [216]. Wizualizacje wyników analizy Rietvelda wykonano w programie VESTA v. 4.6.0 [217].

Ilościową analizę mikrostruktury przeprowadzono w programie *MeTilo* v. 12.1. Obejmowała ona wyznaczenie średniej średnicy płaskiego przekroju ziarna roztworu stałego oraz średniego udziału objętościowego fazy międzymetalicznej  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  w stanie lanym i po kolejnych etapach przesycania.

Zdjęcia mikrostruktury do pomiarów średniego udziału objętościowego fazy międzymetalicznej  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  ( $V_V$ ) zarejestrowano na mikroskopie świetlnym w powiększeniu 500x w technice pola jasnego na próbkach nietrawionych. Analizowano po 20 losowo zarejestrowanych obrazów mikrostruktury każdego stopu na danym etapie badań. Zastosowano półautomatyczną procedurę obejmującą szereg operacji na obrazie szarym i binarnym (Rys. 46). W pierwszej kolejności dokonano normalizacji histogramu analizowanego obrazu i korekcji cienia. Redukcję szumów przeprowadzono przy użyciu dostępnego w programie *MeTilo* filtra „średnia 3 3\*3” (opcja „Filtr użytkownika”), w którym centralną wartość macierzy 3x3 zmodyfikowano na 4, a dzielnik na 9. Zastosowanie wspomnianego filtra spowodowało dodatkowo zwiększenie różnicy pomiędzy odcieniami szarości osnowy i faz międzymetalicznych. Krawędzie faz uwydatniono korzystając z opcji „kontrast”. Ostatnią operację na obrazie szarym stanowił „closing” – następujące po sobie dylatacja i erozja obrazu z krokiem 2. Pozwoliło to na usunięcie rys, które nadal pozostały widoczne po wcześniejszych przekształceniach. Następnie przeprowadzono automatyczną binaryzację metodą K-średnich. W przypadku stopu z dodatkiem wapnia dokonywano manualnej korekty dolnego progu binaryzacji na wartość 20 w celu usunięcia z analizowanego obrazu binarnego wydzielenia fazy  $\text{Mg}_2\text{Bi}_2\text{Ca}$ . Widoczne na obrazie binarnym nieliczne szумы

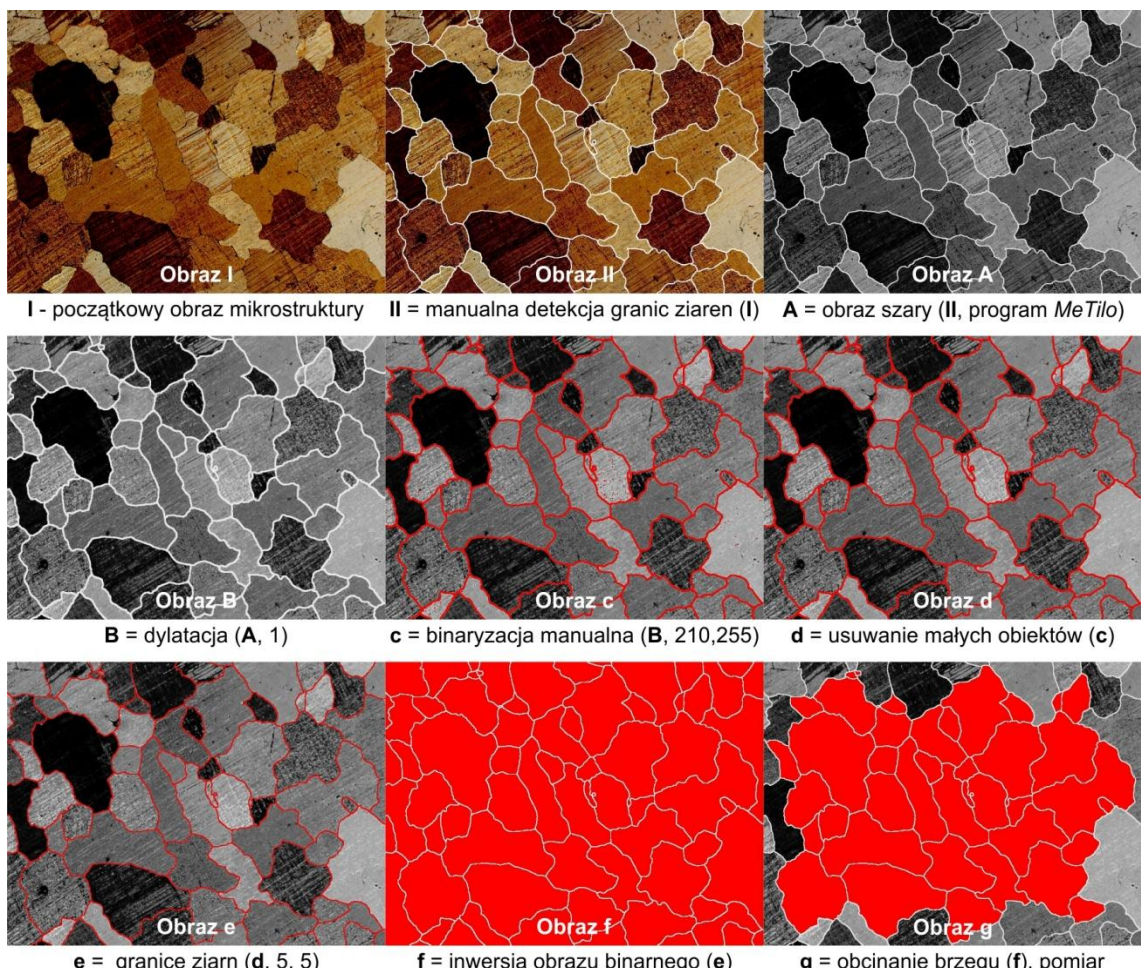
i drobne wady odlewnicze (np. pory, tlenki) eliminowano za pomocą opcji „usuwanie małych obiektów”. Na niektórych analizowanych obrazach eliminacja większych porów opcją „usuwanie małych obiektów” powodowała jednocześnie usunięcie niewielkich wydzielen fazy międzymetalicznych. Dla tych przypadków przeprowadzono końcową korektę obrazu, polegającą na manualnym usunięciu pozostałych porów.



Rys. 46. Procedura detekcji faz międzymetalicznych (operacje na obrazach szarych oznaczono dużymi literami, a na obrazach binarnych – małymi literami)

Średnią średnicę płaskiego przekroju ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg ( $d_{sr}$ ) wyznaczono w oparciu o półautomatyczną procedurę przedstawioną na Rys. 47. Zdjęcia mikrostruktury do analizy zarejestrowano w powiększeniu 50x w świetle spolaryzowanym na zglądach trawionych zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.1.1. Analizie poddano losowo zarejestrowane obrazy mikrostruktury każdego stopu na danym etapie badań. Liczbę analizowanych obrazów dobierano w taki sposób, aby dokonać pomiaru co najmniej 500 ziaren. Z uwagi na trudne do usunięcia artefakty pochodzące z procesu preparatyki oraz niski kontrast obrazu szarego, detekcji granic ziaren dokonywano manualnie zaznaczając je bezpośrednio na zarejestrowanym obrazie kolorowym białą linią

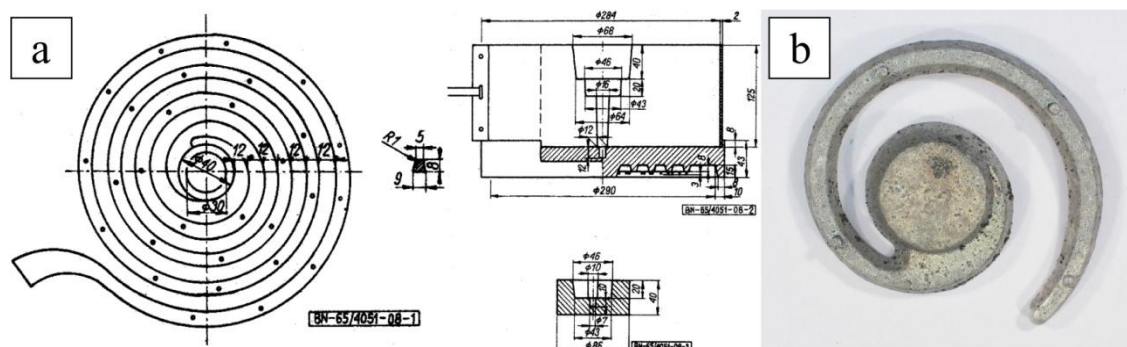
o grubości 1 px. Następnie analizowany obraz wczytywano do programu *MeTilo* i poddawano dylatacji z krokiem 1. Operacja ta poszerzała zaznaczone granice ziaren oraz powodowała usunięcie szumów i drobnych rys, co ułatwiało binaryzację. Binaryzację obrazu szarego przeprowadzano manualnie z dolnym progiem 210. Próg binaryzacji dobrany został eksperymentalnie w sposób umożliwiający odwzorowanie rzeczywistego przebiegu granic ziaren roztworu stałego. Kolejny krok procedury stanowiło usunięcie małych obiektów, powstających głównie w wyniku binaryzacji pozostałych na obrazie szarym artefaktów i szumów. Po usunięciu małych obiektów dokonywano rekonstrukcji granic ziaren (opcja „granice ziarn”), przyjmując wartość 5 px jako długość fragmentów granic do usunięcia i nieciągłości do odtworzenia. Pozwalało to na zredukowanie grubości granic ziaren po binaryzacji do 1 px i usunięcie zbinaryzowanych fragmentów rys. Powstały w wyniku opisanych przekształceń obraz binarny poddawano inwersji oraz operacji obcinania brzegu, która powodowała usunięcie tych ziaren, które nie znajdowały się w całości na analizowanym obrazie.



Rys. 47. Procedura detekcji ziaren roztworu stałego (operacje na obrazach kolorowych oznaczono cyframi rzymskimi, na obrazach szarych – dużymi literami, a na obrazach binarnych – małymi literami)

## 5.2. Próby lejułości

Próby lejułości przeprowadzono według normy branżowej BN-65/4051-08 (Rys. 48) [218]. Dla wszystkich badanych stopów przeprowadzono próby lejułości w temperaturze  $700\pm 5^{\circ}\text{C}$  i  $750\pm 5^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 48. Model spirali do określania lejułości stopów (a) [218] oraz przykładowy odlew rzeczywisty (b)

## 5.3. Badania właściwości mechanicznych

Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ), umowną granicę plastyczności ( $R_{p0,2}$ ) i wydłużenie przy zerwaniu ( $A$ ) wyznaczono w statycznej próbie rozciągania, zgodnie z normą PN-EN ISO 6892-1:2016-09 [219]. Badaniom poddano stopy w stanie lanym oraz po utwardzaniu wydzieleniowym. Kryterium doboru próbek do badań wytrzymałościowych po utwardzaniu wydzieleniowym stanowiła maksymalna twardość. Zrywano po 3 próbki dla każdego wybranego stanu ze wszystkich badanych stopów. Próby przeprowadzono w temperaturze pokojowej na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z250. Zastosowano próbki walcowe o średnicy 6 mm i 5-krotnej bazie pomiarowej, wykonane z odlanych specjalnie w tym celu walców o wymiarach  $\phi 20 \times 150$  mm.

Twardość badanych stopów zmierzono metodą Vickersa przy obciążeniu 9,807N (HV1), zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2018-05 [220]. Wykorzystano twardościomierz Zwick ZHV50. Wykonywano po 10 pomiarów na próbkę.

## 5.4. Analiza termodynamiczna metodą CALPHAD

Obliczenia termodynamiczne metodą CALPHAD przeprowadzono w programie *Thermo-Calc* w wersji 2022a (Thermo-Calc Software AB), wykorzystując bazę danych dla stopów magnezu *TCMG6* [221]. Wyniki obliczeń w warunkach równowagowych (całkowitej dyfuzji w stanie ciekłym i stałym) przedstawiono w postaci układów równowagi fazowej. Ponadto dla badanych stopów sporządzono wykresy ułamka masowego poszczególnych faz i składu chemicznego osnowy w funkcji temperatury. Ponieważ rzeczywisty przebieg procesu krzepnięcia odbiega od warunków



równowagowych, nieograniczona dyfuzja pierwiastków w stanie ciekłym i stałym w czasie jego trwania jest niemożliwa. Tym samym osiągnięcie przez stop struktury równowagowej, przewidywanej jedynie na podstawie układu równowagi fazowej jest często niemożliwe. Z tego względu przeprowadzono również symulację procesu krzepnięcia badanych stopów w oparciu o model Scheila-Gullivera. Model ten zakłada całkowitą dyfuzję składników w stanie ciekłym oraz brak dyfuzji w stanie stałym i jest bardziej zbliżony do rzeczywistych warunków krzepnięcia [222]. Wyniki symulacji przedstawiono na wykresach temperatura - udział molowy fazy stałej oraz skład chemiczny fazy ciekłej - temperatura.

### 5.5. Badania dylatometryczne

Badania dylatometryczne przeprowadzono na urządzeniu DIL805A/D/T firmy TA Instruments (dawniej Bähr Thermoanalyse GmbH), wyposażonego w głowicę pomiarową typu LVDT (ang. *Linear Variable Differential Transformer*) o teoretycznej rozdzielczości  $\pm 0,057 \mu\text{m}$ . Do pomiarów temperatury wykorzystano termoelement typu J (Fe-CuNi) I klasy dokładności. Chwilowe odchyłki temperatury od zadanej wartości w trakcie trwania eksperymentu nie przekraczały  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Badania prowadzono na próbkach rurkowych  $\phi 4 \times \phi 2 \times 10 \text{ mm}$  w atmosferze azotu 5.0 pod ciśnieniem  $-0,4 \text{ mbar}$ . Z uwagi na reaktywność magnezu przed rozpoczęciem każdego eksperymentu komorę roboczą dylatometru trzykrotnie odpompowywano do poziomu  $-2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  i napełniano azotem. Zabieg ten pozwolił na ograniczenie zawartości tlenu. Szybkość nagrzewania we wszystkich eksperymentach wynosiła  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . W celu zamrożenia struktury do analizy na poszczególnych etapach badań próbki chłodzono z prędkością  $100^\circ\text{C}/\text{s}$ . Jako czynnik chłodzący zastosowano azot 5.0 w stanie gazowym. Badania dylatometryczne przeprowadzono w dwóch wariantach:

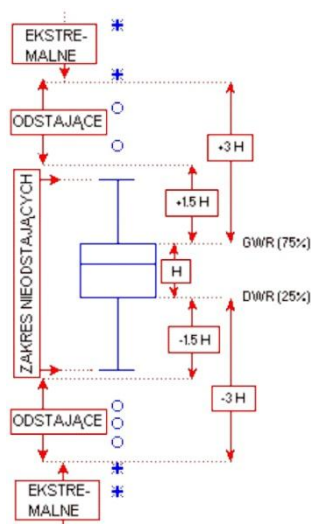
- 1) z wytrzymaniem *izotermicznym* materiału w stanie lonym w temperaturze przesycań w celu wyznaczenia czasu przesycań oraz materiału przesyconego w temperaturze starzenia w celu identyfikacji kluczowych etapów zachodzących procesów wydzieleniowych i doboru parametrów obróbki cieplnej próbek do badań mikrostruktury.
- 2) przy *ciągłym nagrzewaniu* materiału w stanie przesyconym do temperatury  $525^\circ\text{C}$  w celu wyznaczenia zakresów temperaturowych przemian fazowych, zachodzących w trakcie rozpadu przesyconego roztworu stałego oraz doboru temperatury starzenia.

Parametry zachodzących przemian fazowych (temperaturę i czas) wyznaczano w oparciu o analizę przebiegu zarejestrowanych krzywych dylatometrycznych oraz ich pierwszej pochodnej, uzyskanej poprzez różniczkowanie numeryczne. W przypadku prób z wytrzymaniem izotermicznym analizę prowadzono w oprogramowaniu *WinTA* 10.0, dostarczonym przez producenta dylatometru, bezpośrednio na zarejestrowanych dylatogramach. Krzywe dylatometryczne, zarejestrowane przy ciągłym nagrzewaniu poddawano przed analizą transformacji liniowej. Polegała ona na odjęciu od zarejestrowanej krzywej wartości quasi-liniowej funkcji nagrzewania. Jej wzór wyznaczono w oparciu o styczną do początkowej części krzywej, dla której istniała pewność, że w materiale nie zachodzą żadne przemiany fazowe, dające obserwowalny efekt dylatometryczny. Opisana transformacja umożliwiła wyeliminowanie tzw. „efektu skali”, który ograniczał wizualizację zachodzących przemian fazowych. W efekcie etapy analizowanego procesu, w których zachodziły przemiany przejawiały się zmiennością krzywej i jej pierwszej pochodnej ( $\frac{dL}{dT}$ ). Natomiast w etapach, w których obserwowany był jedynie efekt wynikający z quasi-liniowej rozszerzalności cieplnej materiału podczas nagrzewania nie obserwowano zmian na przekształconej krzywej i jej pierwszej pochodnej. Opisane przekształcenia ułatwiły fizyczną interpretację wyników, nie wprowadzając jednocześnie jakościowych zmian w dylatogramach.

## 5.6. Analiza statystyczna danych pomiarowych

Dane pomiarowe uzyskane w trakcie realizacji badań poddano analizie statystycznej, wykorzystując oprogramowanie *Statistica* w wersji 13.3, opracowane przez TIBCO Software Inc. Analiza obejmowała eliminację wyników odstających oraz zbadanie istotności statystycznej różnic pomiędzy seriami wykonanych pomiarów (próbami).

Eliminację pomiarów odstających przeprowadzono w oparciu o analizę wykresów ramka-wąsy (Rys. 49). Stanowią one prostą formę graficznej wizualizacji rozkładu badanej próby. Jako punkt centralny wykresów przyjęto medianę analizowanej serii pomiarów (oznaczana poziomą linią wewnątrz ramki). Dolną i górną granicę ramki stanowiły odpowiednio percentyle 25% i 75%. Granice „wąsów” wyznaczały zakres pomiarów nieodstających. Wartości spełniające jeden z warunków:  $x > RG + WO \cdot (RG - RD)$  lub  $x < RD - WO \cdot (RG - RD)$ , gdzie  $x$  – wartość mierzonej wielkości,  $RG$  – wartość górnej granicy ramki,  $RD$  – wartość dolnej granicy ramki,  $WO$  - współczynnik dla obserwacji odstającej (przyjęto wartość 1,5), uznawano za odstające i eliminowano z dalszej analizy.



Rys. 49. Przykładowy „klasyczny” wykres ramka-wąsy, ilustrujący zakresy wartości nieodstających, odstających i ekstremalnych [223]

Właściwości stopów porównywano między sobą z wykorzystaniem odpowiednich testów statystycznych. Dobór testu determinowały trzy czynniki:

- 1) zależność prób (test dla prób zależnych lub test dla prób niezależnych),
- 2) liczba analizowanych prób (test dla dwóch prób lub test dla wielu prób),
- 3) normalność rozkładu prób (test parametryczny lub odpowiadający mu test nieparametryczny).

We wszystkich analizowanych w pracy przypadkach próby pobierano niezależnie od siebie – pomiarów dokonywano na osobnych próbkach, w sposób losowy i niepowiązany ze sobą. Normalność rozkładu weryfikowano za pomocą testu *W* Shapiro-Wilka. W zależności od liczby analizowanych prób korzystano z testu *t* Studenta dla dwóch prób lub jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA dla wielu prób. W przypadku braku normalności rozkładu wykorzystywano testy w wariancie nieparametrycznym – odpowiednio test *U* Manna-Whitneya lub test ANOVA Kruskala-Wallisa. Jednym z założeń parametrycznych testów dla prób niezależnych jest jednorodność wariancji badanych prób. Spełnienie tego warunku weryfikowano testem Levene’a. Jeżeli wykazał on, że wariancje nie są homogeniczne test *t* Studenta i jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA przeprowadzano uwzględniając poprawkę Welcha. Identyfikacji prób odstających od pozostałych dokonywano na podstawie odpowiednich testów *post-hoc*: Tukeya w przypadku jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA lub Dunna dla nieparametrycznego testu ANOVA Kruskala-Wallisa. We wszystkich przeprowadzonych testach statystycznych przyjęto poziom ufności  $\alpha = 0,05\%$ . Gdy obliczona na podstawie statystyki testowej wartość *p* przekraczała poziom ufności  $\alpha$  stwierdzano brak podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej ( $H_0$ ), natomiast gdy  $p \leq \alpha$ , hipotezę zerową odrzucano na rzecz alternatywnej ( $H_1$ ).

## 6. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH DYSKUSJA

### 6.1. Dobór składu chemicznego stopów do badań

#### 6.1.1. Dobór zawartości bizmutu

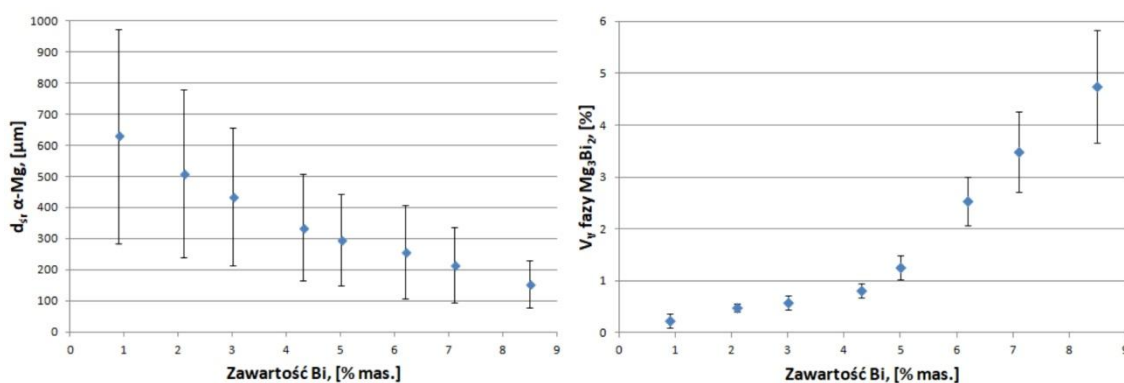
Doboru zawartości bizmutu w stopach do badań dokonano na podstawie analizy jego wpływu na mikrostrukturę i twardość dwuskładnikowych stopów Mg-Bi. Podeutektyczne stopy Mg-Bi zawierające do 8,87% mas. Bi charakteryzują się dwufazową strukturą składającą się z dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz fazy międzymetalicznej  $Mg_3Bi_2$  [64]. Wzrost zawartości bizmutu w badanych stopach prowadzi do rozdrobnienia ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz wzrostu udziału objętościowego fazy międzymetalicznej  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 50-Rys. 52). Podobny efekt zaobserwowali Guo i in. [198] oraz Yu i in. [214]. Za przyczynę ograniczenia rozrostu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg uznaje się wzrost stężenia bizmutu na granicy fazy ciekłej podczas krzepnięcia stopu. W konsekwencji dochodzi do spowolnienia dyfuzji na granicy międzyfazowej, zahamowania wzrostu dendrytów roztworu stałego i nieciągłego wydzielania fazy  $Mg_3Bi_2$  w przestrzeniach międzydendrytycznych. Wzrost stężenia bizmutu w pobliżu granic dendrytów roztworu stałego potwierdziły mikroanalizy składu chemicznego (Tab. 19).

Tab. 19. Średnia zawartość bizmutu w dendrytach roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (RD – rdzenie dendrytów, GD – granice dendrytów) w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi

		Mg-1Bi	Mg-2Bi	Mg-3Bi	Mg-4Bi	Mg-5Bi	Mg-6Bi	Mg-7Bi	Mg-8Bi
Bi, [% mas.]	RD	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,2±0,1	0,2±0,2	0,2±0,1	0,2±0,1	0,3±0,2
	GD	6,3±1,6	6,3±1,2	6,8±1,3	7,8±0,4	8,1±0,8	8,4±0,8	9,1±0,7	9,8±0,5

Wzrost dendrytów roztworu stałego jest najefektywniej hamowany w stopach, w których faza  $Mg_3Bi_2$  tworzy ciągłą siatkę wydzielen na ich granicach. Wyniki przeprowadzonej w ramach tego etapu pracy jakościowej i ilościowej oceny mikrostruktury wskazują, że minimalna zawartość bizmutu pozwalająca na utworzenie takiej siatki to około 6% mas. (Rys. 51-Rys. 53, f-h). Przy zawartości Bi w przedziale 3÷5% mas. siatka wydzielen fazy  $Mg_3Bi_2$  jest nieciągła (Rys. 51-Rys. 53, c-e), natomiast przy zawartości poniżej 3% mas. Bi faza  $Mg_3Bi_2$  występuje głównie w postaci punktowych wydzielen na styku trzech lub więcej ziaren  $\alpha$ -Mg oraz nielicznych wydłużonych wydzielen na ich granicach (Rys. 51-Rys. 53, a-b). Uzyskane wyniki ilościowej analizy udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  są rozbieżne z zaprezentowanymi przez Guo i in. [198] oraz Yu i in. [214]. Zaniżona w stosunku do wyników Guo i in. [198] wartość  $V_V$  wynika z nieprecyzyjnej detekcji fazy  $Mg_3Bi_2$

w cytowanym artykule, obejmującej także obszary o podwyższonym stężeniu bizmutu w pobliżu granic ziaren roztworu stałego. Natomiast większy udział objętościowy fazy  $Mg_3Bi_2$  w publikacji Yu i in. [214] wynika z uwzględnienia w pomiarach drobnych cząstek fazy  $Mg_3Bi_2$ , występujących w pobliżu granic ziaren roztworu stałego. W podwójnych stopach Mg-Bi badanych na tym etapie pracy nie stwierdzono obecności podobnych wydzielen. Analiza statystyczna uzyskanych wyników wykazała, że różnice średniej średnicy ziarna i udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopach o różnej zawartości Bi są istotne statystycznie (Rys. 50, Tab. 20, Tab. 21). W testach *post-hoc* stwierdzono, że zmniejszanie średniej średnicy ziarna roztworu stałego wraz ze wzrostem zawartości Bi w stopie zachodzi w sposób relatywnie ciągły, natomiast wzrost udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  jest najbardziej znaczący w stopach, zawierających powyżej 6% mas. Bi.



Rys. 50. Zależność średniej średnicy ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  od zawartości Bi w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi

Tab. 20. Analiza statystyczna pomiarów średniej średnicy ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi

		Mg-1Bi	Mg-2Bi	Mg-3Bi	Mg-4Bi	Mg-5Bi	Mg-6Bi	Mg-7Bi	Mg-8Bi
	$N_{ziaren}$	484	510	494	511	530	519	552	532
	$d_{sr}$ [ $\mu m$ ]	630	508	436	336	297	257	215	155
	$\sigma$ [ $\mu m$ ]	344	270	221	171	148	151	121	75
Test Shapiro-Wilka	W	0,972	0,982	0,978	0,985	0,988	0,964	0,971	0,967
	p	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )
ANOVA Kruskala-Wallisa	H	1341,827							
	p	0,000 ( $H_1$ )							
Test <i>post-hoc</i> Dunna*		<b>Mg-1Bi</b>	<b>Mg-2Bi</b>	<b>Mg-3Bi</b>	<b>Mg-4Bi</b>	<b>Mg-5Bi</b>	<b>Mg-6Bi</b>	<b>Mg-7Bi</b>	<b>Mg-8Bi</b>
	<b>Mg-1Bi</b>		0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>Mg-2Bi</b>	0,008		0,145	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>Mg-3Bi</b>	0,000	0,145		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>Mg-4Bi</b>	0,000	0,000	0,000		0,134	0,000	0,000	0,000
	<b>Mg-5Bi</b>	0,000	0,000	0,000	0,134		0,003	0,000	0,000
	<b>Mg-6Bi</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003		0,010	0,000
	<b>Mg-7Bi</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010		0,000
<b>Mg-8Bi</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		

\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie

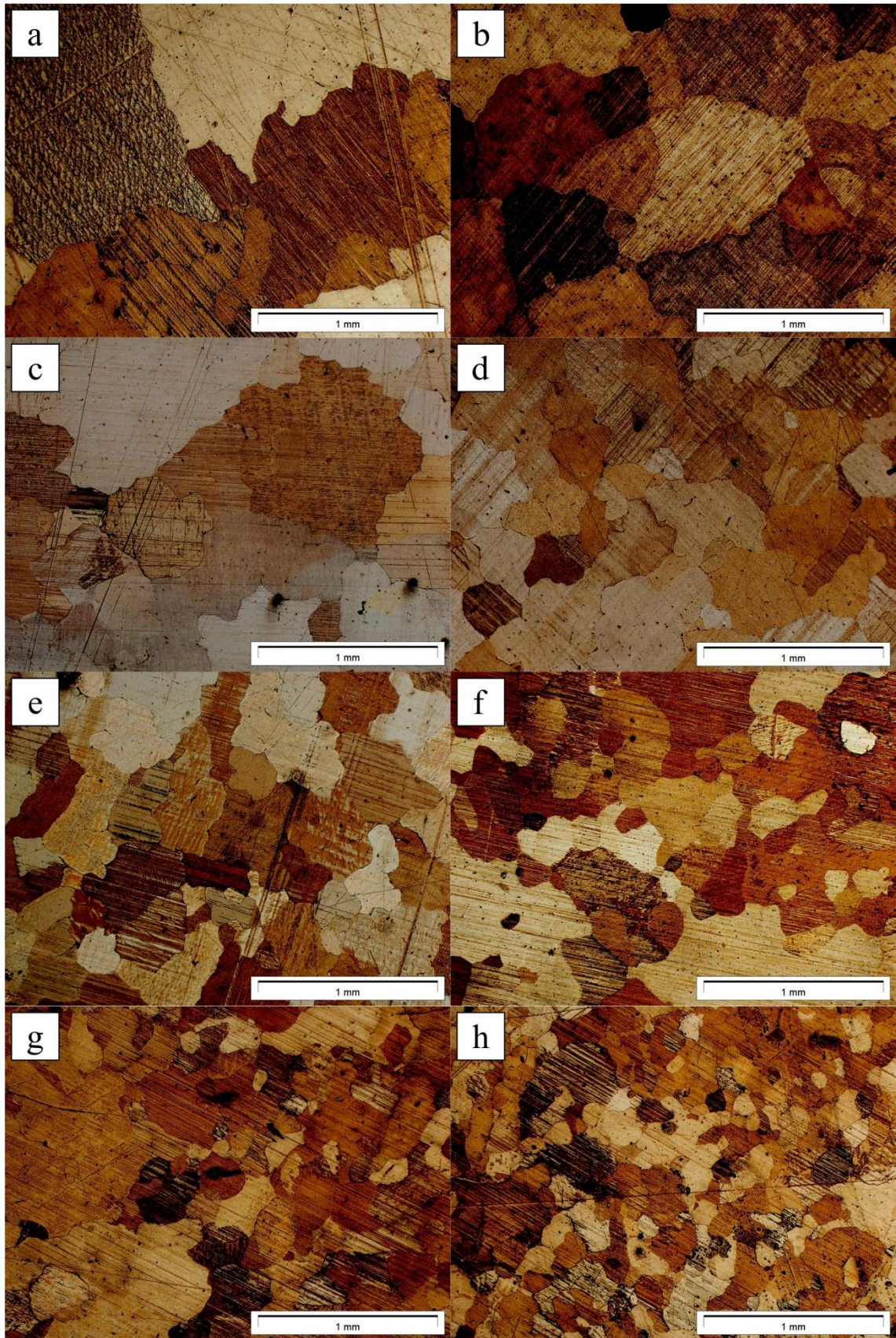
Tab. 21. Analiza statystyczna pomiarów udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi

		Mg-1Bi	Mg-2Bi	Mg-3Bi	Mg-4Bi	Mg-5Bi	Mg-6Bi	Mg-7Bi	Mg-8Bi
	$N_{obrazów}$	19	20	20	20	20	20	20	20
	$V_v$ , [%]	0,230	0,483	0,582	0,811	1,255	2,537	3,481	4,745
	$\sigma$ , [%]	0,132	0,071	0,131	0,131	0,228	0,465	0,769	1,092
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,963	0,978	0,940	0,957	0,976	0,945	0,971	0,976
	$p$	0,634 ( $H_0$ )	0,906 ( $H_0$ )	0,240 ( $H_0$ )	0,494 ( $H_0$ )	0,873 ( $H_0$ )	0,292 ( $H_0$ )	0,786 ( $H_0$ )	0,869 ( $H_0$ )
Test Levene	$F$	22,472							
	$p$	0,000 ( $H_1$ )							
ANOVA	$F^*$	206,857							
	$p$	0,000							
Test <i>post-hoc</i> Tukeya**		<b>Mg-1Bi</b>	<b>Mg-2Bi</b>	<b>Mg-3Bi</b>	<b>Mg-4Bi</b>	<b>Mg-5Bi</b>	<b>Mg-6Bi</b>	<b>Mg-7Bi</b>	<b>Mg-8Bi</b>
	<b>Mg-1Bi</b>		0,799	0,409	<b>0,012</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
	<b>Mg-2Bi</b>	0,799		0,999	0,473	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
	<b>Mg-3Bi</b>	0,409	0,999		0,856	<b>0,001</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
	<b>Mg-4Bi</b>	<b>0,012</b>	0,473	0,856		0,115	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
	<b>Mg-5Bi</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,001</b>	0,115		<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
	<b>Mg-6Bi</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>		<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
	<b>Mg-7Bi</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>		<b>0,000</b>
<b>Mg-8Bi</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>		

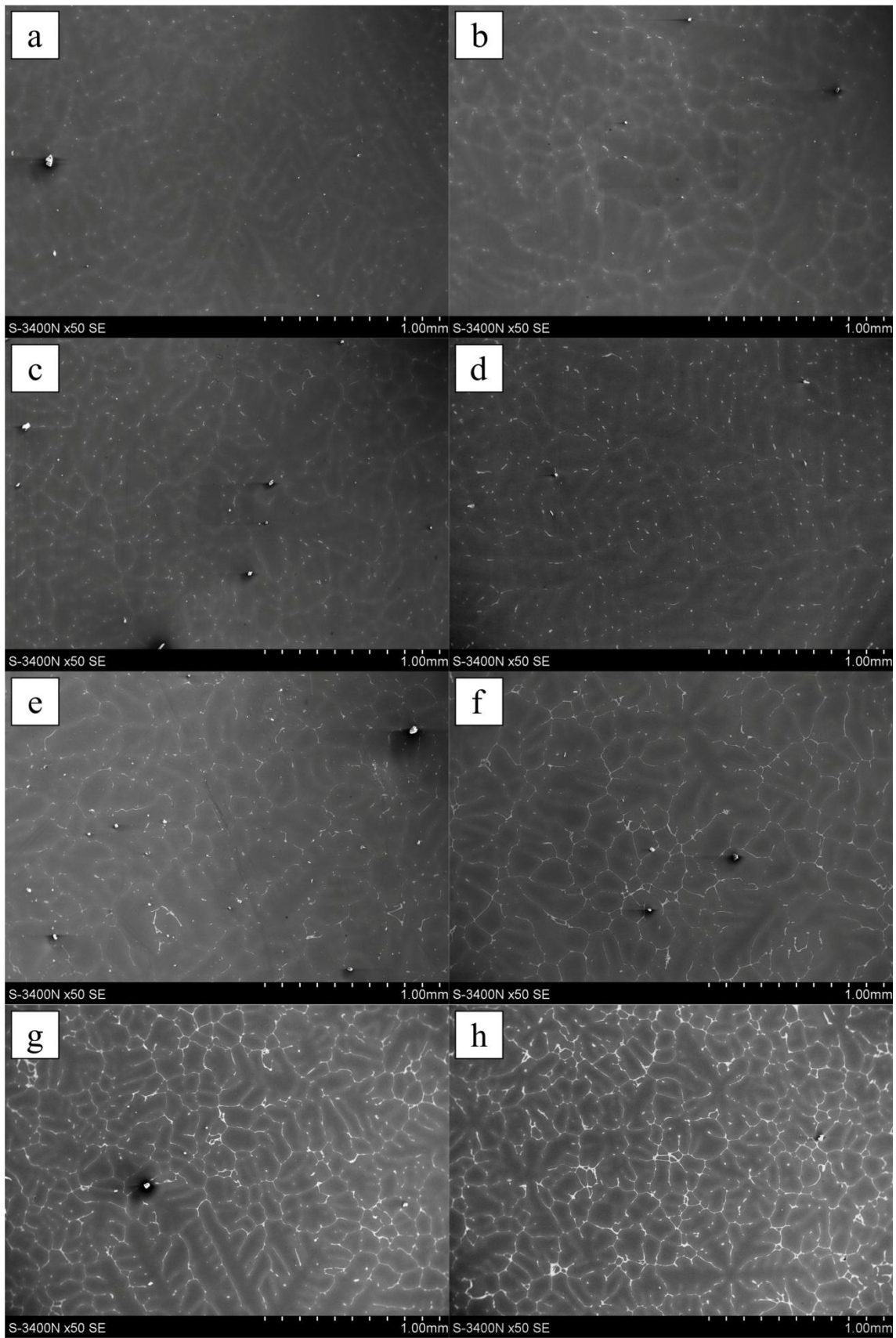
\*Ze względu na brak równości wariancji statystykę F w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welch.

\*\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.

Zawartość bizmutu w stopie wpływa także na morfologię fazy  $Mg_3Bi_2$ . Przy zawartości poniżej 4% mas. Bi faza  $Mg_3Bi_2$  występuje w postaci masywnych wydzielen w punktach styku trzech i więcej ziaren roztworu stałego lub na ich granicach (eutektyka całkowicie rozdzielona, Rys. 53a-c). W stopie zawierającym 4% mas. Bi stwierdzono obecność pojedynczych obszarów eutektycznych o morfologii grubopłytkowej (Rys. 53d), występujących głównie w miejscach znacznej koncentracji fazy  $Mg_3Bi_2$  w przestrzeniach międzydendrytycznych (miejsca styku trzech i więcej ziaren  $\alpha$ -Mg). Dalszy wzrost zawartości Bi w stopie powoduje wzrost ilości grubopłytkowych obszarów eutektycznych w miejscach styku trzech i więcej ziaren roztworu stałego, a przy zawartości powyżej 5% mas. Bi występują one także na ich granicach (Rys. 53e-f). W stopach zawierających więcej niż 7% mas. Bi zaobserwowano pojedyncze obszary eutektyczne zawierające wysepki roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Ich morfologia jest podobna do obszarów eutektycznych występujących m. in. w odlewanych grawitacyjnie stopach magnezu z pierwiastkami ziem rzadkich (Rys. 53g-h).

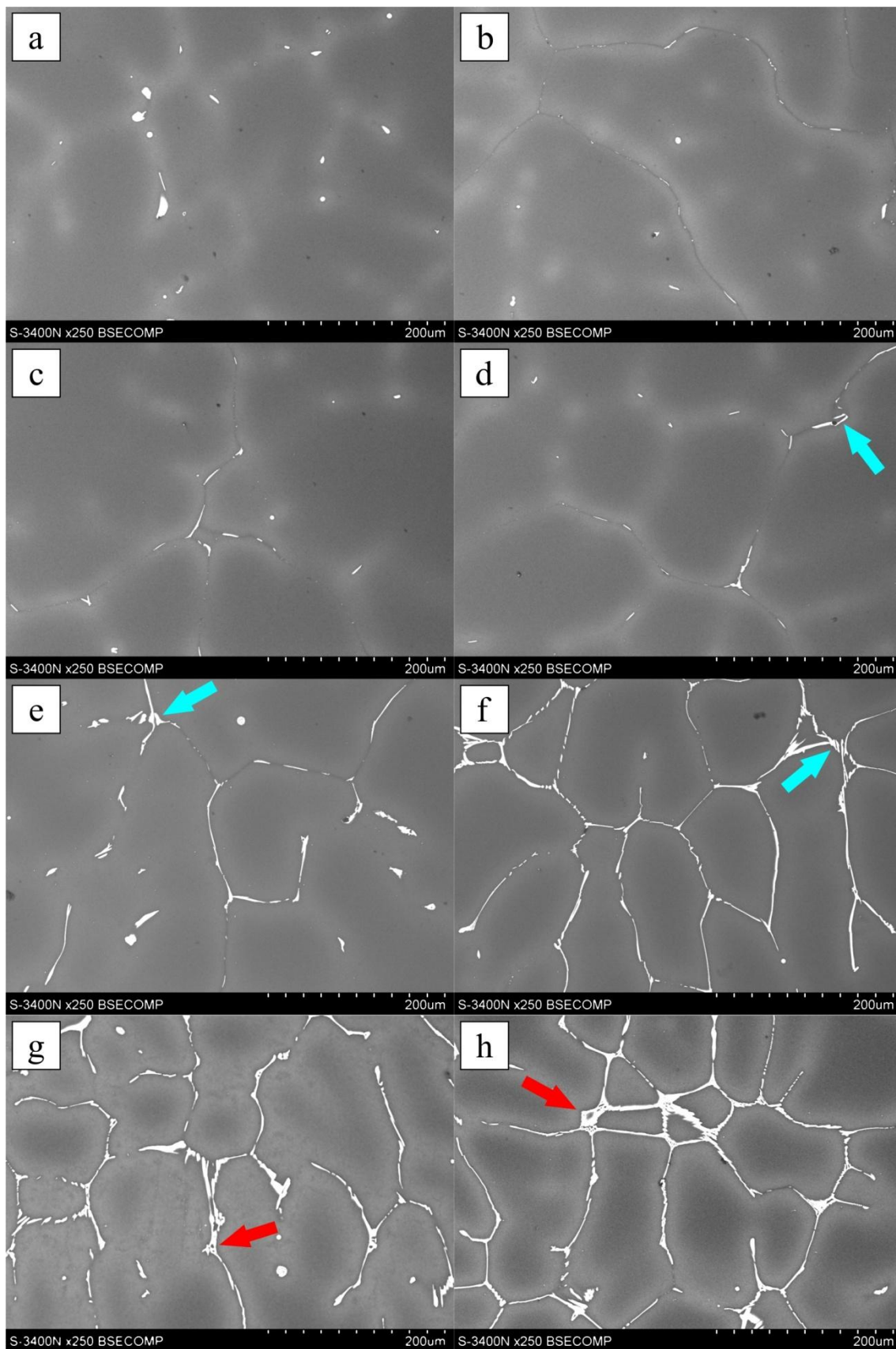


Rys. 51. Rozdrobnienie ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg ze wzrostem zawartości bizmutu w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi: Mg-1Bi (a), Mg-2Bi (b), Mg-3Bi (c), Mg-4Bi (d), Mg-5Bi (e), Mg-6Bi (f), Mg-7Bi (g), Mg-8Bi (h); LM (światło spolaryzowane)



Rys. 52. Mikrostruktura dwuskładnikowych stopów Mg-Bi: Mg-1Bi (a), Mg-2Bi (b), Mg-3Bi (c), Mg-4Bi (d), Mg-5Bi (e), Mg-6Bi (f), Mg-7Bi (g), Mg-8Bi (h); SEM (SE)

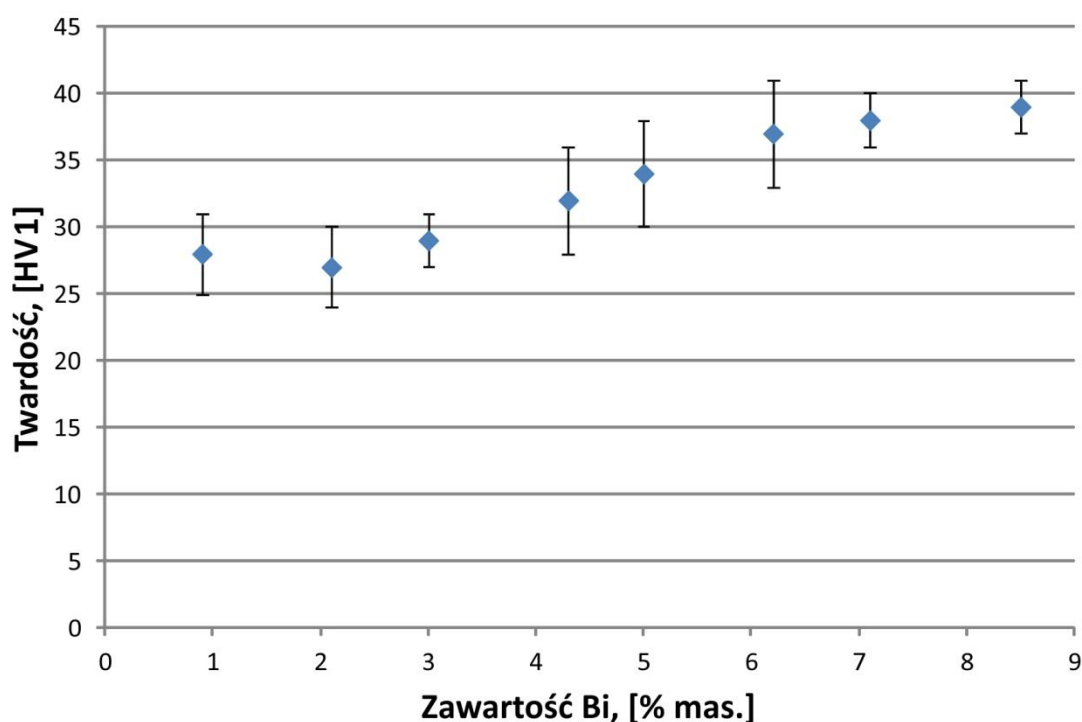




Rys. 53. Morfologia wydzielen fazy międzymetalicznej  $Mg_3Bi_2$  w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi: Mg-1Bi (a), Mg-2Bi (b), Mg-3Bi (c), Mg-4Bi (d), Mg-5Bi (e), Mg-6Bi (f), Mg-7Bi (g), Mg-8Bi (h); kolorem niebieskim zaznaczono obszary występowania eutektyki grubopłytkowej, natomiast kolorem czerwonym – obszary eutektyczne z wysepkami roztworu stałego  $\alpha$ -Mg; SEM (BSE)

Istotny przyrost twardości podeutektycznych stopów Mg-Bi następuje przy zawartości bizmutu w przedziale 3÷6% mas (Rys. 54, Tab. 22). Przeprowadzone badania wykazały, że bizmut w ilości do 3% mas. nie wpływa znacząco na twardość badanych stopów, natomiast zwiększanie zawartości Bi powyżej 6% mas. powoduje jedynie nieznaczny wzrost twardości. Obserwowana tendencja ma związek z tworzeniem się na granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg ciągłej siatki wydzielen fazy  $Mg_3Bi_2$ , której obecność powoduje efektywne rozdrobnienie struktury. Skutkuje to m. in. umocnieniem stopu granicami ziaren zgodnie z zależnością Halla-Petcha. Nieznaczny wzrost twardości stopów zawierających powyżej 6% mas. Bi wynika najprawdopodobniej ze wzrostu zawartości fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie oraz stężenia bizmutu w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg.

Ze względu na dużą gęstość bizmutu ( $9,78 \text{ g/cm}^3$ ) jego zawartość w stopach magnezu powinna być możliwie niska, jednak wystarczająca do zapewnienia dobrych właściwości mechanicznych. Docelową zawartość bizmutu w stopach do badań ustalono na 6% mas. Zgodnie z przeprowadzoną analizą wpływu zawartości bizmutu na mikrostrukturę i twardość dwuskładnikowych stopów Mg-Bi, odlewnicze stopy magnezu zawierające 6% mas. Bi powinny charakteryzować się bardziej rozdrobnioną strukturą oraz wynikającą z niej wyższą twardością w stosunku do stopów o niższej zawartości Bi. Jednocześnie dobrana zawartość bizmutu pozwala ograniczyć jego negatywny wpływ na stopy Mg-Bi, polegający na wzroście ich gęstości bez istotnej poprawy właściwości mechanicznych.



Rys. 54. Zależność twardości od zawartości Bi w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi

Tab. 22. Analiza statystyczna pomiarów twardości w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi

		Mg-1Bi	Mg-2Bi	Mg-3Bi	Mg-4Bi	Mg-5Bi	Mg-6Bi	Mg-7Bi	Mg-8Bi
$N_{\text{pomiarów}}$		10	8	10	10	10	10	10	10
$HV2$		28	27	29	32	34	37	38	39
$\sigma$		3	1	2	4	4	4	2	2
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,950	0,885	0,953	0,923	0,942	0,976	0,897	0,958
	$p$	0,672 ( $H_0$ )	0,210 ( $H_0$ )	0,703 ( $H_0$ )	0,379 ( $H_0$ )	0,581 ( $H_0$ )	0,943 ( $H_0$ )	0,202 ( $H_0$ )	0,763 ( $H_0$ )
Test Levene'a	$F$	2,606							
	$p$	0,019 ( $H_1$ )							
ANOVA	$F^*$	52,208							
	$p$	0,000							
Test <i>post-hoc</i> Tukeya**		<i>Mg-1Bi</i>	<i>Mg-2Bi</i>	<i>Mg-3Bi</i>	<i>Mg-4Bi</i>	<i>Mg-5Bi</i>	<i>Mg-6Bi</i>	<i>Mg-7Bi</i>	<i>Mg-8Bi</i>
	<i>Mg-1Bi</i>		0,999	0,887	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000
	<i>Mg-2Bi</i>	0,999		0,657	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000
	<i>Mg-3Bi</i>	0,887	0,657		0,547	0,003	0,000	0,000	0,000
	<i>Mg-4Bi</i>	0,037	0,020	0,547		0,393	0,000	0,000	0,000
	<i>Mg-5Bi</i>	0,000	0,000	0,003	0,393		0,521	0,159	0,043
	<i>Mg-6Bi</i>	0,000	0,000	0,000	0,003	0,521		0,997	0,920
	<i>Mg-7Bi</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,159	0,997		0,999
<i>Mg-8Bi</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,043	0,920	0,999		

\*Ze względu na brak równości wariancji statystykę F w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welch.

\*\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.

### 6.1.2. Dobór dodatków stopowych

Dotychczasowe badania wykazały, że niskie właściwości mechaniczne stopów Mg-Bi w stanie lanym wynikają m. in. z ich gruboziarnistej struktury. Obecność siatki wydzielen fazy międzymetalicznej  $Mg_3Bi_2$  na granicach ziaren roztworu stałego sprzyja jej rozdrobnieniu, jednak powoduje obniżenie właściwości wytrzymałościowych, ponieważ twarde i kruche wydzielenia w przestrzeniach międzydendrytycznych stanowią obszar inicjacji pęknięć. Natomiast w przypadku stopów po utwardzaniu wydzieleniowym udział objętościowy dyspersyjnych wydzielen fazy  $Mg_3Bi_2$  jest niewystarczający, a powstające wydzielenia mają zbyt duże rozmiary, aby zapewnić efektywne umocnienie.

Celem modyfikacji stopów do badań innymi pierwiastkami była poprawa ich właściwości mechanicznych. Wprowadzenie odpowiednich dodatków stopowych powinno pozwolić na:

- umocnienie roztworowe stopów, wywołane lokalnymi naprężeniami sieci krystalicznej, powstającymi w wyniku obecności obcych atomów (kontrakcja lub ekspansja sieci krystalicznej);
- umocnienie granicami ziaren poprzez dalsze rozdrobnienie ziarna roztworu stałego;

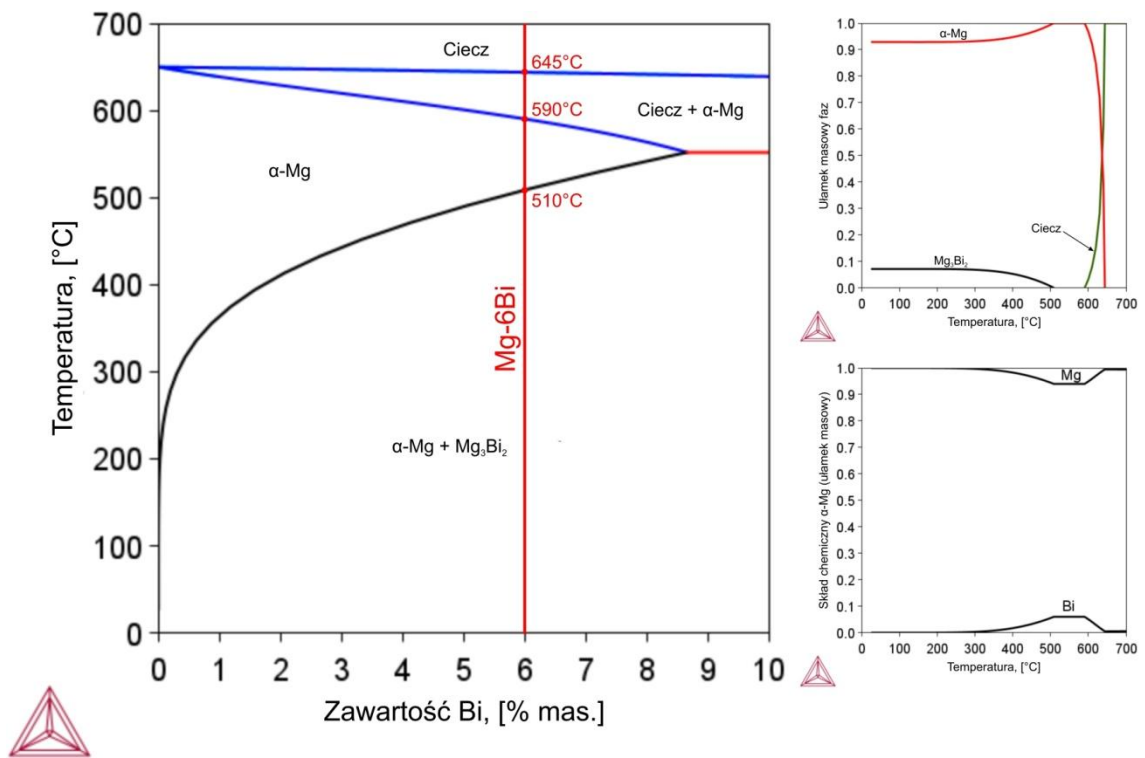
- ograniczenie ryzyka inicjacji pęknięć poprzez rozdrobnienie masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  występujących na granicach ziaren roztworu stałego w stanie lanym;
- poprawę efektywności umocnienia wydzieleniowego poprzez zwiększenie dyspersji, liczby i udziału objętościowego wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  powstających w procesach utwardzania wydzieleniowego.

Doboru dodatków stopowych dokonano w oparciu o dostępne dane literaturowe dotyczące modyfikacji składu chemicznego stopów Mg-Bi oraz innych odlewniczych stopów magnezu, przeanalizowane w rozdziale 2 niniejszej pracy. Przyjęto również założenie, że dodatki stopowe powinny zostać wprowadzone w ilości, która nie spowoduje powstania w strukturze stopu dodatkowych faz międzymetalicznych zawierających bizmut lub powstające fazy będą się charakteryzować wyższą temperaturą topnienia i stabilnością termodynamiczną niż faza  $Mg_3Bi_2$ .

Jako dodatkowe pierwiastki stopowe wytypowano wapń, mangan oraz cynk. Promienie atomowe manganu (140 pm), cynku (135 pm) i wapnia (180 pm) różnią się od promienia atomowego magnezu (150 pm) [6]. Obecność atomów manganu i cynku w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg powoduje kontrakcję sieci krystalicznej, natomiast obecność atomów wapnia skutkuje jej ekspansją. Wszystkie wytypowane pierwiastki rozpuszczają się w magnezie w stanie stałym. Możliwe jest zatem umocnienie roztworowe stopów Mg-Bi po ich wprowadzeniu [49]. Ponadto rozpuszczenie innych dodatków stopowych w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg może ograniczać rozpuszczalność bizmutu, przyczyniając się do zwiększenia udziału objętościowego wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w stanie lanym i po utwardzaniu wydzieleniowym. Mangan i cynk jako metale przejściowe zwiększają liczbę wakansów w przesyconym roztworze stałym  $\alpha$ -Mg. Cynk i wapń tworzą z magnezem podwójne fazy międzymetaliczne, a wapń z magnezem i bizmutem również fazy potrójne. Wakanse oraz drobne wydzielenia faz międzymetalicznych mogą stanowić heterogeniczne zarodki dla powstających w trakcie starzenia wydzieleni, powodując ich rozdrobnienie oraz wzrost ich liczby i dyspersji [196, 200, 224–226]. Mangan, cynk i wapń rozdrabniają także mikrostrukturę stopów magnezu, przy czym korzystny wpływ dodatku cynku na wielkość ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w stopach Mg-Bi potwierdzono już w literaturze [198, 227]. Wprowadzenie niewielkich ilości (ok. 0,5% mas.) pierwiastków stopowych, przy spełnieniu określonych wcześniej założeń, powinno wpłynąć na poprawę właściwości mechanicznych stopów Mg-Bi w stanie lanym i po utwardzaniu wydzieleniowym.

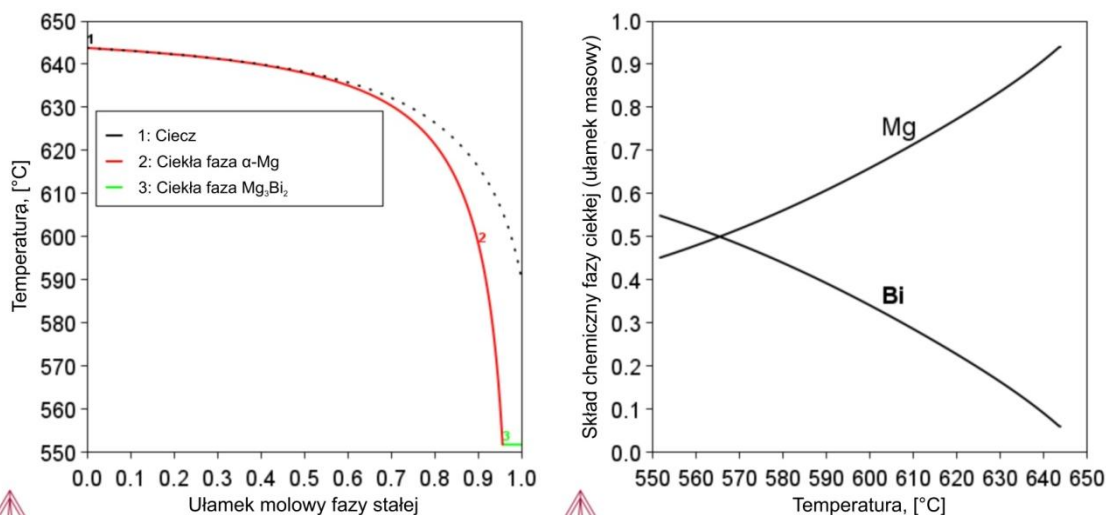
## 6.2. Analiza termodynamiczna i symulacja procesu krzepnięcia stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)

Analiza termodynamiczna metodą CALPHAD wykazała, że wzrost zawartości bizmutu w stopach Mg-Bi powoduje nieznaczne obniżanie temperatury likwidus. Dla stopu Mg-6Bi wynosi ona 645°C, natomiast temperatura solidus tego stopu jest równa 590°C. W zakresie 510÷590°C stop ma jednofazową strukturę przesyconego bizmutem roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (roztwór stały graniczny). Poniżej temperatury 510°C strukturę stopu w warunkach równowagi termodynamicznej tworzą roztwór stały  $\alpha$ -Mg oraz wtórne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 55).



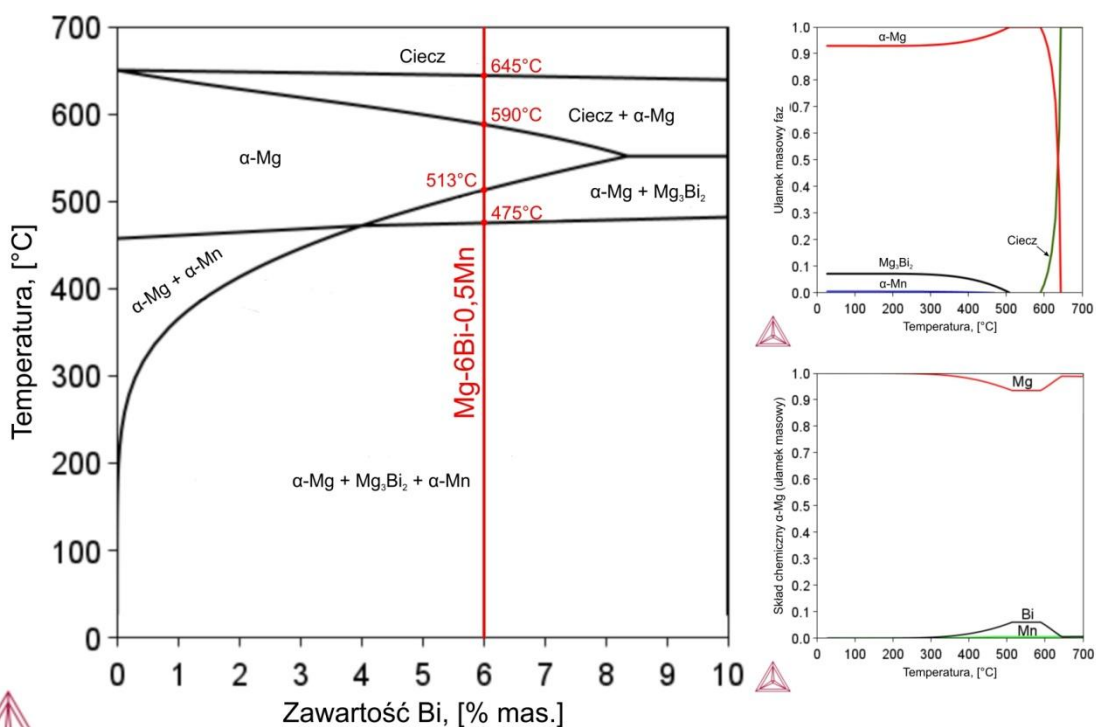
Rys. 55. Fragment układu równowagi fazowej Mg-Bi oraz skład fazowy stopu Mg-6Bi i skład chemiczny roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w zależności od temperatury

Zgodnie z modelem Scheila-Gullivera krzepnięcie stopu, zawierającego 6% mas. Bi rozpoczyna się w temperaturze 645°C od krystalizacji dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. W miarę ich wzrostu następuje wzbogacanie fazy ciekłej w bizmut. Po osiągnięciu temperatury 553°C rozpoczyna się reakcja eutektyczna  $L \rightarrow Mg_3Bi_2 + \alpha$ -Mg w wyniku której ze wzbogaconej w bizmut fazy ciekłej wydzieliła się mieszanina fazy międzymetalicznej  $Mg_3Bi_2$  oraz roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 56).



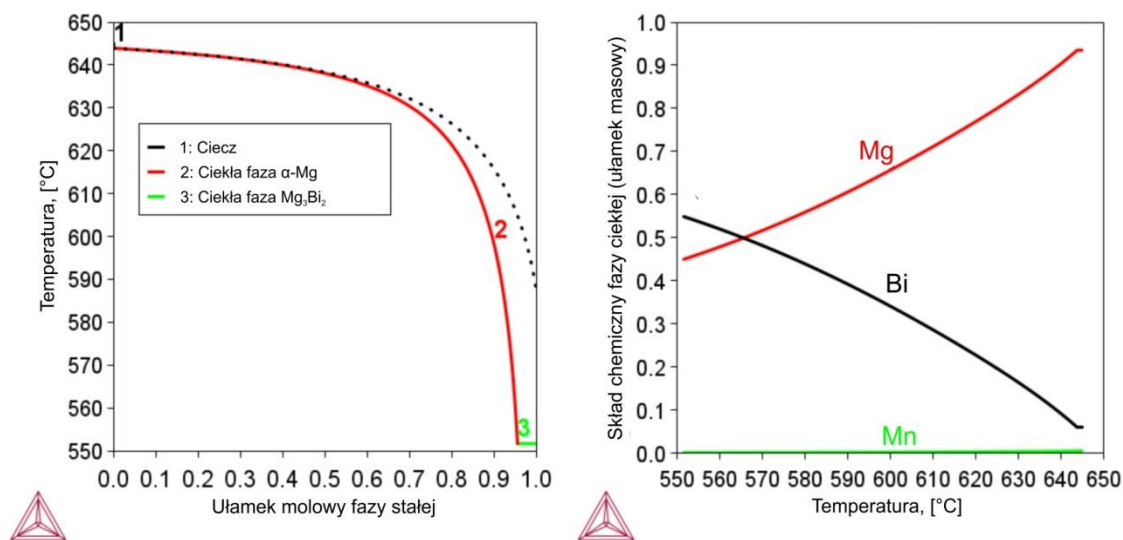
Rys. 56. Wyniki symulacji krzepnięcia stopu Mg-6Bi w oparciu o model Scheila-Gullivera

Dodatek 0,5% mas. Mn nie powoduje zmiany temperatur likwidus i solidus w stosunku do dwuskładnikowego stopu Mg-6Bi. W stanie równowagi termodynamicznej w zakresie 513÷590°C stop Mg-6Bi-0,5Mn ma jednofazową strukturę przesyconego bizmutem roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. W zakresie 475÷513°C strukturę stopu tworzą roztwór stały  $\alpha$ -Mg oraz wtórne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$ , natomiast poniżej temperatury 475°C poza wspomnianymi fazami może dodatkowo występować faza  $\alpha$ -Mn (Rys. 57).



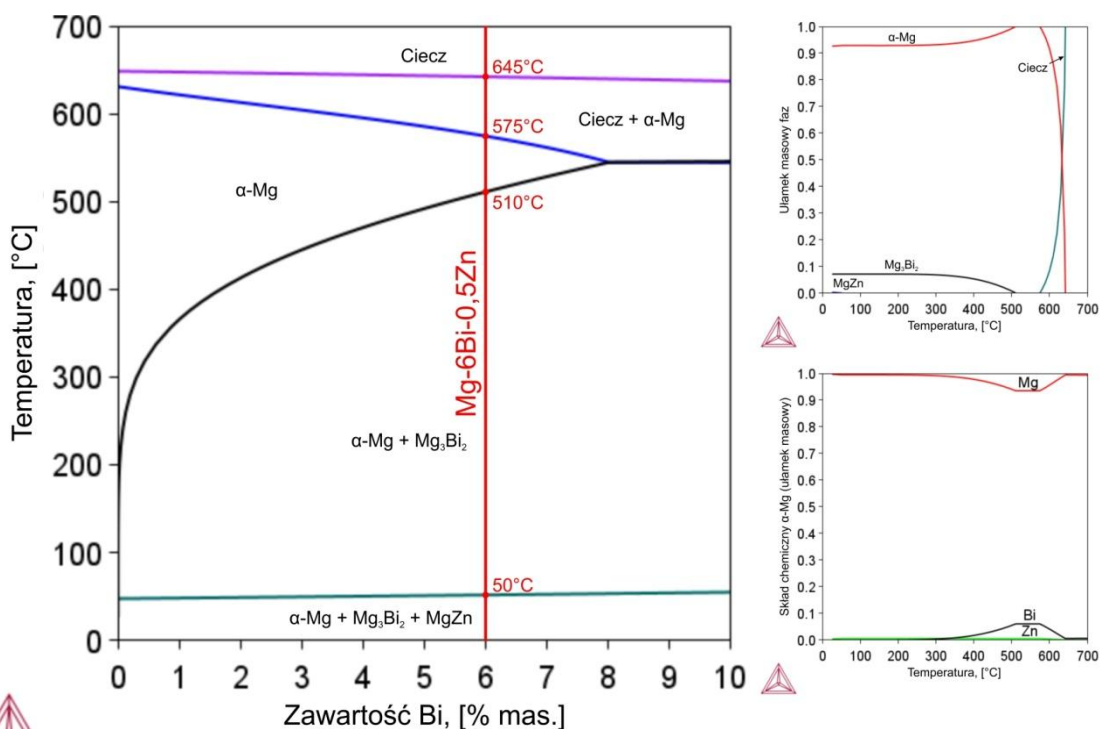
Rys. 57. Fragment układu równowagi fazowej Mg-Bi przy stałej zawartości Mn równej 0,5% mas. oraz skład fazowy stopu Mg-6Bi-0,5Mn i skład chemiczny roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w zależności od temperatury

Krzepnięcie stopu Mg-6Bi-0,5Mn przebiega w sposób analogiczny do stopu Mg-6Bi. W miarę spadku temperatury w zakresie krystalizacji dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg wraz ze wzrostem stężenia bizmutu w fazie ciekłej następuje jednak równoczesny spadek stężenia manganu (Rys. 58), co wskazuje na rozpuszczanie się tego pierwiastka w roztworze stałym. Rozpuszczone w fazie ciekłej atomy manganu mogą także stanowić heterogeniczne zarodki krystalizacji dla dendrytów  $\alpha$ -Mg lub wydzielenia fazy międzymetalicznej  $Mg_3Bi_2$  powodując rozdrobnienie struktury.



Rys. 58. Wyniki symulacji krzepnięcia stopu Mg-6Bi-0,5Mn w oparciu o model Scheila-Gullivera

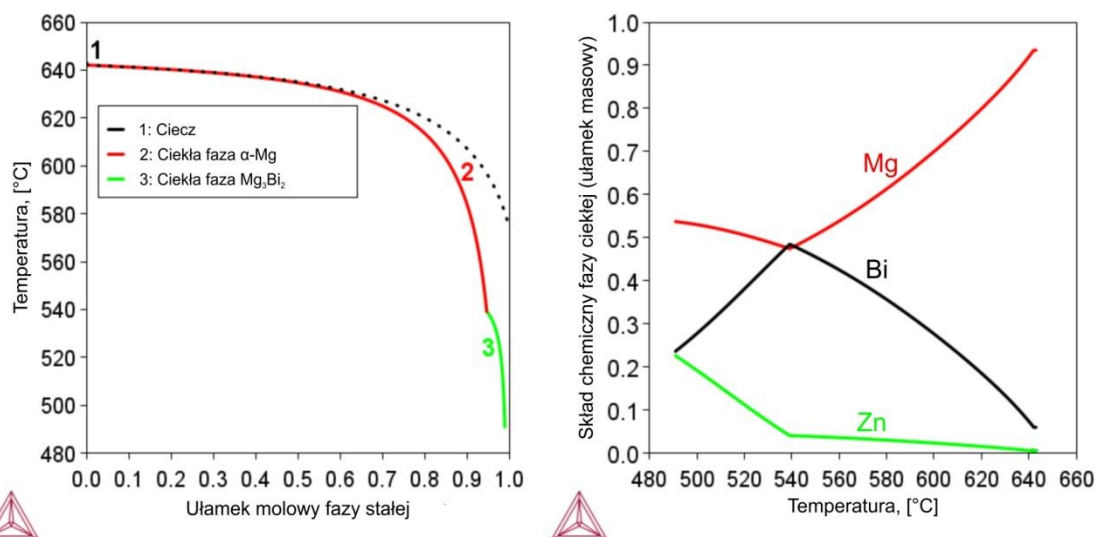
Wprowadzenie 0,5% mas. Zn nie powoduje zmiany temperatury likwidus w stosunku do dwuskładnikowego stopu Mg-6Bi. Obniża jednak temperaturę solidus o około  $15^{\circ}C$  ( $575^{\circ}C$ ) i temperaturę eutektyczną o około  $10^{\circ}C$  ( $543^{\circ}C$ ), zawężając tym samym zakres temperaturowy, w którym stop Mg-6Bi-0,5Zn ma jednofazową strukturę przesyconego bizmutem i cynkiem roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Obniżenie temperatury eutektycznej i temperatury solidus powinno również wpływać na poprawę leżności stopu. Dodatkowo w temperaturze poniżej  $50^{\circ}C$  w strukturze stopu mogą występować niewielkie ilości fazy  $MgZn$ , jednak zakres jej trwałości jest zbyt niski, aby mogła mieć ona wpływ na procesy wydzieleniowe. W temperaturze wyższej niż  $50^{\circ}C$  faza ta ulega rozpadowi, a cynk rozpuszcza się w roztworze stałym (Rys. 59).



Rys. 59. Fragment układu równowagi fazowej Mg-Bi przy stałej zawartości Zn równej 0,5% mas. oraz skład fazowy stopu Mg-6Bi-0,5Zn i skład chemiczny roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w zależności od temperatury

Cynk poprzez obniżenie temperatury solidus i temperatury eutektycznej zwiększa przechłodzenie stopu Mg-6Bi-0,5Zn podczas krzepnięcia, co powinno skutkować rozdrobnieniem ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. W trakcie krystalizacji dendrytów  $\alpha$ -Mg faza ciekła wzbogaca się w cynk i bizmut. Od momentu rozpoczęcia reakcji eutektycznej, w której wydziela się faza  $Mg_3Bi_2$  wzrost stężenia cynku następuje gwałtowniej. Jednocześnie wzrasta też stężenie magnezu, a reakcja eutektyczna zachodzi dłużej, niż w przypadku innych badanych stopów (Rys. 60). Opisane zmiany w przebiegu krzepnięcia stopu Mg-6Bi-0,5Zn mogą mieć wpływ na morfologię eutektyki  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$  i powodować powstawanie wysepek roztworu stałego  $\alpha$ -Mg zawierającego cynk wewnątrz wydzielin fazy  $Mg_3Bi_2$  lub obszarów o podwyższonej zawartości cynku w ich pobliżu.

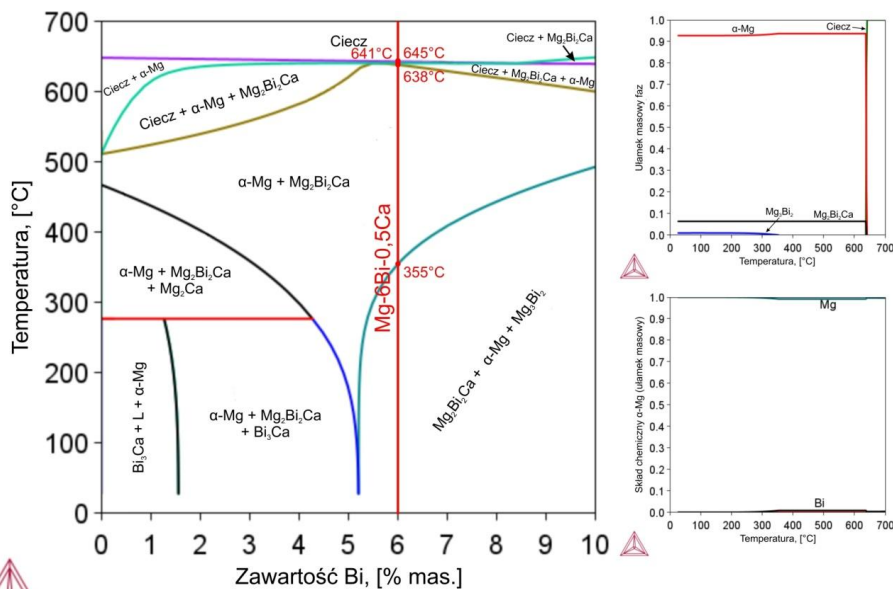




Rys. 60. Wyniki symulacji krzepnięcia stopu Mg-6Bi-0,5Zn w oparciu o model Scheila-Gullivera

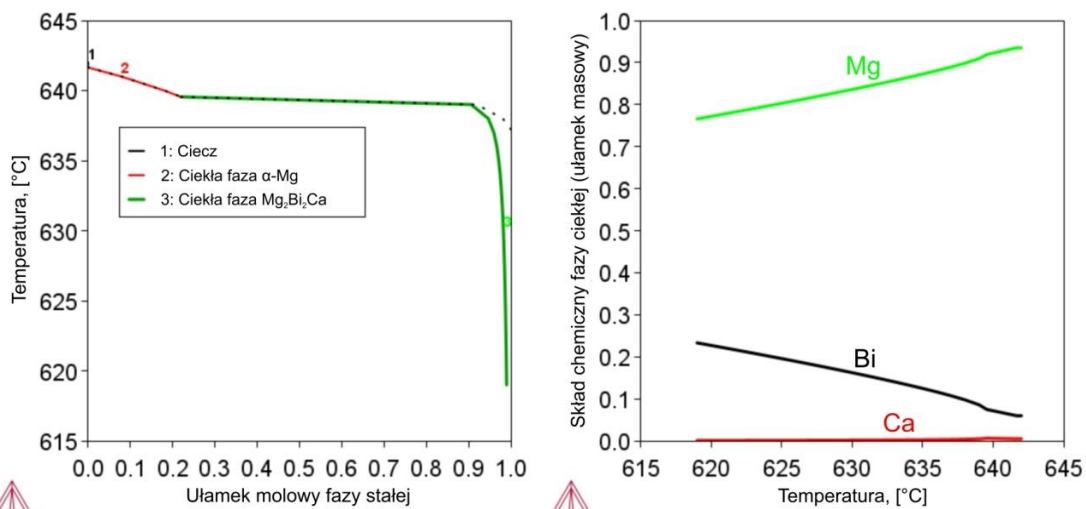
Zgodnie z przeprowadzoną analizą termodynamiczną wapń ma największy wpływ na strukturę stopów Mg-Bi. Nie powoduje on zmiany temperatury likwidus, jednak nawet niewielki dodatek Ca w ilości 0,5% mas. powoduje znaczne podwyższenie temperatury solidus do 638°C oraz powstawanie podwójnych i potrójnych faz międzymetalicznych, zawierających ten pierwiastek (Rys. 61). Ich skład uzależniony jest od zawartości bizmutu w stopie. W stopie Mg-6Bi-0,5Ca poza fazą Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> występuje faza potrójna Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca. Powstaje ona bezpośrednio z cieczy w temperaturze 641°C, a jej krystalizacja zachodzi do momentu wyczerpania wapnia. W zakresie 641÷645°C występuje faza ciekła oraz roztwór stały α-Mg, natomiast poniżej temperatury 638°C stop ma strukturę dwufazową, składającą się z przesyconego bizmutem roztworu stałego α-Mg i fazy Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca. Związanie bizmutu w fazie Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca powoduje jednak, że jego zawartość w roztworze stałym jest znacznie niższa niż w przypadku innych stopów. Powoduje to także istotne ograniczenie udziału masowego fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, która w stopie Mg-6Bi-0,5Ca zaczyna wydzielać się z przesyconego bizmutem α-Mg w stanie stałym dopiero w temperaturze 355°C. W związku z mniejszą zawartością fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> wytrzymałość stopu Mg-6Bi-0,5Ca oraz jego podatność na starzenie będą zależęć w dużej mierze od morfologii i stabilności termodynamicznej fazy Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca. Jej drobne wydzielenia powstające w czasie krzepnięcia stopu mogą stanowić zarodki krystalizacji dla dendrytów roztworu stałego α-Mg i powodować rozdrobnienie struktury, a tym samym umocnienie stopu granicami ziaren. Powstające w procesach utwardzania wydzieleniowego dyspersyjne cząstki fazy Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca o odpowiedniej orientacji krystalograficznej względem osnowy mogą powodować poprawę właściwości

stopu po obróbce cieplnej. Jednak obecność stabilnych termodynamicznie masywnych kryształów pierwotnych fazy  $Mg_2Bi_2Ca$  może powodować efekt odwrotny, tym bardziej biorąc pod uwagę ograniczenie zawartości fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie.



Rys. 61. Fragment układu równowagi fazowej Mg-Bi przy stałej zawartości Ca równej 0,5% mas. oraz skład fazowy stopu Mg-6Bi-0,5Ca i skład chemiczny roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w zależności od temperatury

Krzepnięcie stopu Mg-6Bi-0,5Ca rozpoczyna się krystalizacją dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Proces ten zachodzi jednak znacznie szybciej niż w innych badanych stopach. Następnie z pozostałej fazy ciekłej krystalizuje faza  $Mg_2Bi_2Ca$  (Rys. 62). Przeprowadzona symulacja krzepnięcia sugeruje, że faza  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Ca wydzieliła się wyłącznie w stanie stałym z przesyconego bizmutem roztworu stałego  $\alpha$ -Mg.

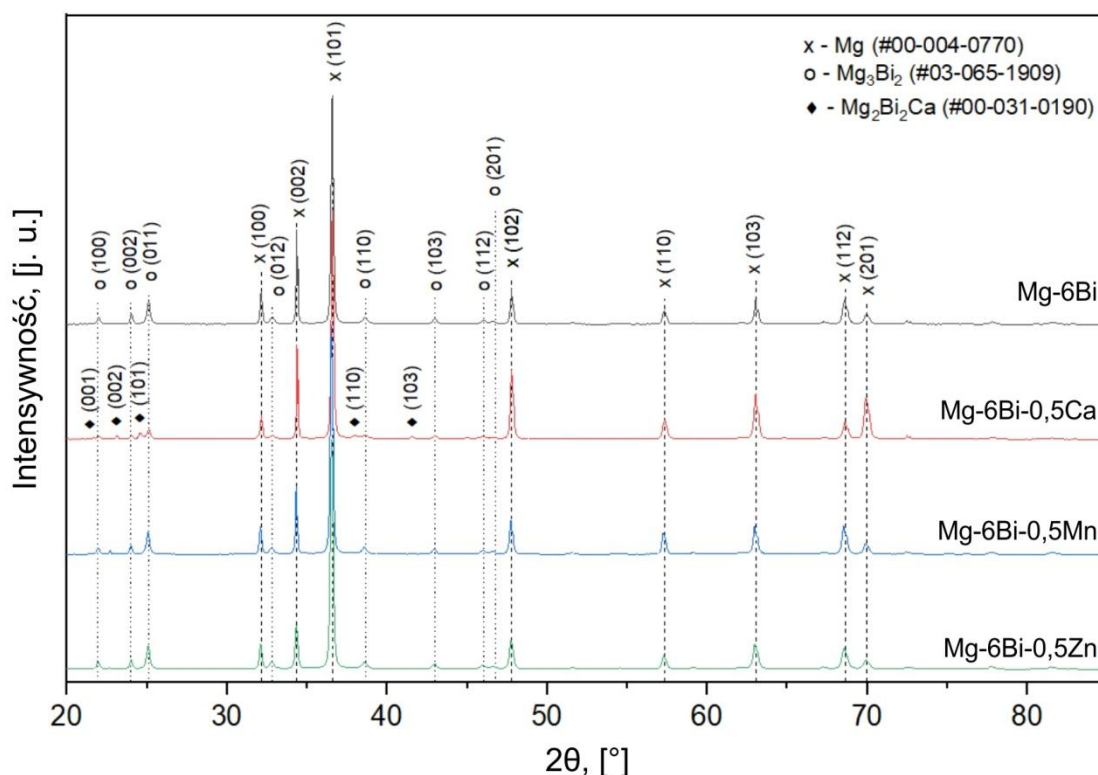


Rys. 62. Wyniki symulacji krzepnięcia stopu Mg-6Bi-0,5Ca w oparciu o model Scheila-Gullivera.

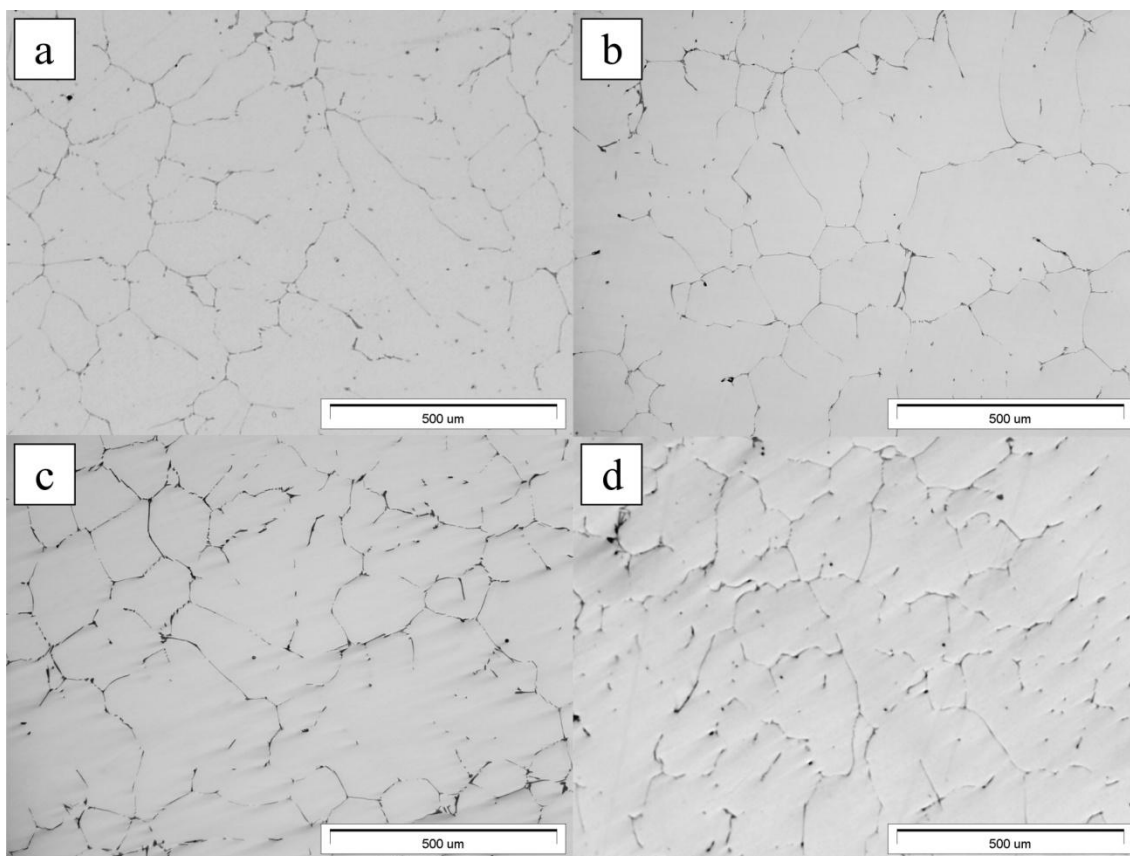
### 6.3. Mikrostruktura i właściwości stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym

#### 6.3.1. Jakościowy opis mikrostruktury stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym

Mikrostruktura stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) po odlewaniu grawitacyjnym do form piaskowych składa się z dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz fazy międzymetalicznej  $Mg_3Bi_2$  tworzącej z roztworem stałym  $\alpha$ -Mg mieszaninę eutektyczną (Rys. 63). Masywne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  tworzą niemal ciągłą siatkę na granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 64). W stopie z dodatkiem wapnia stwierdzono obecność fazy potrójnej  $Mg_2Bi_2Ca$ . Możliwość jej występowania w stopach Mg-Bi zawierających niewielki dodatek wapnia potwierdzili m. in. Liu i in. [200]. Rentgenowska analiza fazowa wykazała natomiast brak wpływu manganu w ilości  $0,6\pm 0,2\%$  mas. i cynku w ilości  $0,6\pm 0,1\%$  mas. na składy fazowe stopów Mg-6Bi-0,5Mn i Mg-6Bi-0,5Zn (Rys. 63). Składy fazowe wszystkich badanych stopów odpowiadają prognozom opartym na analizie układów równowagi fazowej i symulacji procesu krzepnięcia.



Rys. 63. Dyfraktogramy rentgenowskie ze zidentyfikowanymi fazami, występującymi w badanych stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)

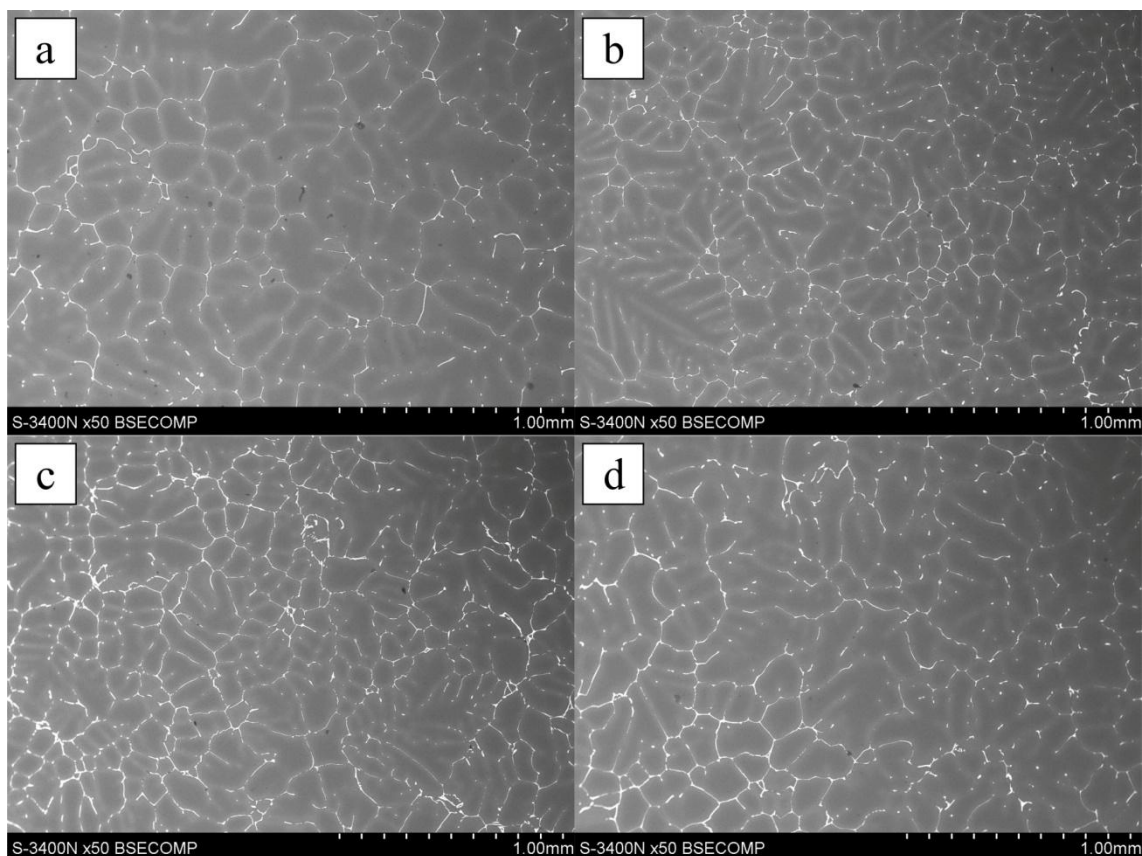


Rys. 64. Mikrostruktura stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym: stop Mg-6Bi (a), stop Mg-6Bi-0,5Mn (b), stop Mg-6Bi-0,5Zn (c), stop Mg-6Bi-0,5Ca (d); LM (pole jasne)

Symulacja krzepnięcia stopu Mg-6Bi wykazała tendencję do wzbogacania fazy ciekłej w bismut w miarę postępu krystalizacji dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Odzwierciedlenie tego zjawiska w mikrostrukturze stopu stanowi segregacja Bi w kierunku granic dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Tab. 23, Rys. 65). Podobny efekt obserwowano w przypadku cynku w stopie Mg-6Bi-0,5Zn. Symulacja krzepnięcia stopu Mg-6Bi-0,5Mn wykazała jednostajny spadek stężenia manganu w fazie ciekłej. W efekcie zawartość Mn w strukturze stopu powinna być jednorodna. Potwierdzają to wyniki mikroanaliz składu chemicznego rdzeni i granic dendrytów, które wykazały, że jego zawartość w roztworze stałym wynosi średnio  $0,2\pm 0,1\%$  mas. i nie wzrasta w pobliżu granic dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Tab. 23). Brak obecności wapnia w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg wynika najprawdopodobniej z całkowitego związania tego pierwiastka w fazie międzymetalicznej  $Mg_2Bi_2Ca$  lub rozpuszczenia w fazie  $Mg_3Bi_2$ .

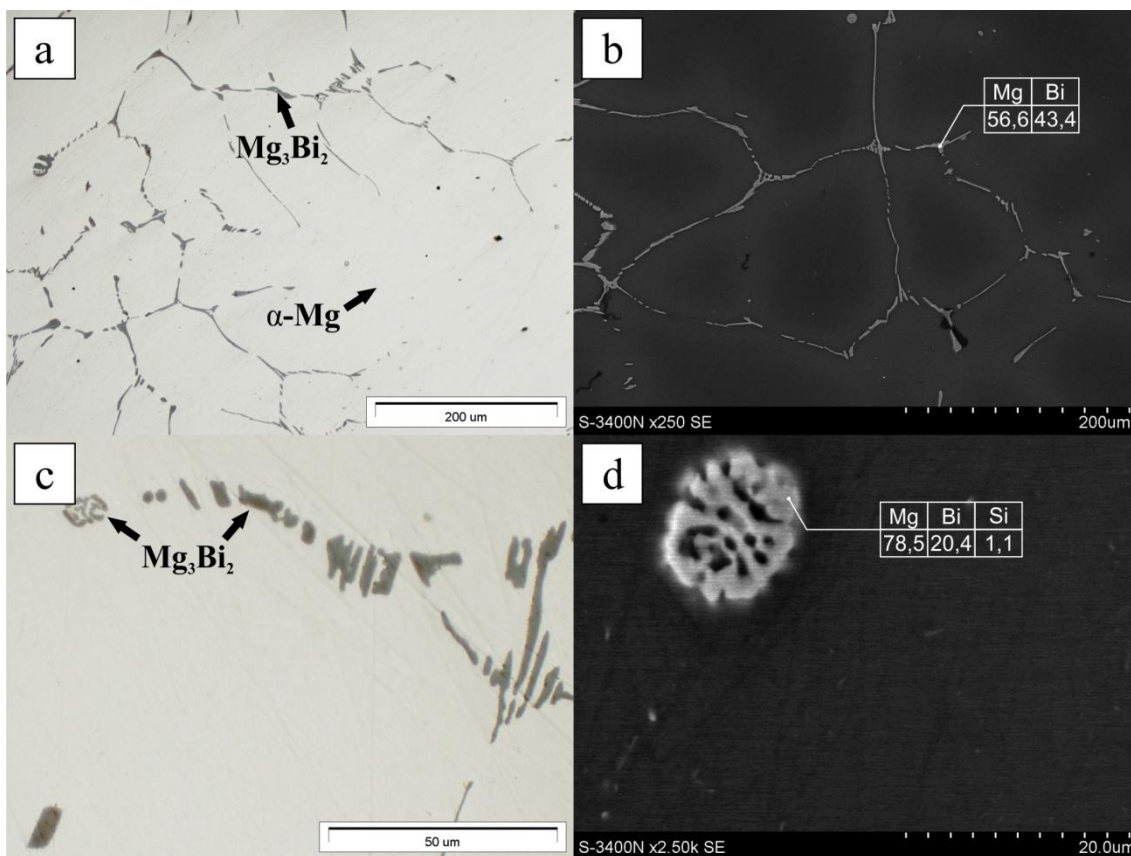
Tab. 23. Średnia zawartość pierwiastków w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg [% mas.]; RD – średnia zawartość pierwiastka w rdzeniach dendrytów  $\alpha$ -Mg, GD – średnia zawartość pierwiastka w pobliżu granic dendrytów  $\alpha$ -Mg

	Mg-6Bi		Mg-6Bi-0,5Mn			Mg-6Bi-0,5Zn			Mg-6Bi-0,5Ca		
	Mg	Bi	Mg	Bi	Mn	Mg	Bi	Zn	Mg	Bi	Ca
<b>RD</b>	99,9±0,1	0,1±0,1	99,8±0,1	0,1±0,1	0,1±0,1	99,7±2,1	0,1±0,1	0,4±0,4	99,8±0,2	0,2±0,2	0,0±0,0
<b>GD</b>	91,9±0,8	8,1±0,8	90,9±0,6	9,0±0,6	0,2±0,1	90,3±0,8	8,1±0,7	1,9±1,1	91,5±0,8	8,5±0,8	0,0±0,0



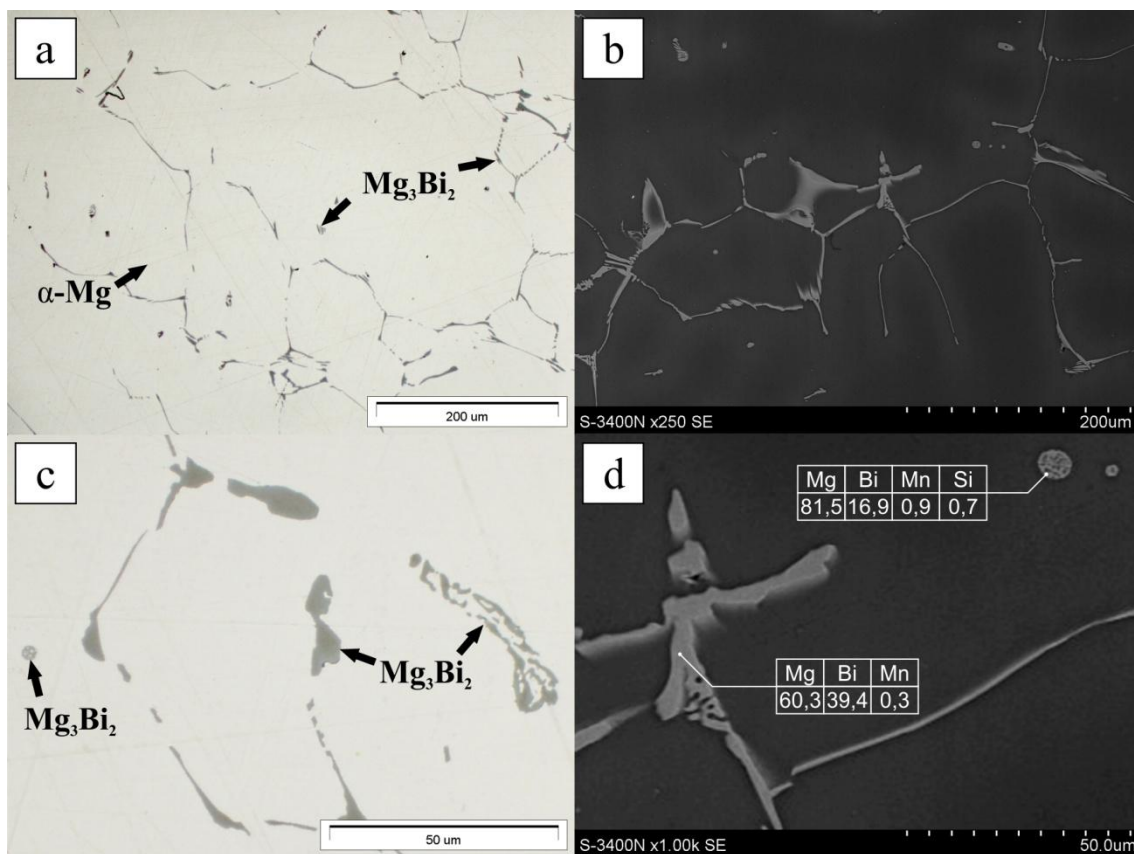
Rys. 65. Mikrostruktura stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym z widoczną segregacją pierwiastków stopowych w kierunku granic dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (jaśniejsze obszary): stop Mg-6Bi (a), stop Mg-6Bi-0,5Mn (b), stop Mg-6Bi-0,5Zn (c), stop Mg-6Bi-0,5Ca (d); SEM (BSE)

Eutektyka  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> w stopie Mg-6Bi występuje głównie w przestrzeniach międzydendrytycznych i charakteryzuje się grubopłytkową morfologią. Natomiast w miejscach jej największej koncentracji (w punktach styku trzech i więcej ziaren) przyjmuje postać włóknistą (Rys. 66). Zmiana morfologii wynika z lokalnego wzrostu stężenia bizmutu w fazie ciekłej podczas krzepnięcia. Analogiczne zmiany obserwowano w miarę wzrostu zawartości bizmutu w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi analizowanych w badaniach wstępnych (rozdział 6.1.1, Rys. 53). W pobliżu masywnych wydzieleni fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> występowały rzadzizny, będące efektem skurczu objętościowego podczas jej krzepnięcia. We wnętrzach dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg stwierdzono także obecność nielicznych globularnych obszarów eutektycznych o średnicy około 10  $\mu$ m (Rys. 66d). Eutektyka występująca we wnętrzach dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg charakteryzowała się włóknistą morfologią i zawierała około 1% at. Si. Źródłem zanieczyszczenia krzemem są najprawdopodobniej cząstki masy formierskiej na bazie piasku kwarcowego, które przedostały się do ciekłego stopu podczas odlewania i stanowiły zarodki krystalizacji dla eutektyki  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>.

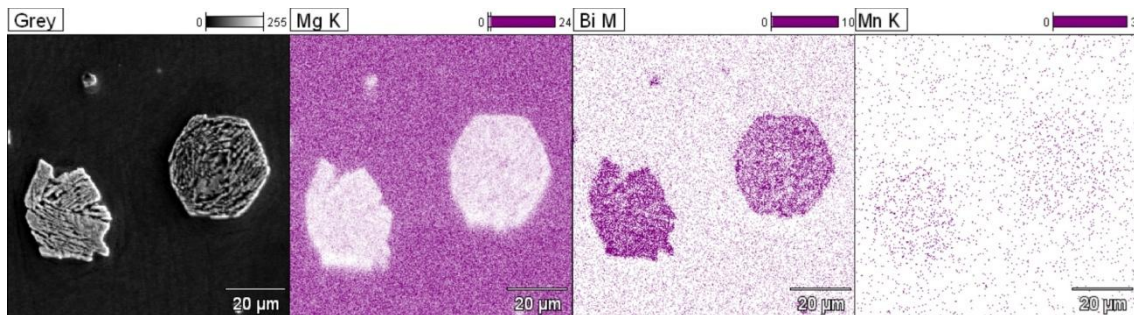


Rys. 66. Morfologia eutektyki  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> i wydzielań fazy międzymetalicznej Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> w stopie Mg-6Bi, składy chemiczne przedstawiono w % at.; LM (pole jasne), SEM (SE)

Obecność manganu powoduje nieznaczne zmiany w morfologii eutektyki  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>. W stopie Mg-6Bi-0,5Mn eutektyka  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> na granicach ziaren roztworu stałego oraz w przestrzeniach międzidendrytycznych występowała w postaci grubopłytkowej, jednak obserwowano również obszary o rozdrobnionej morfologii włóknistej (Rys. 67). Ponadto stwierdzono, że mangan nie rozpuszcza się wyłącznie w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg, ale również w fazie Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> (Rys. 67, Rys. 68). W stopie Mg-6Bi-0,5Mn obserwowano także drobne globularne obszary eutektyczne zawierające do 1% at. krzemu i manganu (Rys. 67d, Rys. 68). Podobnie jak w stopie Mg-6Bi występowały one we wnętrzach dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg, jednak charakteryzowały się bardziej rozdrobnioną morfologią. Sugeruje to, że rozpuszczone w fazie ciekłej atomy Mn mogą stanowić zarodki krystalizacji dla wydzielań fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, powodując jej rozdrobnienie. Mimo że źródła literaturowe [206] oraz opracowany układ równowagi fazowej wskazują na możliwość występowania w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg wydzielań fazy  $\alpha$ -Mn badania mikrostruktury stopów w stanie lanym nie wykazały jej obecności.

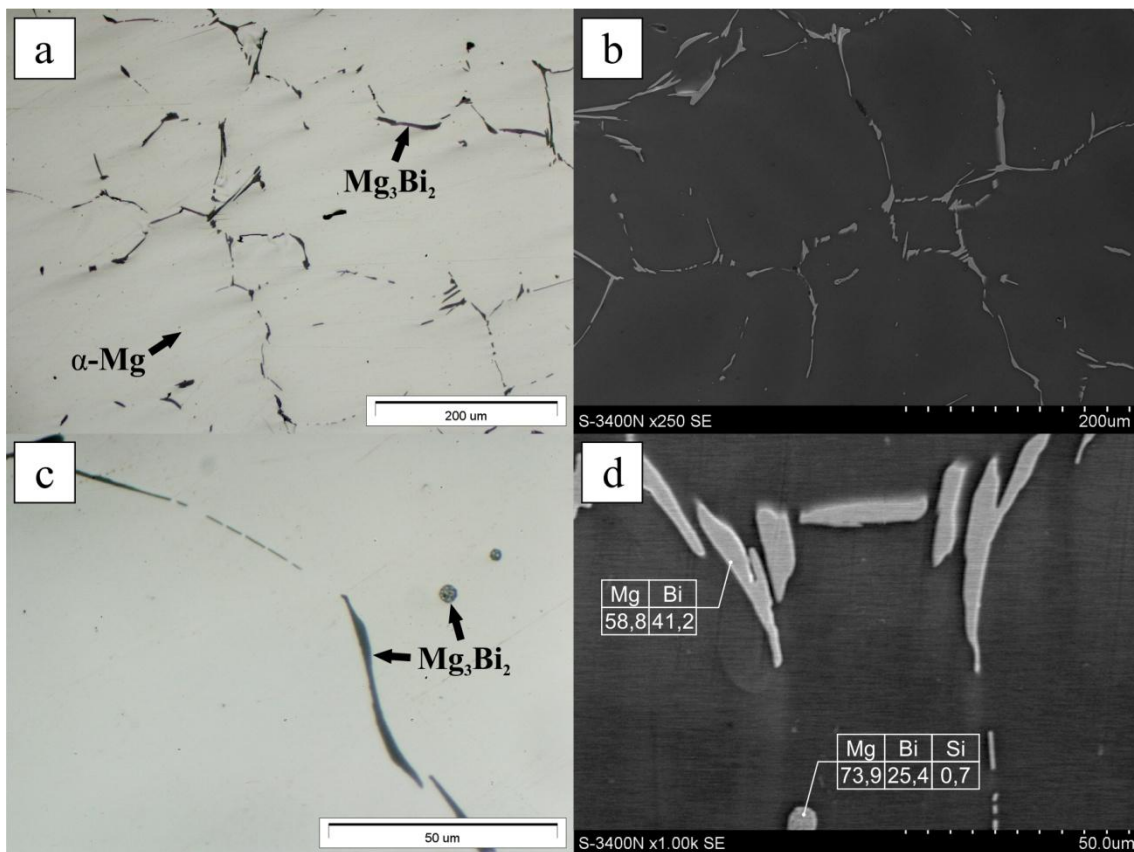


Rys. 67. Morfologia eutektyki  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> i wydzieleń fazy międzymetalicznej Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> w stopie Mg-6Bi-0,5Mn, składy chemiczne przedstawiono w % at.; LM (pole jasne), SEM (SE)



Rys. 68. Rozkład pierwiastków w obszarach eutektycznych  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> w stopie Mg-6Bi-0,5Mn, składy chemiczne przedstawiono w % at.; SEM (EDS)

Cynk nie ma wpływu na morfologię eutektyki  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> występującej w stopie Mg-6Bi-0,5Zn (Rys. 69). Mimo wydłużenia czasu jej krzepnięcia i obniżenia temperatury solidus charakteryzuje się ona podobną, grubopłytkową morfologią jak w stopie Mg-6Bi. Wydłużenie czasu krzepnięcia spowodowało jednak ograniczenie występowania pustek materiałowych w pobliżu wydzieleń fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>. Mikroanalizy składu chemicznego tej fazy nie wykazały obecności cynku, co pozwala wnioskować, że rozpuszcza się on wyłącznie w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg. W stopie Mg-6Bi-0,5Zn we wnętrzach dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg także występowały nieliczne globularne obszary eutektyczne o średnicy nieprzekraczającej 10  $\mu$ m, zawierające ok 1% at. krzemu (Rys. 69c, d).

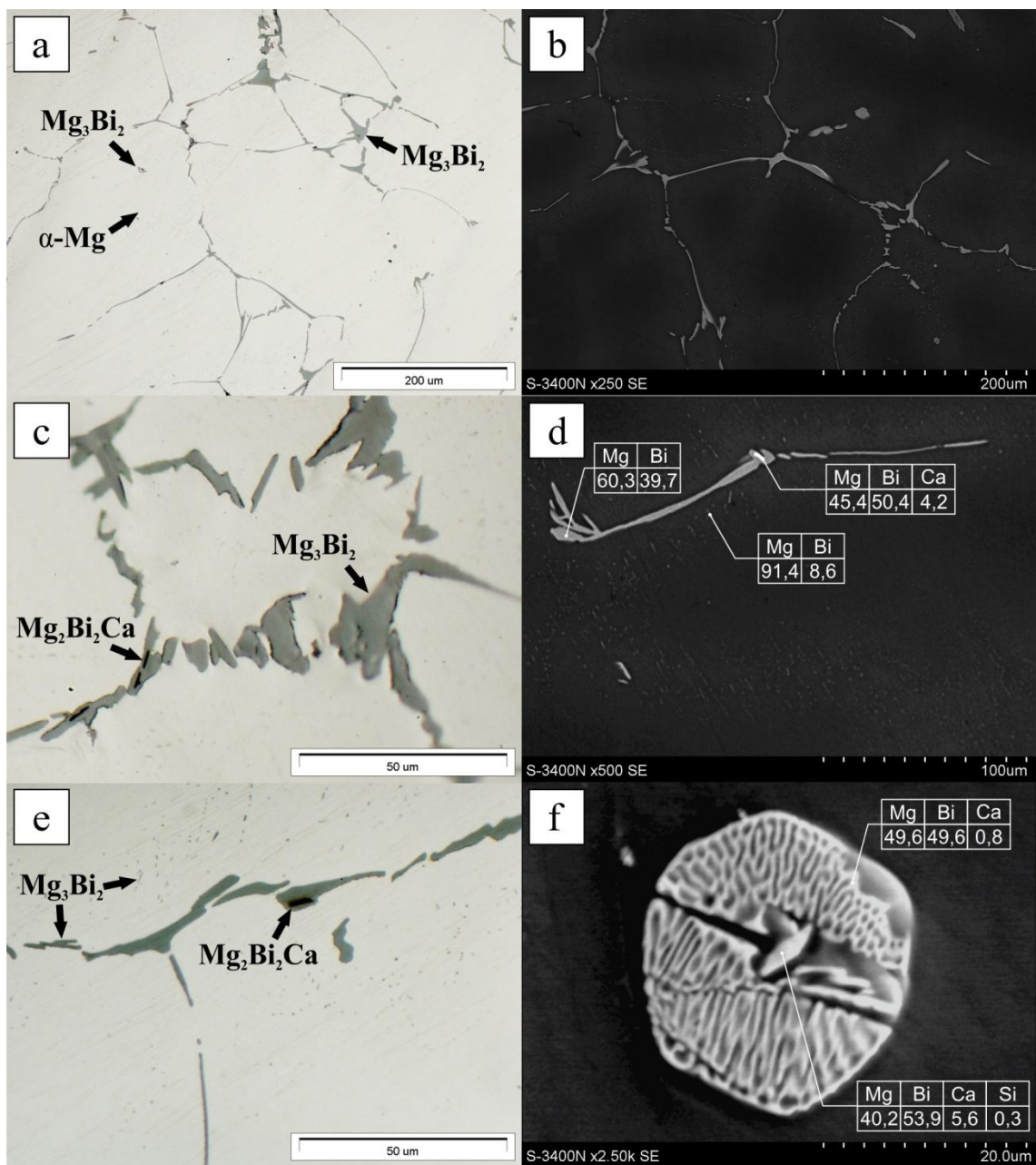


Rys. 69. Morfologia eutektyki  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> i wydzieliń fazy międzymetalicznej Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> w stopie Mg-6Bi-0,5Zn, składy chemiczne przedstawiono w % at.; LM (pole jasne), SEM (SE)

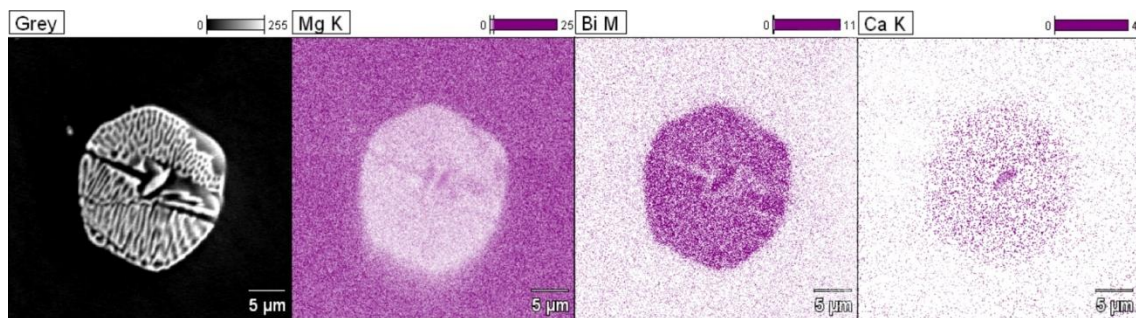
Eutektyka  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> występująca w stopie Mg-6Bi-0,5Ca charakteryzowała się taką samą morfologią jak w pozostałych badanych stopach (Rys. 70). Jej obecność świadczy jednak o rozbieżności pomiędzy symulacją krzepnięcia, według której faza Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> w stopie Mg-6Bi-0,5Ca wydzieliła się wyłącznie w stanie stałym z przesyconego bizmutem roztworu stałego  $\alpha$ -Mg, a rzeczywistą strukturą materiału. We wnętrzach wydzieliń fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> występowały drobne (<5  $\mu$ m) wydzielenia potrójnej fazy międzymetalicznej Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca o wydłużonym, soczewkowatym kształcie (Rys. 70c-f). Potwierdza to hipotezę, że wydzielenia fazy Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca, która krystalizuje z fazy ciekłej jako pierwsza, mogą stanowić zarodki krystalizacji dla wydzieliń fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>. We wnętrzach dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w stopie Mg-6Bi-0,5Ca, podobnie jak w pozostałych badanych stopach, również występowały niewielkie obszary eutektyczne (Rys. 70f, Rys. 71). Charakteryzowały się jednak silnie rozdrobnioną morfologią, najbardziej zbliżoną do tych, obserwowanych w stopie Mg-6Bi-0,5Mn. W ich centralnej części znajdowały się wydzielenia fazy Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca, natomiast w ich składzie poza krzemem (do 0,5% at.) występował również wapń w ilości do 1% at. Oznacza to, że wapń, podobnie jak mangan, może w pewnym stopniu rozpuszczać się w fazie Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> i wpływać na jej morfologię. W pobliżu granic dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg,



obserwowano także liczne drobne cząstki o morfologii igieł lub płytek, stanowiące wtórne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 70d, e). Podobne wydzielenia zaobserwowali m. in. Guo i in. [198] oraz Yu i in. [214]. Ich obecność w stopie Mg-6Bi-0,5Ca wynika z większego niż w przypadku pozostałych badanych stopów przesylenia roztworu stałego  $\alpha$ -Mg bizmutem, szczególnie w pobliżu granic jego dendrytów. Większa zawartość bizmutu w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg wynika natomiast ze znacznie szybszego krzepnięcia stopu Mg-6Bi-0,5Ca w porównaniu ze stopami Mg-6Bi, Mg-6Bi-0,5Mn i Mg-6Bi-0,5Zn.



Rys. 70. Morfologia eutektyki  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$  oraz wydzieleni faz międzymetalicznych  $Mg_3Bi_2$  i  $Mg_2Bi_2Ca$  stopie Mg-6Bi-0,5Ca, składy chemiczne przedstawiono w % at.; LM (pole jasne), SEM (SE)

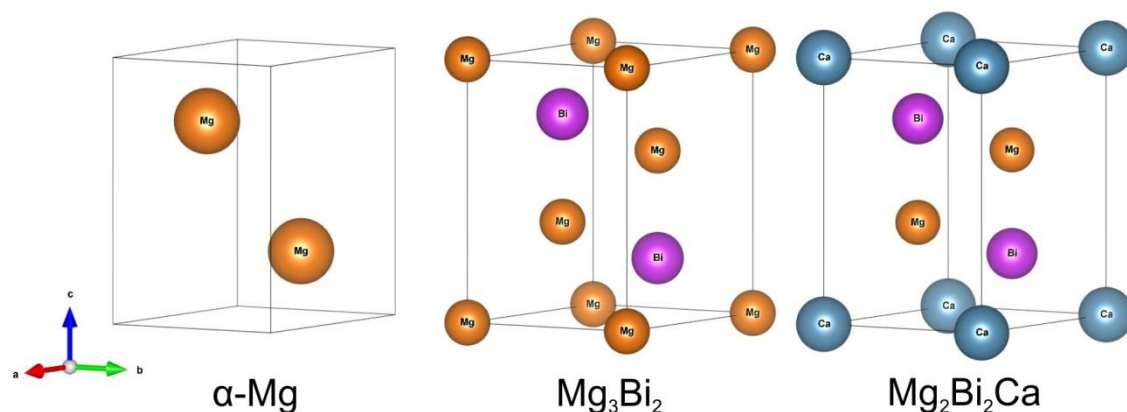


Rys. 71. Rozkład pierwiastków w obszarach eutektycznych  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> w stopie Mg-6Bi-0,5Ca; SEM (EDS)

Na podstawie przeprowadzonych badań mikrostruktury i analizy układów równowagi fazowej zaproponowano następujące modele teoretyczne struktury badanych stopów:  $\alpha$ -Mg i Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> dla stopów Mg-6Bi, Mg-6Bi-0,5Mn i Mg-6Bi-0,5Zn oraz  $\alpha$ -Mg, Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> i Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca dla stopu Mg-6Bi-0,5Ca. Modelowe parametry sieci krystalicznych wymienionych faz wraz z numerami kart charakterystyk z bazy ICDD PDF#2 zestawiono w Tab. 24, natomiast sporządzone na ich podstawie modele komórek elementarnych przedstawiono na Rys. 72.

Tab. 24. Dane dotyczące struktury krystalicznej faz występujących w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie litym pochodzące z bazy danych International Centre for Diffraction Data (ICDD PDF#2); numery kart charakterystyk podano w nawiasach

Faza	Grupa przestrzenna	Parametry sieci krystalicznej	Atom	Współrzędne		
				x	y	z
<i>Mg</i> (00-004-0770)	$P6_3/mmc$	a = 3,209 Å c = 5,210 Å V = 46,48 Å <sup>3</sup>	Mg	0,3333	0,6667	0,25
<i>Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub></i> (03-065-1909)	$P\bar{3}m1$	a = 4,675 Å c = 7,416 Å V = 140,37 Å <sup>3</sup>	Mg	0	0	0
			Mg	0,3333	0,6667	0,6291
			Bi	0,3333	0,6667	0,2207
<i>Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca</i> (00-031-0190)	$P\bar{3}m1$	a = 4,73 Å c = 7,68 Å V = 148,80 Å <sup>3</sup>	Ca	0	0	0
			Mg	0,3333	0,6667	0,6301
			Bi	0,3333	0,6667	0,2413



Rys. 72. Modele komórek elementarnych faz występujących w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie litym opracowane na podstawie danych z bazy International Centre for Diffraction Data (ICDD PDF#2)

Analiza dyfraktogramów z wykorzystaniem metody Rietvelda (Tab. 25-Tab. 28) we wszystkich przypadkach wykazała zadowalające dopasowanie widma rzeczywistego do teoretycznego, na co wskazują stosunkowo niskie wartości wskaźników dopasowania  $R_{wp}$  oraz  $S$ . Parametry sieci krystalicznej roztworu stałego  $\alpha$ -Mg we wszystkich badanych stopach były nieznacznie niższe w porównaniu do parametrów z bazy ICDD. Kontrakcja sieci krystalicznej jest związana z obecnością niewielkiej ilości dodatków stopowych w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg i wynika z substytucji atomów w węzłach sieci krystalicznej lub obsadzenia luk przez atomy dodatków stopowych. Prowadzi to do generowania naprężeń sieci, a w konsekwencji – do umocnienia wydzieleniowego stopów. Najsilniejszy efekt obserwowany był w przypadku stopu z dodatkiem cynku. Pewne umocnienie roztworowe wykazywały także stopy Mg-6Bi oraz Mg-6Bi-0,5Ca. Natomiast mangan sprzyja relaksacji naprężeń sieci. Wskazują na to m. in. odchylenia współrzędnych atomów w komórce elementarnej w stosunku do modelu teoretycznego (Rys. 73). We wszystkich badanych stopach stwierdzono także kontrakcję sieci krystalicznej fazy  $Mg_3Bi_2$ . Największe niedopasowanie położenia atomów w komórce elementarnej tej fazy występowało w stopach Mg-6Bi oraz Mg-6Bi-0,5Ca, co sugeruje stosunkowo silne zdefektowanie jej struktury krystalicznej. Nieco mniejsze niedopasowanie stwierdzono w przypadku stopu z dodatkiem manganu. Natomiast najmniejsza rozbieżność pomiędzy strukturą rzeczywistą a modelową występowała w stopie z dodatkiem cynku (Rys. 73). Biorąc pod uwagę, że cynk nie rozpuszcza się w fazie  $Mg_3Bi_2$  można wnioskować, że opisane efekty strukturalne mają związek z obecnością atomów Bi, Ca oraz Mn w jej strukturze. Powoduje to generowanie naprężeń sieci i podobnie jak w przypadku roztworu stałego  $\alpha$ -Mg skutkuje pewnym umocnieniem roztworowym wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Ponadto w stopie Mg-6Bi-0,5Ca zarówno faza  $Mg_3Bi_2$ , jak i potrójna faza  $Mg_2Bi_2Ca$  były stosunkowo silnie zdefektowane. Mając na uwadze, że struktura tych faz różni się atomami w węzłach sieci (w fazie  $Mg_3Bi_2$  w węzłach sieci występują atomy magnezu, natomiast w fazie  $Mg_2Bi_2Ca$  – atomy wapnia) może to być związane z ich wzajemnym rozpuszczaniem się.

Tab. 25. Parametry sieci krystalicznej i współrzędne atomów w komórce elementarnej faz, zidentyfikowanych w stopie Mg-6Bi w stanie lanym

Model teoretyczny: $\alpha$ -Mg, Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> ; R <sub>wp</sub> = 6,91; S = 1,84						
Faza	Grupa przestrzenna	Parametry sieci krystalicznej	Atom	Współrzędne		
				x	y	z
<i>Mg</i> (00-004-0770)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	a = 3,212 Å c = 5,212 Å V = 46,58 Å <sup>3</sup> ε = 0,18%	Mg	0,3096	0,6904	0,2498
<i>Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub></i> (03-065-1909)	<i>P<math>\bar{3}</math>m1</i>	a = 4,659 Å c = 7,390 Å V = 138,98 Å <sup>3</sup> ε = 0,66%	Mg	0	0	0
			Mg	0,3292	0,6708	0,5778
			Bi	0,2451	0,7549	0,2062

Tab. 26. Parametry sieci krystalicznej i współrzędne atomów w komórce elementarnej faz, zidentyfikowanych w stopie Mg-6Bi-0,5Mn w stanie lanym

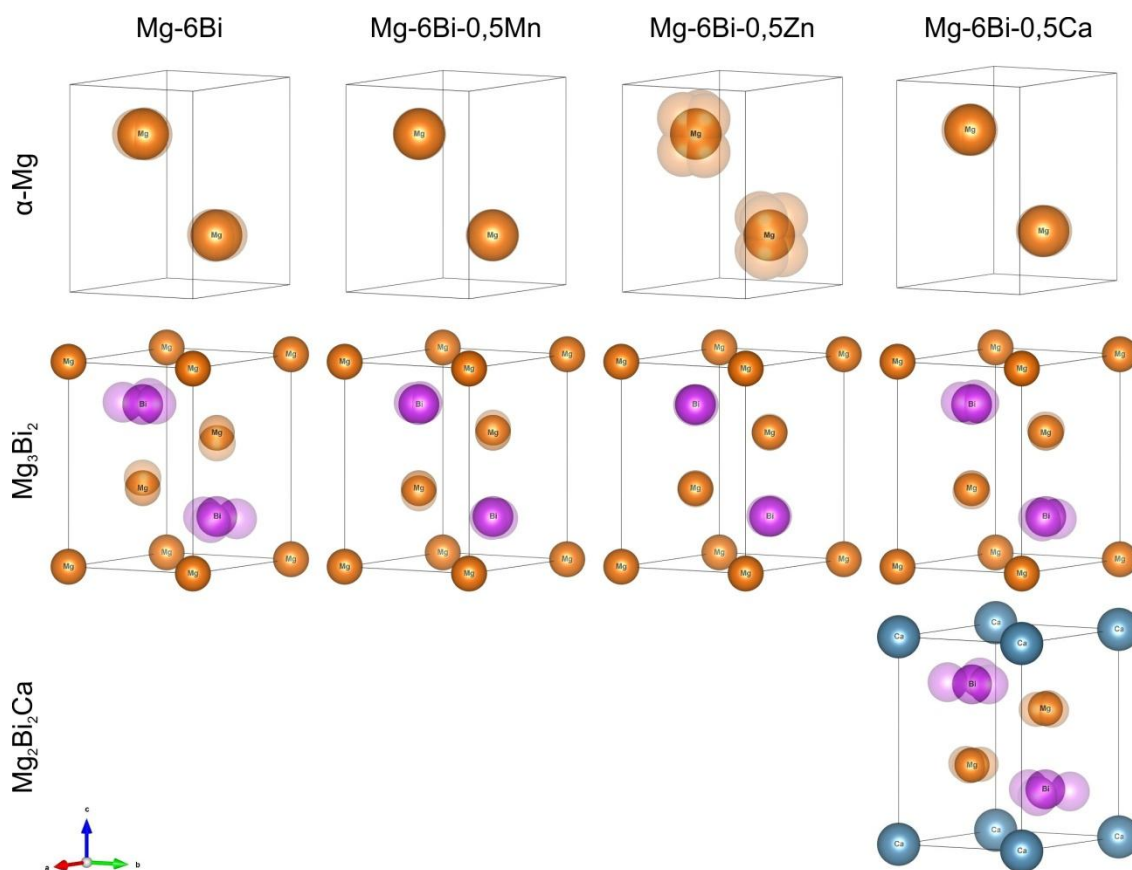
Model teoretyczny: $\alpha$ -Mg, Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> ; R <sub>wp</sub> = 6,58; S = 1,36						
Faza	Grupa przestrzenna	Parametry sieci krystalicznej	Atom	Współrzędne		
				x	y	z
<i>Mg</i> (00-004-0770)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	a = 3,212 Å c = 5,211 Å V = 46,56 Å <sup>3</sup> ε = 0,22%	Mg	0,3379	0,6621	0,2512
<i>Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub></i> (03-065-1909)	<i>P<math>\bar{3}</math>m1</i>	a = 4,657 Å c = 7,390 Å V = 138,83 Å <sup>3</sup> ε = 0,65%	Mg	0	0	0
			Mg	0,3332	0,6668	0,6544
			Bi	0,3126	0,6874	0,2100

Tab. 27. Parametry sieci krystalicznej i współrzędne atomów w komórce elementarnej faz, zidentyfikowanych w stopie Mg-6Bi-0,5Zn w stanie lanym

Model teoretyczny: $\alpha$ -Mg, Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> ; R <sub>wp</sub> = 3,41; S = 1,14						
Faza	Grupa przestrzenna	Parametry sieci krystalicznej	Atom	Współrzędne		
				x	y	z
<i>Mg</i> (00-004-0770)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	a = 3,211 Å c = 5,211 Å V = 46,55 Å <sup>3</sup> ε = 0,30%	Mg	0,2742	0,7258	0,3305
<i>Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub></i> (03-065-1909)	<i>P<math>\bar{3}</math>m1</i>	a = 4,657 Å c = 7,388 Å V = 138,79 Å <sup>3</sup> ε = 0,70%	Mg	0	0	0
			Mg	0,3333	0,6667	0,6348
			Bi	0,3458	0,6543	0,2242

Tab. 28. Parametry sieci krystalicznej i współrzędne atomów w komórce elementarnej faz, zidentyfikowanych w stopie Mg-6Bi-0,5Ca w stanie lanym

Model teoretyczny: $\alpha$ -Mg, Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Ca; R <sub>wp</sub> = 8,12; S = 1,72						
Faza	Grupa przestrzenna	Parametry sieci krystalicznej	Atom	Współrzędne		
				x	y	z
<i>Mg</i> (00-004-0770)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	a = 3,212 Å c = 5,212 Å V = 46,57 Å <sup>3</sup> ε = 0,22%	Mg	0,3204	0,6796	0,2502
<i>Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub></i> (03-065-1909)	<i>P<math>\bar{3}</math>m1</i>	a = 4,658 Å c = 7,407 Å V = 139,15 Å <sup>3</sup> ε = 0,92%	Mg	0	0	0
			Mg	0,3277	0,6723	0,6438
			Bi	0,2859	0,7141	0,2074
<i>Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca</i> (00-031-0190)	<i>P<math>\bar{3}</math>m1</i>	a = 4,734 Å c = 7,686 Å V = 149,19 Å <sup>3</sup> ε = 0,55%	Ca	0	0	0
			Mg	0,3749	0,6251	0,6277
			Bi	0,2221	0,7779	0,2268

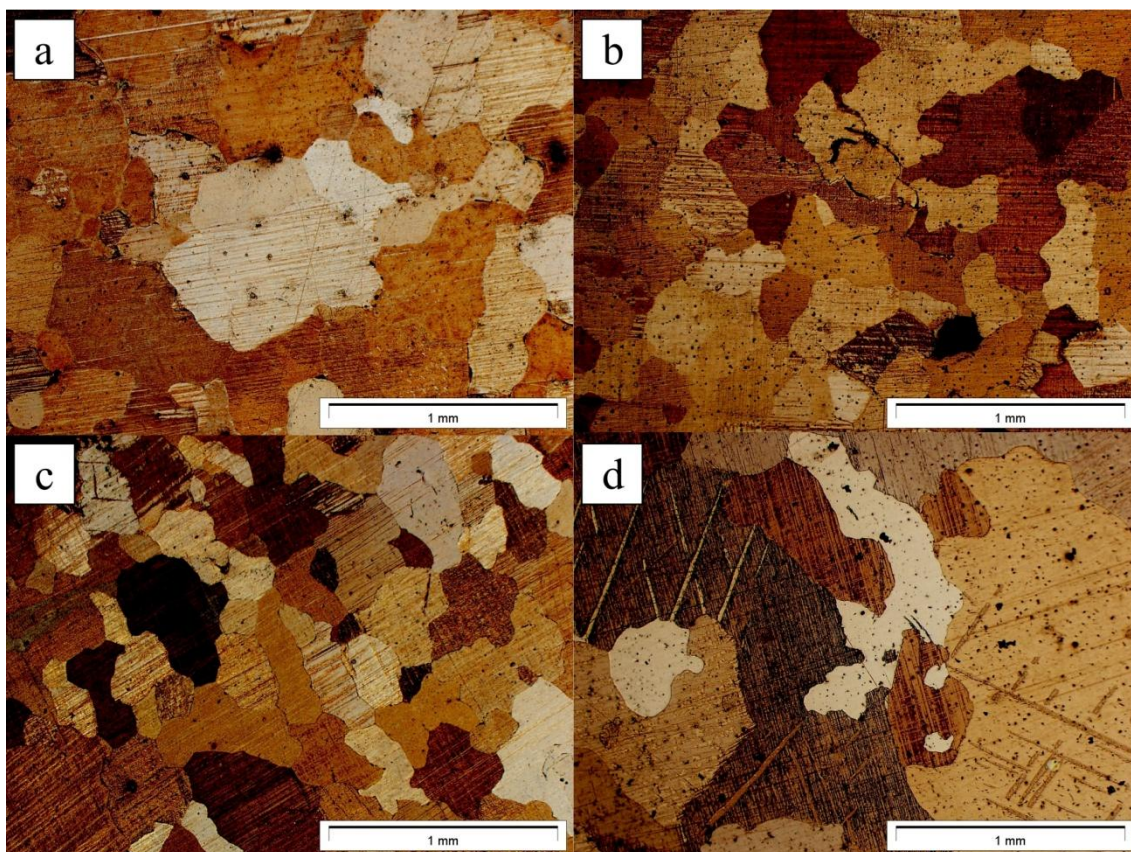


Rys. 73. Wizualizacje zmian parametrów struktury krystalicznej faz występujących w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym powstałe poprzez nałożenie struktury rzeczywistej na modelową, opracowaną na podstawie danych z bazy International Centre for Diffraction Data (ICDD PDF#2)

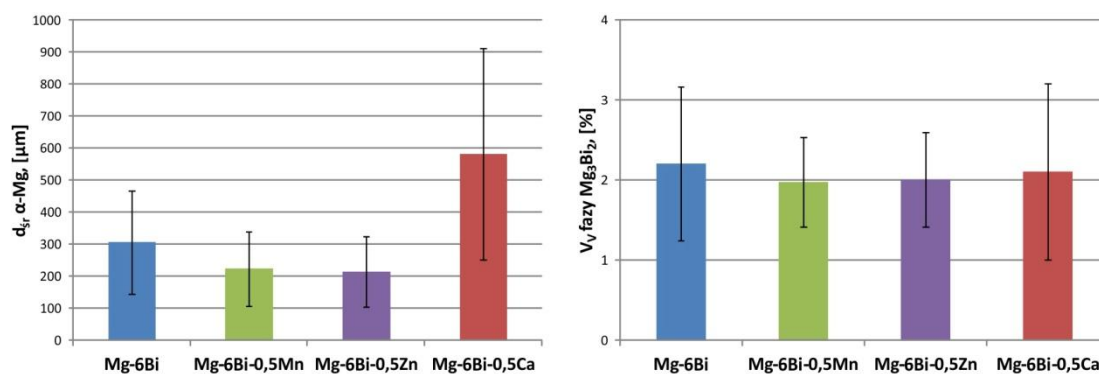
### 6.3.2. Ilościowy opis mikrostruktury stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym

Ilościowa analiza mikrostruktury badanych stopów wykazała korzystny wpływ manganu i cynku na wielkość ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 74-Rys. 75, Tab. 29). Oba pierwiastki powodowały zmniejszenie jego średniej średnicy o około 30% w stosunku do stopu Mg-6Bi, co potwierdza hipotezę, że obecne w fazie ciekłej atomy Mn i Zn lub defekty struktury krystalicznej będące skutkiem ich obecności mogą stanowić heterogeniczne zarodki krystalizacji dla ziaren roztworu stałego. Nieznacznie większe rozdrobnienie ziarna  $\alpha$ -Mg w stopie Mg-6Bi-0,5Zn w porównaniu ze stopem Mg-6Bi-0,5Mn jest związane z jego większym przechłodzeniem podczas krzepnięcia. Wynika ono z obniżenia temperatury solidus spowodowanego dodatkem cynku i sprzyja powstawaniu większej liczby zarodków krystalizacji. W stopie Mg-6Bi-0,5Ca stwierdzono natomiast znaczny rozrost ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w stosunku do pozostałych badanych stopów. Jest on spowodowany niewielką różnicą pomiędzy temperaturą odlewania a temperaturą solidus, co podczas krystalizacji stopu powoduje ograniczenie liczby zarodków krystalizacji.

Średni udział objętościowy fazy  $Mg_3Bi_2$  różni się nieznacznie w badanych stopach (Rys. 75). Analiza statystyczna wykazała jednak brak podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średniej zawartości fazy  $Mg_3Bi_2$ , co oznacza, że różnice te nie są istotne statystycznie (Tab. 30). Na tej podstawie można wnioskować, że wprowadzenie dodatków stopowych w postaci Mn, Zn i Ca (odpowiednio  $0,6\pm 0,2\%$  mas.,  $0,6\pm 0,1\%$  mas. i  $0,4\pm 0,1\%$  mas.) nie wpływa znacząco na jej udział objętościowy w strukturze pierwotnej stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X ( $X = Mn, Zn, Ca$ ) i nie powoduje istotnego ograniczenia rozpuszczalności bizmutu w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg.



Rys. 74. Mikrostruktura stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X ( $X = Mn, Zn, Ca$ ) w stanie lanym z ujawnionymi ziarnami roztworu stałego  $\alpha$ -Mg: stop Mg-6Bi (a), stop Mg-6Bi-0,5Mn (b), stop Mg-6Bi-0,5Zn (c), stop Mg-6Bi-0,5Ca (d); LM (światło spolaryzowane)



Rys. 75. Wpływ dodatków stopowych na wielkość ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i udział objętościowy fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X ( $X = Mn, Zn, Ca$ ) w stanie lanym

Tab. 29. Analiza statystyczna pomiarów średniej średnicy ziarna w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)

		Mg-6Bi	Mg-6Bi-0,5Mn	Mg-6Bi-0,5Zn	Mg-6Bi-0,5Ca
	$N_{ziaren}$	537	536	550	505
	$d_{sr}$ [ $\mu\text{m}$ ]	305	223	214	580
	$\sigma$ , [ $\mu\text{m}$ ]	161	116	110	330
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,982	0,982	0,979	0,974
	$p$	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )
ANOVA Kruskala-Wallisa	$H$	537,360			
	$p$	0,000 ( $H_1$ )			
Test post-hoc Dunna*		<i>Mg-6Bi</i>	<i>Mg-6Bi-0,5Mn</i>	<i>Mg-6Bi-0,5Zn</i>	<i>Mg-6Bi-0,5Ca</i>
		<i>Mg-6Bi</i>	0,000	0,000	0,000
		<i>Mg-6Bi-0,5Mn</i>	0,000	1,000	0,000
		<i>Mg-6Bi-0,5Zn</i>	0,000	1,000	0,000
	<i>Mg-6Bi-0,5Ca</i>	0,000	0,000	0,000	

\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie

Tab. 30. Analiza statystyczna pomiarów udziału objętościowego fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)

		Mg-6Bi	Mg-6Bi-0,5Mn	Mg-6Bi-0,5Zn	Mg-6Bi-0,5Ca
	$N_{obrazow}$	19	19	19	19
	$V_v$ , [%]	2,202	1,975	2,002	2,108
	$\sigma$ , [%]	0,961	0,558	0,588	1,101
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,928	0,916	0,964	0,949
	$p$	0,158 ( $H_0$ )	0,094 ( $H_0$ )	0,657 ( $H_0$ )	0,378 ( $H_0$ )
Test Levene	$F$	4,056			
	$p$	0,010 ( $H_1$ )			
ANOVA	$F^*$	0,301			
	$p$	0,825 ( $H_0$ )			

\*Ze względu na brak równości wariancji statystykę F w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welcha.

### 6.3.3. Wpływ składu chemicznego na lejność stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)

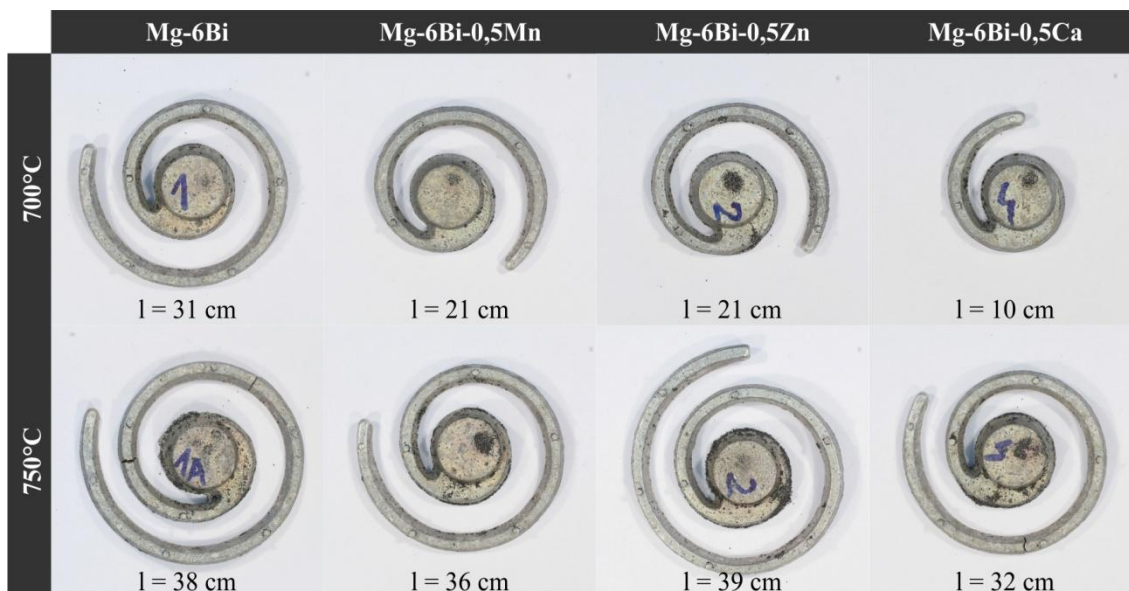
Największą lejnością podczas odlewania z temperatury 700°C charakteryzował się stop Mg-6Bi (Rys. 76-Rys. 77). Zmniejszenie lejności pozostałych badanych stopów w stosunku do stopu Mg-6Bi wynika najprawdopodobniej z obecności dodatków stopowych. Spadek lejności ze wzrostem zawartości dodatków stopowych wykazali także Hua i in. [228] w swoich badaniach dotyczących odlewniczych stopów z układu Mg-Al-Zn-Mn-Ce. Literatura podaje cztery główne przyczyny tego zjawiska:

- czystość stosowanych pierwiastków i ciekłego stopu;
- wzrost podatności stopu na utlenianie wskutek tworzenia się mikroogniw korozyjnych pomiędzy dodatkami stopowymi a magnezem;

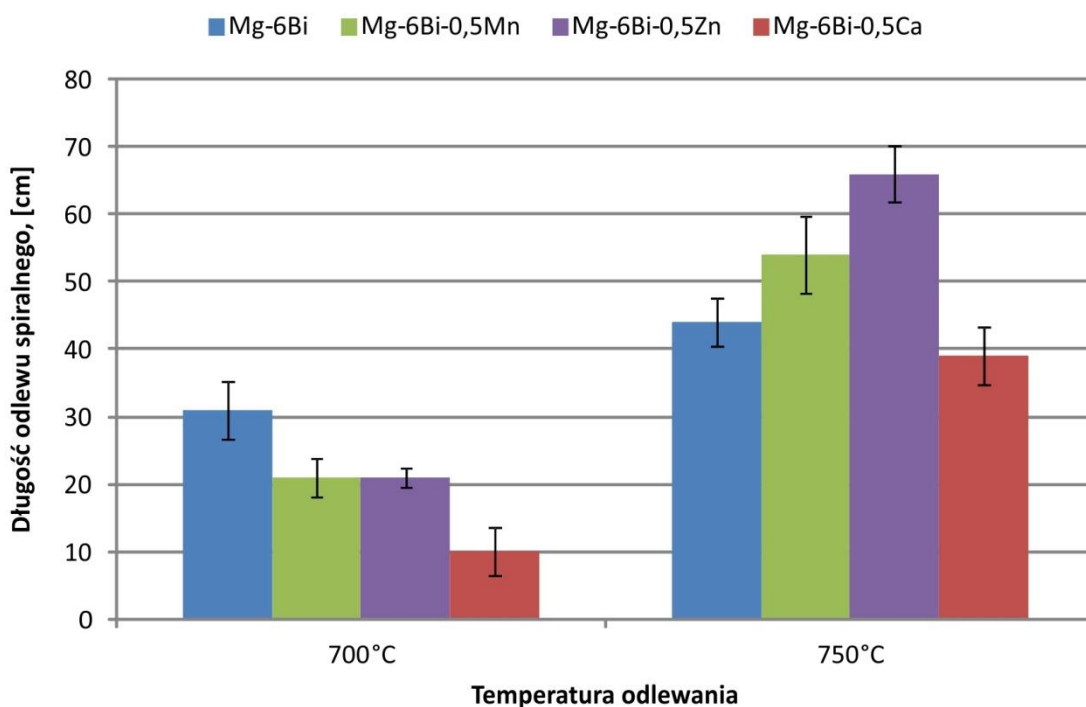
- obecność w strukturze ciekłego stopu wysokotopliwych faz międzymetalicznych, powstających bezpośrednio z cieczy;
- zmianę charakterystyki procesu krzepnięcia stopu, np. w wyniku powstawania heterogenicznych zarodków krystalizacji, m. in. atomów domieszek i wakansów [84, 228, 229].

Obecność zanieczyszczeń i wysokotopliwych faz międzymetalicznych w ciekłym stopie powoduje obniżenie jego płynności i wzrost lepkości. Jednak biorąc pod uwagę wysoką czystość pierwiastków wykorzystanych do wytworzenia badanych stopów oraz realizację wytopów w atmosferze ochronnej pierwsza z wymienionych przyczyn pogorszenia lejności jest najmniej prawdopodobna. W przypadku stopów z dodatkiem manganu i cynku nie stwierdzono obecności wysokotopliwych faz międzymetalicznych powstających bezpośrednio z cieczy. Dlatego pogorszenie ich lejności w temperaturze 700°C wynika najprawdopodobniej ze zmiany charakterystyki procesu krzepnięcia. Przy stosunkowo niskim przechłodzeniu i większej ilości zarodków krystalizacji niż w stopie Mg-6Bi rzeczywisty proces krzepnięcia mógł zachodzić szybciej niż wynika to z przeprowadzonych symulacji. Przy wyższej temperaturze odlewania stopów Mg-6Bi, Mg-6Bi-0,5Mn oraz Mg-6Bi-0,5Zn podobne problemy nie występowały, a ich lejność była do siebie zbliżona. Niemniej jednak jest ona niższa w porównaniu z lejnością powszechnie stosowanych stopów magnezu do odlewania grawitacyjnego [118, 228, 230]. Najgorszą lejnością charakteryzował się stop Mg-6Bi-0,5Ca. Jego niska lejność wynika między innymi z obecności w jego strukturze wysokotopliwej fazy  $Mg_2Bi_2Ca$ , która powstaje bezpośrednio z cieczy w temperaturze około 640°C. Ponadto dodatek wapnia powoduje znaczny wzrost temperatury solidus. Skutkuje to zawężeniem zakresu temperaturowego, w którym stop znajduje się w stanie ciekłym. W konsekwencji czas od zalania formy do jego zakrzepnięcia ulega znacznemu skróceniu. Ponadto zmniejsza się przechłodzenie stopu, w wyniku czego uzyskuje on gruboziarnistą strukturę. Negatywny wpływ wapnia w ilości >0,3% na właściwości odlewnicze stopów magnezu potwierdzono także w literaturze [38].





Rys. 76. Wyniki prób leżności przeprowadzonych dla badanych stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w temperaturach 700°C i 750°C



Rys. 77. Leżność stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) odlewanych grawitacyjnie do form piaskowych

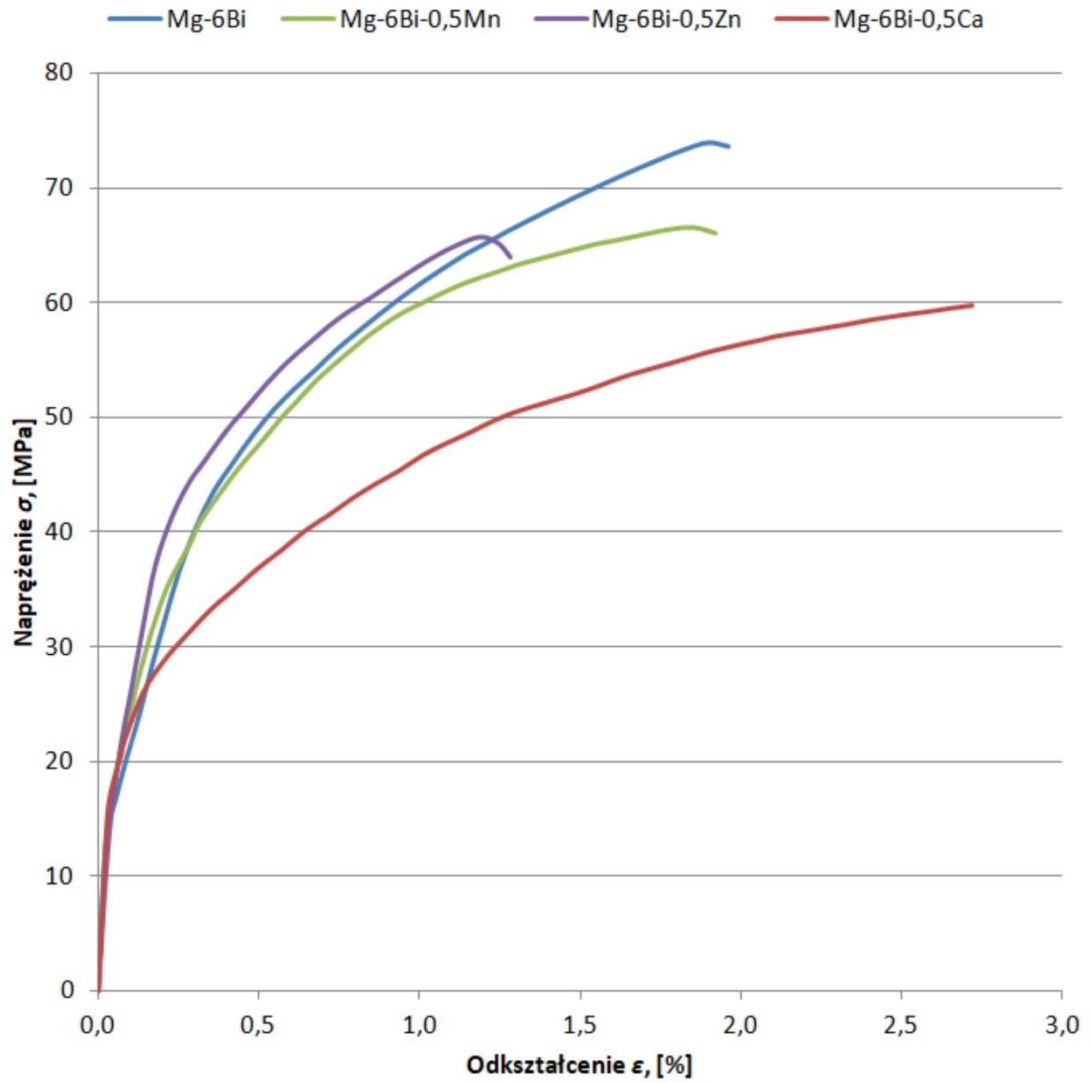
#### 6.3.4. Wpływ mikrostruktury i składu chemicznego na właściwości mechaniczne stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym

Niskie właściwości wytrzymałościowe badanych stopów w stanie lanym wynikają z obecności siatki masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  na granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Tab. 31, Rys. 78). Z uwagi na dużą kruchość stanowiły one miejsca inicjacji pęknięć materiału (Rys. 79). Propagacja pęknięć następowała po granicach

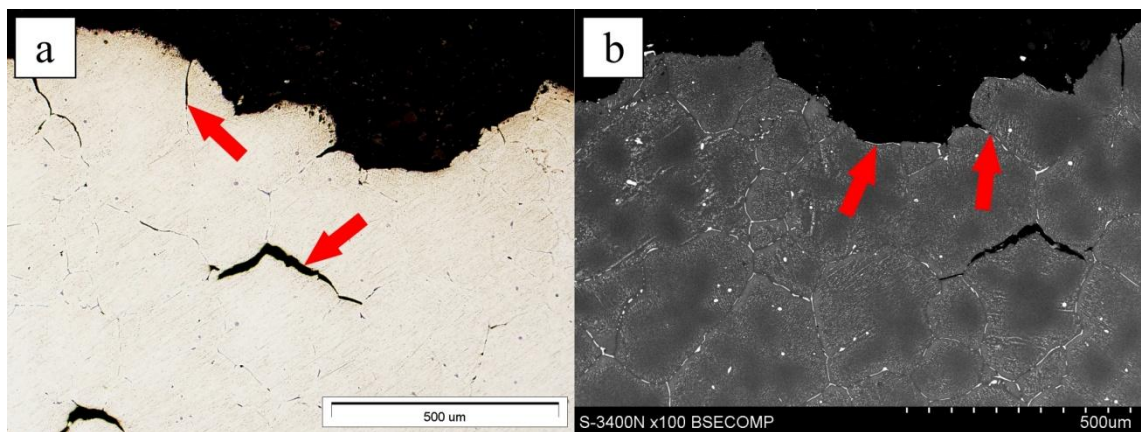
ziaren  $\alpha$ -Mg, o czym świadczy kruchy międzykrystaliczny charakter przełomów (Rys. 80a-f). Skłonność do pękania stopów Mg-Bi po granicach ziaren roztworu stałego potwierdzili także Guo i in. [198]. Jedyny wyjątek stanowił stop Mg-6Bi-0,5Ca, który charakteryzował się najniższą wytrzymałością na rozciąganie spośród badanych stopów. Przełom powstały po zerwaniu próbki miał charakter kruchy transkrystaliczny (Rys. 80g, h). Spadek wytrzymałości na rozciąganie i zmiana mechanizmu pękania stopu z dodatkiem wapnia są związane z wielkością ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Średnia średnica ziarna  $\alpha$ -Mg w stopie Mg-6Bi-0,5Ca była ponad dwukrotnie większa niż w pozostałych badanych stopach. Jednak z uwagi na fakt, że pękanie przebiegało nie tylko po kruchych wydzieleniach fazy  $Mg_3Bi_2$ , ale także poprzez dendryty  $\alpha$ -Mg, stop Mg-6Bi-0,5Ca charakteryzował się największą plastycznością w stanie lanym. Przeprowadzone badania wskazują na negatywny wpływ dodatków stopowych na wytrzymałość na rozciąganie badanych stopów. Pękanie stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) przebiega głównie po wydzieleniach fazy  $Mg_3Bi_2$ . Ich wytrzymałość zależy więc w dużej mierze od wytrzymałości tych wydzieleni. Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że wprowadzenie dodatków cynku, manganu lub wapnia do badanych stopów powoduje redukcję naprężeń sieci krystalicznej fazy  $Mg_3Bi_2$ , co przekłada się na obniżenie jej wytrzymałości. W konsekwencji spada także wytrzymałość stopu. We wszystkich badanych stopach w pobliżu powierzchni przełomu stwierdzono obecność wtórnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 81). Pod względem morfologii przypominają one wydzielenia powstające w stopach Mg-Bi po starzeniu lub wtórne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$ , obserwowane w stopie Mg-6Bi-0,5Ca w stanie lanym. Jednak w tym przypadku powstały one najprawdopodobniej w wyniku indukowanego odkształceniem plastycznym rozpadu przesyconego roztworu stałego w pobliżu granic ziaren  $\alpha$ -Mg. Podobne wydzielenia występują w przerabianych plastycznie stopach Mg-Bi, co potwierdza to przypuszczenie [206, 208].

Tab. 31. Właściwości wytrzymałościowe badanych stopów Mg-Bi, wyznaczone w statycznej próbie rozciągania

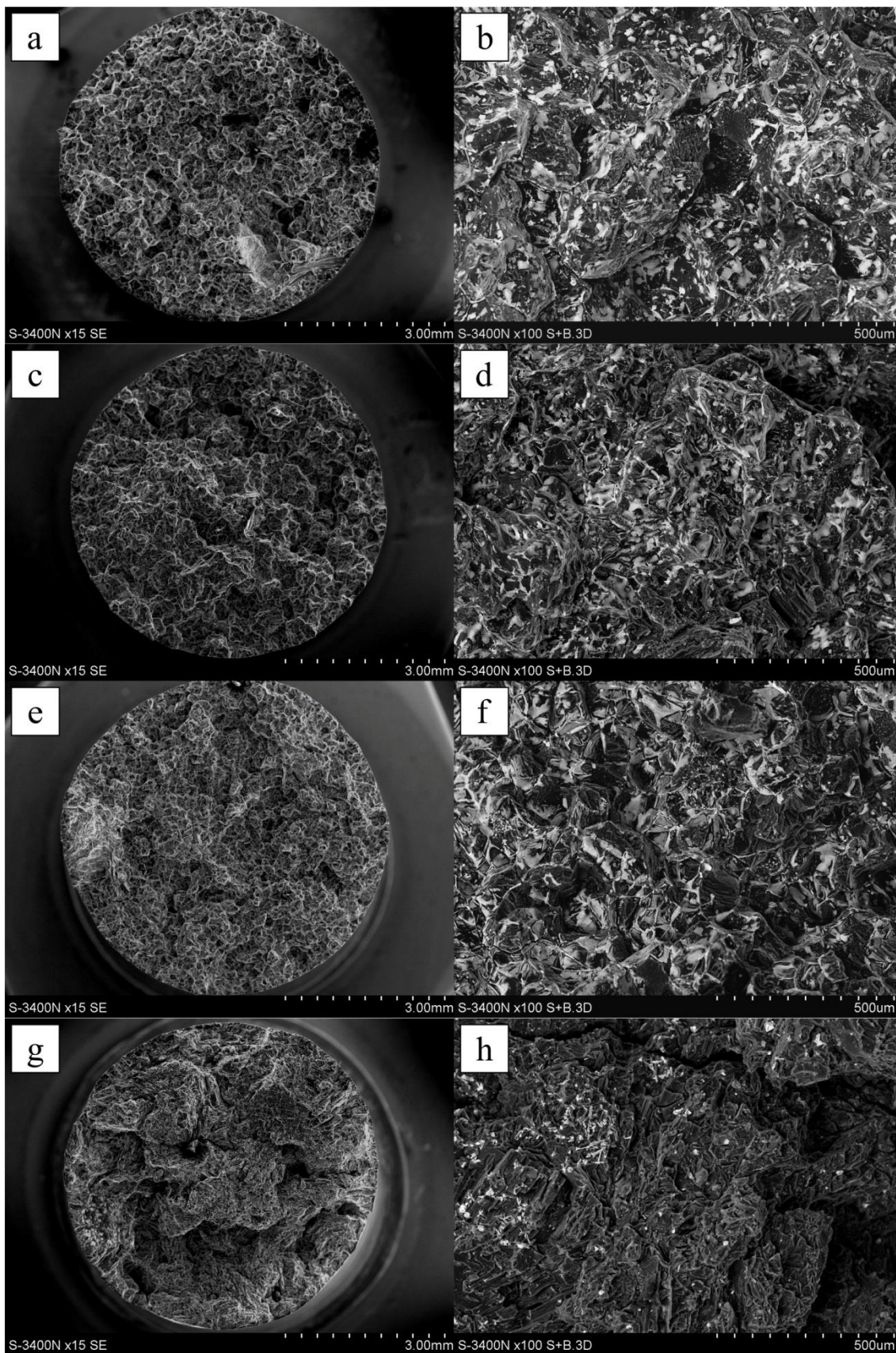
	Mg-6Bi	Mg-6Bi-0,5Ca	Mg-6Bi-0,5Mn	Mg-6Bi-0,5Zn
$R_m$ [MPa]	74	60	67	66
$R_{p0,2}$ [MPa]	58	40	56	55
A, [%]	2	3	1	1



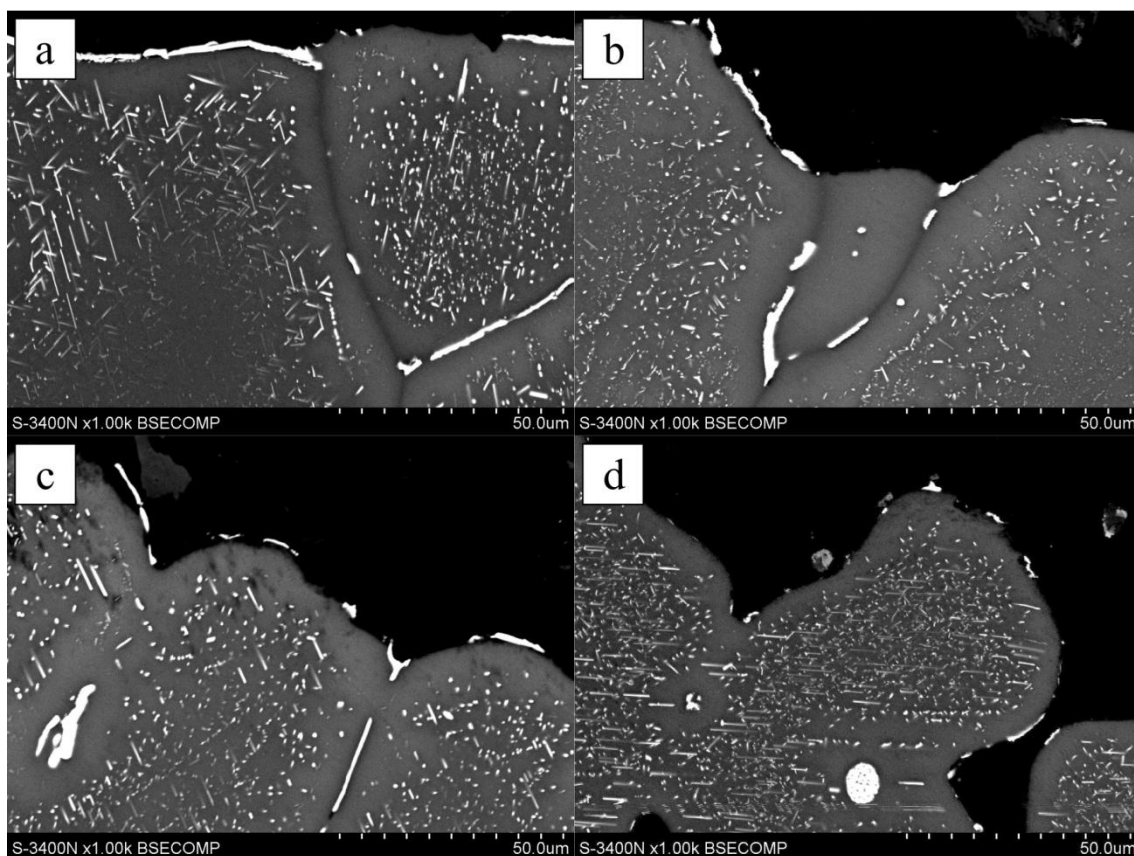
Rys. 78. Krzywe rozciągania badanych stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)



Rys. 79. Profil przelomu stopu Mg-6Bi z widocznymi miejscami inicjacji pęknięć na masywnych wydzieleniach fazy  $Mg_3Bi_2$ , występujących na granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (LM, pole jasne; SEM, BSE)



Rys. 80. Powierzchnia przełomów badanych stopów w stanie lanym: stop Mg-6Bi (a, b), stop Mg-6Bi-0,5Mn (c, d), stop Mg-6Bi-0,5Zn (e, f), stop Mg-6Bi-0,5Ca (g, h); SEM (SE, SE+BSE3D)



Rys. 81. Wtórne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu powierzchni przełomów stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanim: stop Mg-6Bi (a), stop Mg-6Bi-0,5Mn (b), stop Mg-6Bi-0,5Zn (c), stop Mg-6Bi-0,5Ca (d); SEM (BSE)

Analiza statystyczna wykazała, że różnice w twardości badanych stopów w stanie lanim nie są istotne statystycznie (Tab. 32). Świadczy to o znikomym wpływie dodatków stopowych na twardość stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanim. Mimo braku istotnych różnic stop Mg-6Bi-0,5Zn charakteryzował się nieznacznie wyższą twardością niż pozostałe stopy. Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że cynk może umacniać stopy Mg-Bi roztworowo. Obserwowany efekt umocnienia jest jednak niewielki.

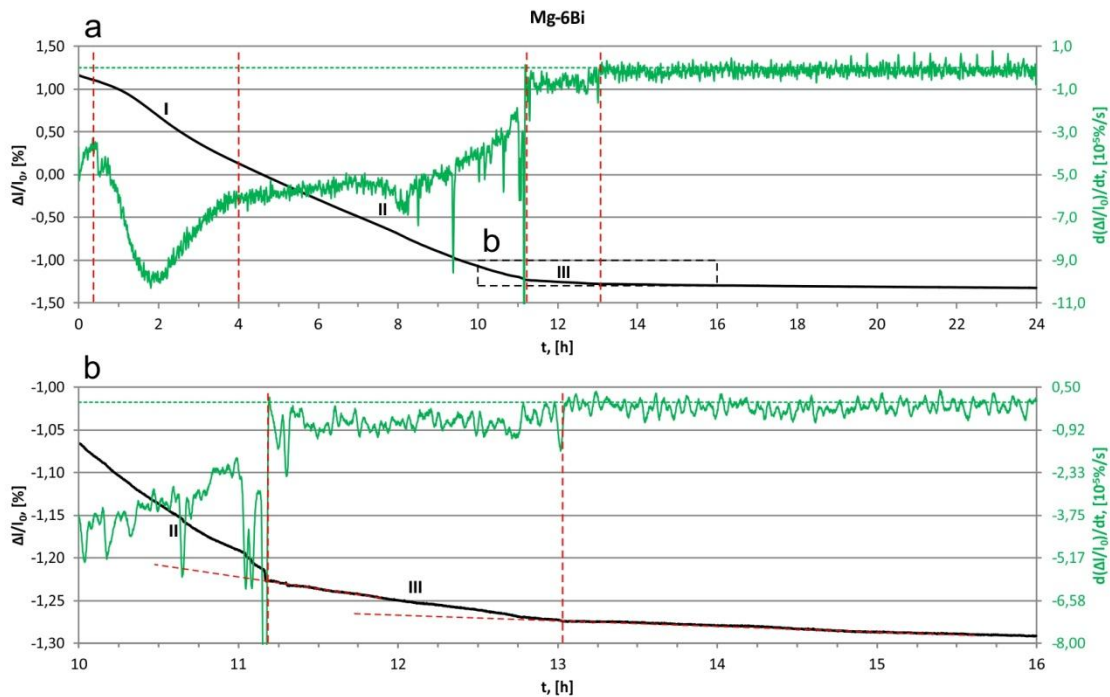
Tab. 32. Analiza statystyczna wyników pomiarów twardości badanych stopów Mg-Bi w stanie lanim

		Mg-6Bi	Mg-6Bi-0,5Mn	Mg-6Bi-0,5Zn	Mg-6Bi-0,5Ca
$N_{\text{pomiarów}}$		10	10	10	10
$HVI$		37	39	41	39
$\sigma$		4	4	3	6
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,976	0,974	0,942	0,945
	$p$ ( $H_0$ )	0,943 ( $H_0$ )	0,927 ( $H_0$ )	0,579 ( $H_0$ )	0,610 ( $H_0$ )
Test Levene'a	$F$	2,585			
	$p$ ( $H_0$ )	0,068 ( $H_0$ )			
ANOVA	$F$	1,341			
	$p$ ( $H_0$ )	0,276 ( $H_0$ )			

## 6.4. Charakterystyka zjawisk strukturalnych zachodzących podczas przesycania stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)

### 6.4.1. Zjawiska strukturalne zachodzące podczas przesycania stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)

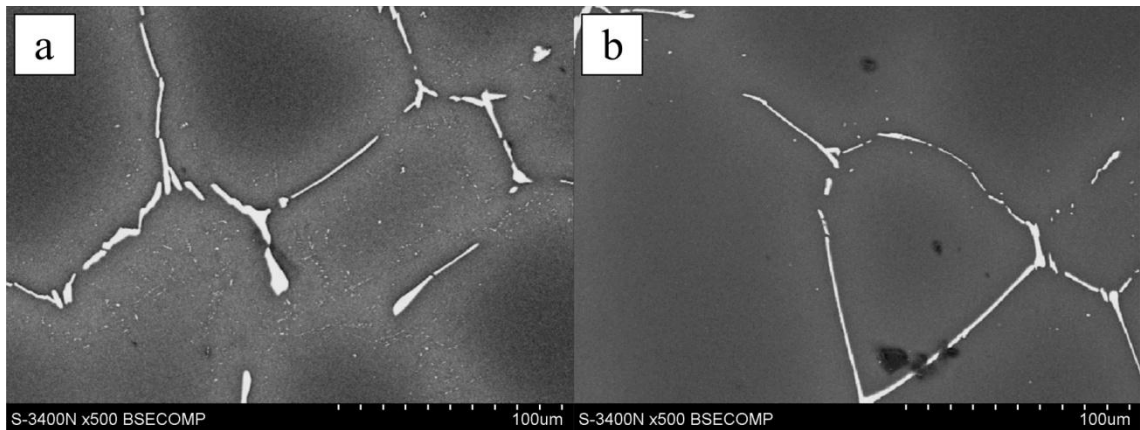
Początkowy fragment krzywej dylatometrycznej, zarejestrowanej podczas przesycania stopu Mg-6Bi w temperaturze 525°C oraz jej pierwszej pochodnej wskazują na spowalnianie zmian, zachodzących w strukturze (Rys. 82).



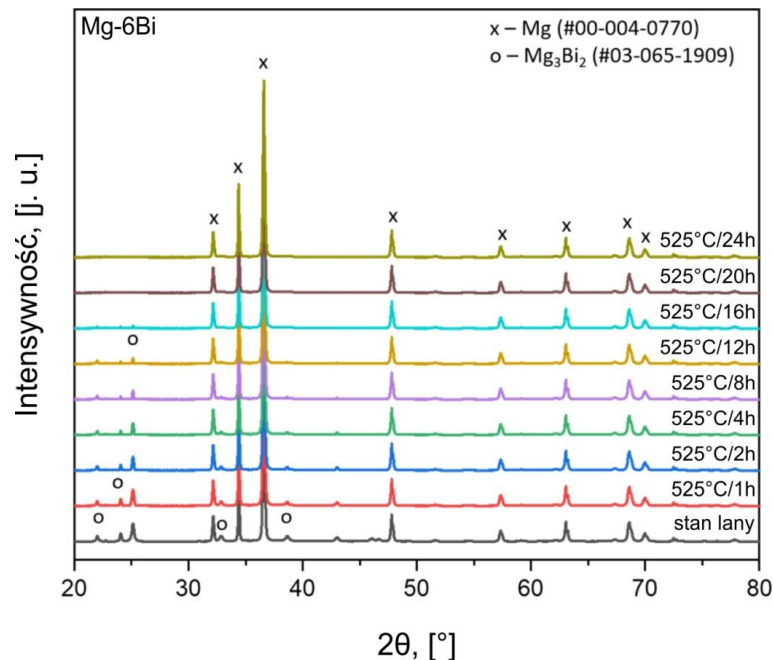
Rys. 82. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas przesycania stopu Mg-6Bi w temperaturze 525°C (a) oraz jej fragment z widocznym zakończeniem rozpuszczania fazy  $Mg_3Bi_2$  (b)

Obserwowany efekt może wynikać z zanikania zjawiska liniowej rozszerzalności temperaturowej po ustabilizowaniu temperatury próbki lub zakończenia przemian fazowych, związanych z wydzielaniem drobnych cząstek fazy  $Mg_3Bi_2$  z przesyconych bizmutem obszarów, występujących w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 83a). W początkowej fazie przesycania wspomniane wtórne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  ulegają koagulacji, a następnie sferoidyzacji i rozpuszczaniu w roztworze stałym. Etap ten oznaczono na krzywej dylatometrycznej jako I. Po 2h przesycania większość wtórnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  ulega rozpuszczeniu (Rys. 83b). Fragment II krzywej dylatometrycznej odpowiada fragmentacji i stopniowemu rozpuszczaniu masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 84, Rys. 85). Większość z nich zanikała po około 8h przesycania (Rys. 85d), natomiast badania dylatometryczne wykazały, że zasadnicze rozpuszczanie fazy  $Mg_3Bi_2$  w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg kończy się po około

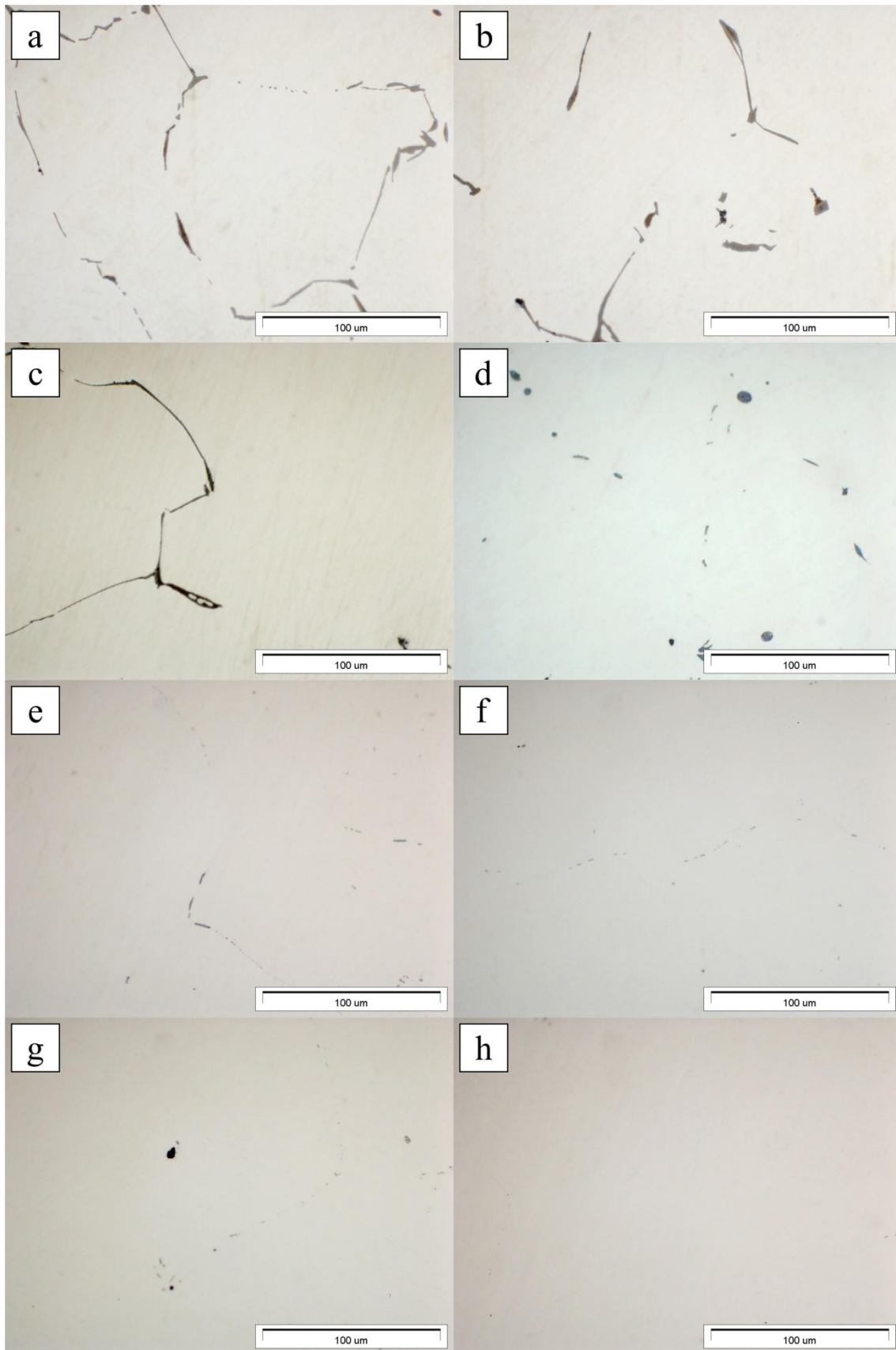
11h 15 min procesu. Mimo to w niektórych próbkach po 12÷20h przesycań nadal obserwowano nieliczne drobne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$ , tworzące łańcuszki na granicach ziaren roztworu stałego (Rys. 85e-g). Ich obecność wynika najprawdopodobniej z niejednorodności składu chemicznego stopu i lokalnego przekroczenia granicznej rozpuszczalności bizmutu w  $\alpha$ -Mg. Fragment III krzywej dylatometrycznej może wskazywać na ich stopniowe rozpuszczanie się, homogenizację składu chemicznego stopu lub relaksację naprężeń po zaniku ostatnich wydzielen fazy  $Mg_3Bi_2$ . Po zakończeniu tego etapu (około 13h) pierwsza pochodna krzywej dylatometrycznej osiągnęła wartość zbliżoną do 0, co oznacza, że w materiale nie zachodziły już żadne wykrywalne zmiany.



Rys. 83. Drobne wtórne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz ich koagulacja i rozpuszczanie na początkowym etapie przesycań, stop Mg-6Bi: 525°C/0h (a), 525°C/2h (b)



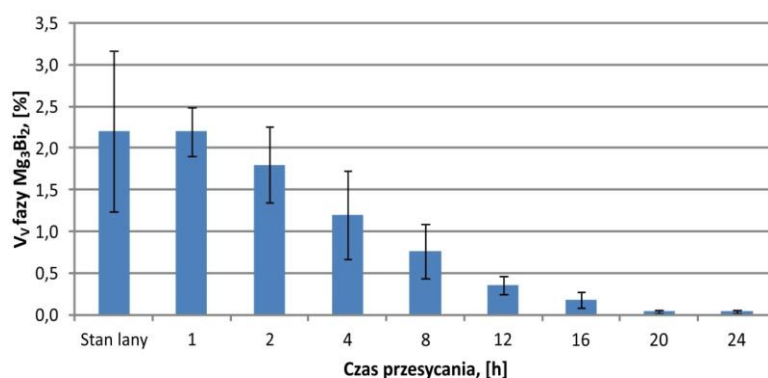
Rys. 84. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla próbek stopu Mg-6Bi po różnym czasie przesycań



Rys. 85. Etapy rozpuszczania masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi: 525°C/1h (a), 525°C/2h (b), 525°C/4h (c), 525°C/8h (d), 525°C/12h (e), 525°C/16h (f), 525°C/20h (g), 525°C/24h (h)



Analiza statystyczna wyników ilościowej oceny udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi po różnym czasie przesycania potwierdziła wyniki badań dylatometrycznych (Rys. 86, Tab. 33). Na podstawie testu *post-hoc* Tukeya stwierdzono, że zawartość fazy  $Mg_3Bi_2$  w próbkach po przesycaniu dłuższym niż 4h istotnie różni od jej zawartości w próbce w stanie lanym. Zgodnie z zarejestrowaną krzywą dylatometryczną etap ten odpowiada rozpuszczaniu masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Natomiast po czasie dłuższym niż 12h, po którym stwierdzono zakończenie rozpuszczania fazy  $Mg_3Bi_2$ , zmiany jej zawartości nie są istotne statystycznie.



Rys. 86. Wpływ czasu przesycania na udział objętościowy fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi

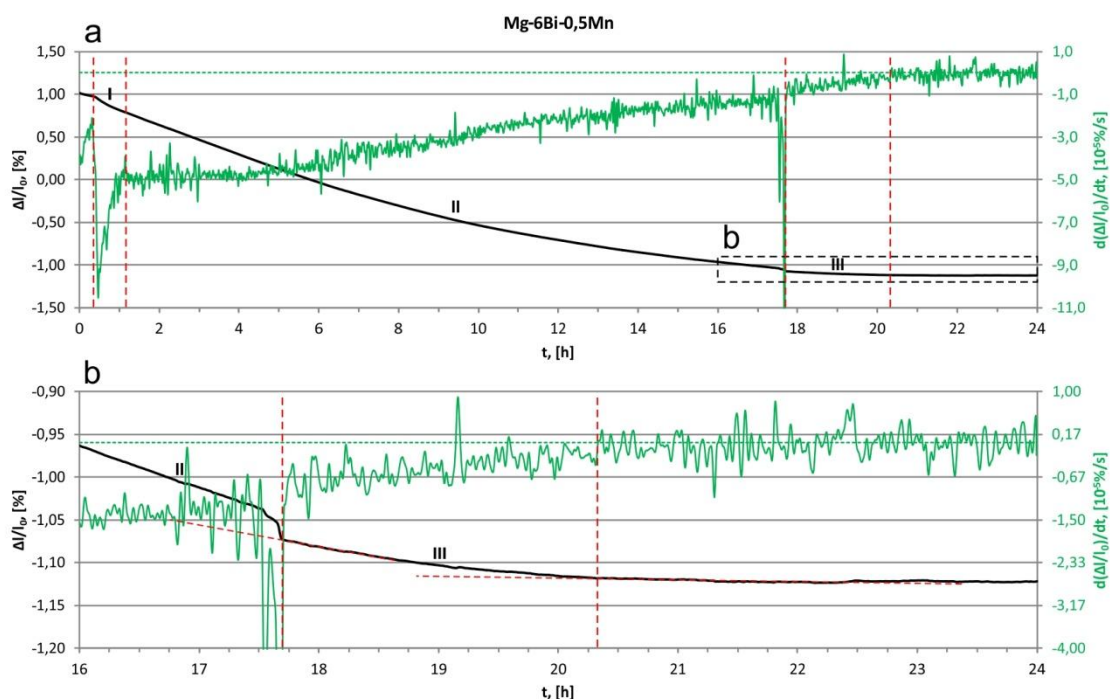
Tab. 33. Analiza statystyczna pomiarów udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi po różnym czasie przesycania (SL – stan lany)

	SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h	
$N_{obrazów}$	19	20	20	20	20	20	20	20	20	
$V_v$ , [%]	2,202	2,197	1,800	1,199	0,763	0,355	0,179	0,037	0,040	
$\sigma$ , [%]	0,961	0,294	0,458	0,527	0,321	0,103	0,097	0,015	0,021	
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,928	0,937	0,932	0,918	0,946	0,976	0,982	0,957	0,953
	$p$	0,158	0,207	0,171	0,090	0,312	0,867	0,954	0,487	0,416
Test Levene'a	$F$	30,750								
	$p$	0,000 ( $H_1$ )								
ANOVA	$F^*$	219,474								
	$p$	0,000 ( $H_1$ )								
Test <i>post-hoc</i> Tukeya**	<b>SL</b>	<b>SL</b>	<b>1h</b>	<b>2h</b>	<b>4h</b>	<b>8h</b>	<b>12h</b>	<b>16h</b>	<b>20h</b>	<b>24h</b>
	<b>1h</b>		1,000	0,075	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>2h</b>			1,000	0,068	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>4h</b>				1,000	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>8h</b>					1,000	0,054	0,922	0,978	0,981
	<b>12h</b>						1,000	0,922	0,283	0,297
	<b>16h</b>							1,000	1,000	
	<b>20h</b>								1,000	
	<b>24h</b>									1,000

\*Ze względu na brak równości wariancji statystykę F w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welcha.

\*\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.

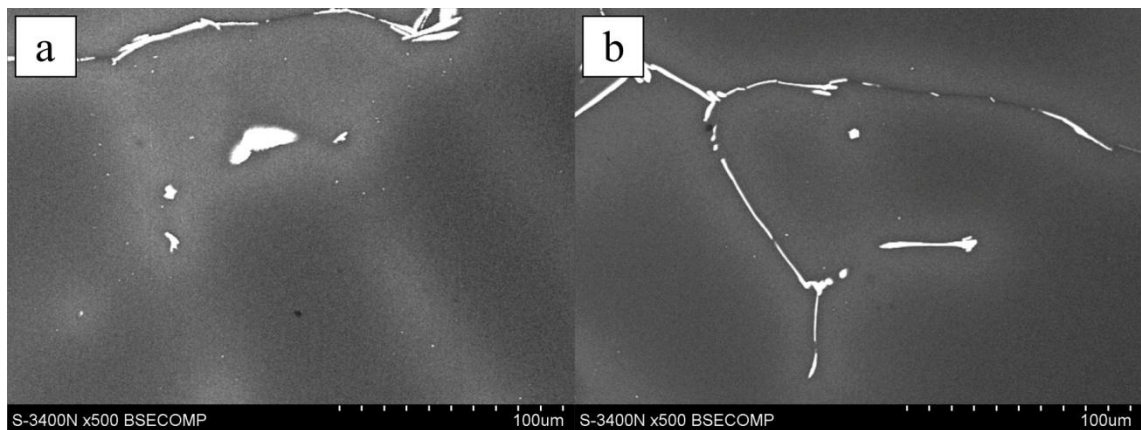
Początek krzywej dylatometrycznej, zarejestrowanej podczas przesycania stopu Mg-6Bi-0,5Mn oraz jej pierwszej pochodnej również wskazuje na spowalnianie zmian, zachodzących w strukturze (Rys. 87). Podobnie jak w przypadku stopu Mg-6Bi obserwowany efekt, wynikający ze stabilizacji temperatury próbki lub zakończenia wydzielania drobnych cząstek fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg, zanikał po około 20÷30 min. wytrzymania w temperaturze 525°C.



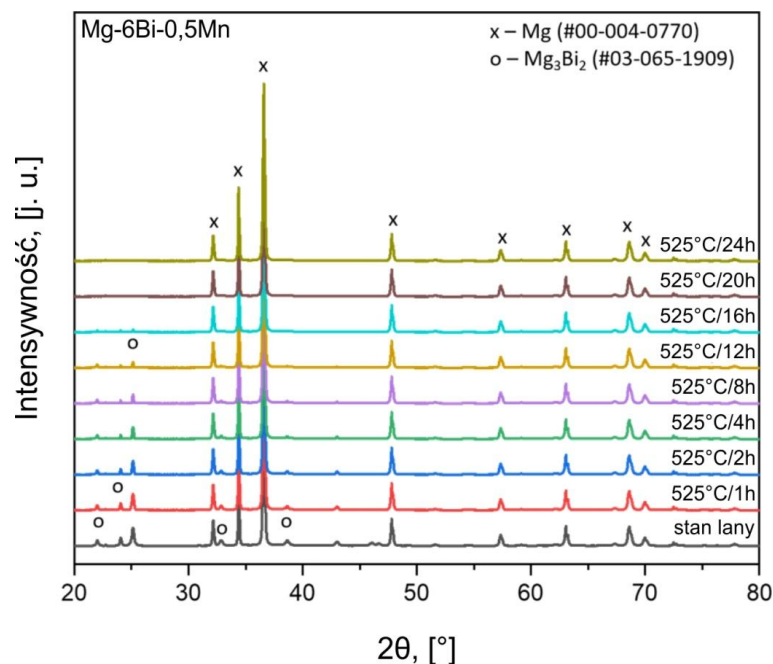
Rys. 87. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas przesycania stopu Mg-6Bi-0,5Mn w temperaturze 525°C (a) oraz jej fragment z widocznym zakończeniem rozpuszczania fazy  $Mg_3Bi_2$  (b)

Fragment I krzywej dylatometrycznej, związany z rozpuszczaniem drobnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Mn był krótszy niż w stopie Mg-6Bi i zakończył się po około 1h. Ponadto w strukturze stopu Mg-6Bi-0,5Mn zaobserwowano znacznie mniejszą ilość drobnych wtórnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg, niż w poddanej takiej samej obróbce cieplnej próbce stopu Mg-6Bi (Rys. 88a). Po 2h przesycania większość z nich zanikała (Rys. 88b). Badania stopu Mg-6Bi-0,5Mn w stanie lanym wykazały, że dodatek manganu powoduje rozdrobnienie wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Drobne wydzielenia, powstające w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg mogą się zatem charakteryzować większą dyspersją, niż w stopie Mg-6Bi, a tym samym rozpuszczać się szybciej po osiągnięciu przez próbkę temperatury 525°C. Wydłużenie fragmentu II krzywej dylatometrycznej, odpowiadającego rozpuszczaniu masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  wskazuje na korzystny wpływ manganu na stabilność termodynamiczną fazy  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 89, Rys. 90). Po 8h przesycania zaobserwowano

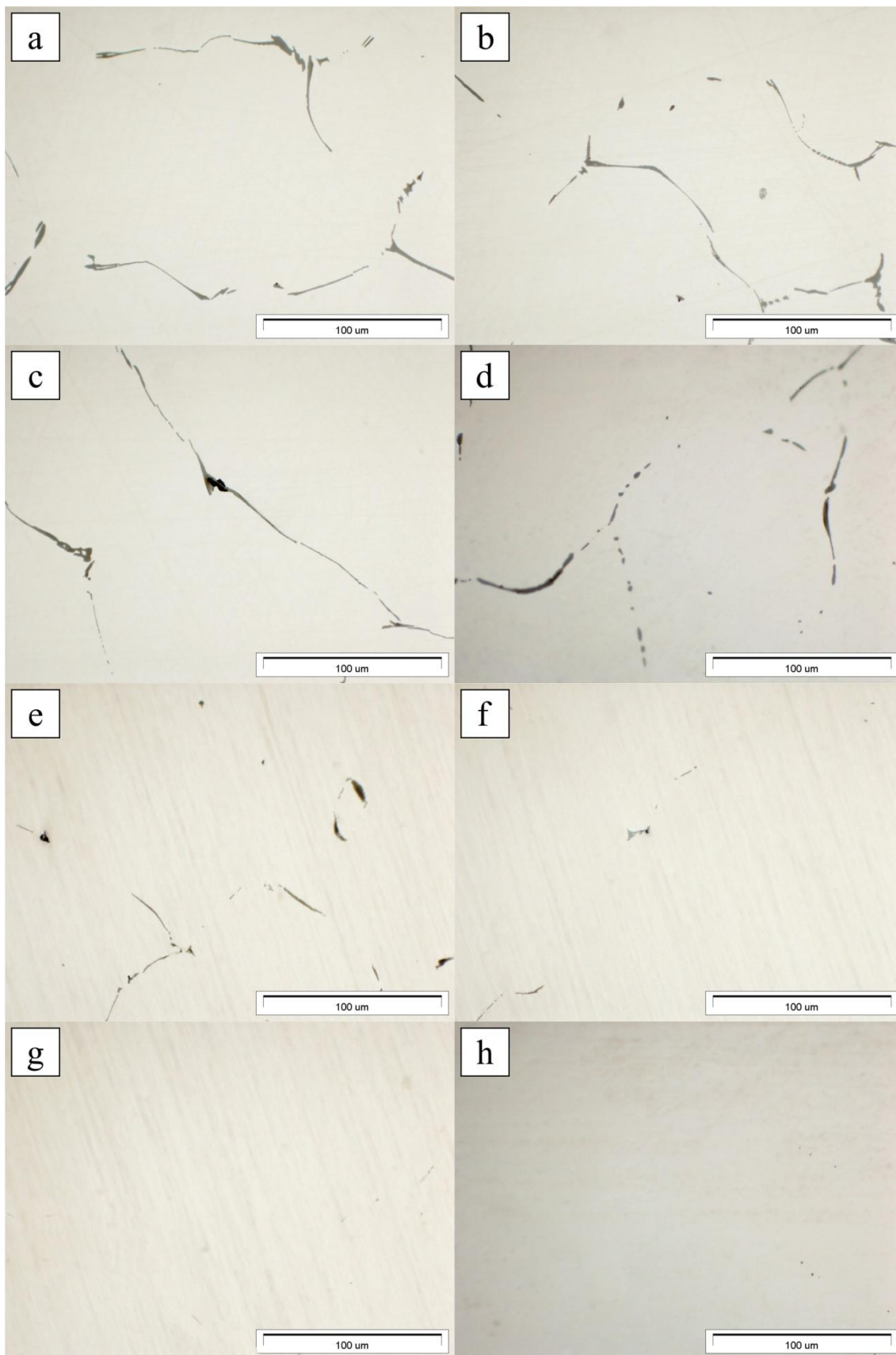
wyraźną fragmentację wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ , tworzących eutektykę z roztworem stałym  $\alpha$ -Mg (Rys. 90d), natomiast większość z nich zanikała dopiero po 16h obróbki cieplnej (Rys. 90f). Badania dylatometryczne wykazały, że zasadnicze rozpuszczanie fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Mn kończy się po około 17h 45 min przesycania. W niektórych próbkach po 20h przesycania obserwowano nieliczne drobne wydzielienia fazy  $Mg_3Bi_2$  na granicach ziaren roztworu stałego (Rys. 90g). Przebieg krzywej dylatometrycznej, podobnie jak w przypadku stopu Mg-6Bi wskazuje na ich stopniowe rozpuszczanie się, homogenizację składu chemicznego stopu lub relaksację naprężeń (fragment III). Po około 20h 15 min. w materiale nie zachodziły już żadne wykrywalne zmiany.



Rys. 88. Drobne wtórne wydzielienia fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz ich koagulacja i rozpuszczanie na początkowym etapie przesycania, stop Mg-6Bi-0,5Mn: 525°C/0h (a), 525°C/2h (b)

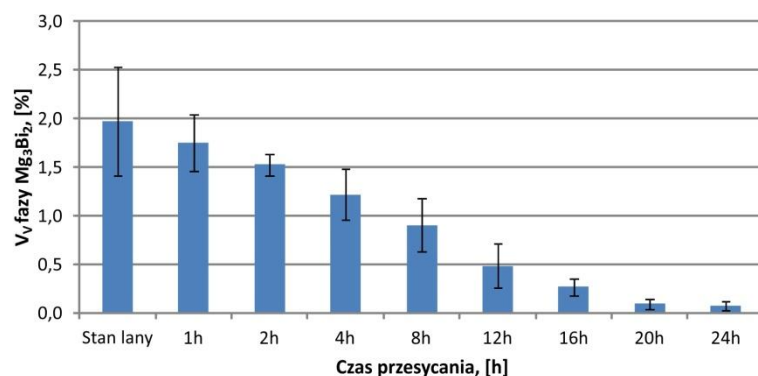


Rys. 89. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla próbek stopu Mg-6Bi-0,5Mn po różnym czasie przesycania



Rys. 90. Etapy rozpuszczania masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Mn: 525°C/1h (a), 525°C/2h (b), 525°C/4h (c), 525°C/8h (d), 525°C/12h (e), 525°C/16h (f), 525°C/20h (g), 525°C/24h (h)

Wyniki ilościowej analizy udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Mn po różnym czasie przesycań są zgodne z wynikami badań dylatometrycznych i rentgenowskiej analizy fazowej (Rys. 91, Tab. 34). Test *post-hoc* Tukeya wykazał, że różnice w zawartości fazy  $Mg_3Bi_2$  są istotne statystycznie już po około 2÷4h przesycań. Ponieważ dodatek Mn powoduje rozdrobnienie eutektyki  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$ , możliwe jest wcześniejsze rozpuszczanie się najdrobniejszych wchodzących w jej skład wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  niż w przypadku stopu Mg-6Bi. Po czasie dłuższym niż 12h istotność statystyczna zmian zawartości fazy  $Mg_3Bi_2$  maleje, natomiast powyżej 20h nie zachodzą już praktycznie żadne istotne zmiany jej zawartości.



Rys. 91. Wpływ czasu przesycań na udział objętościowy fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Mn

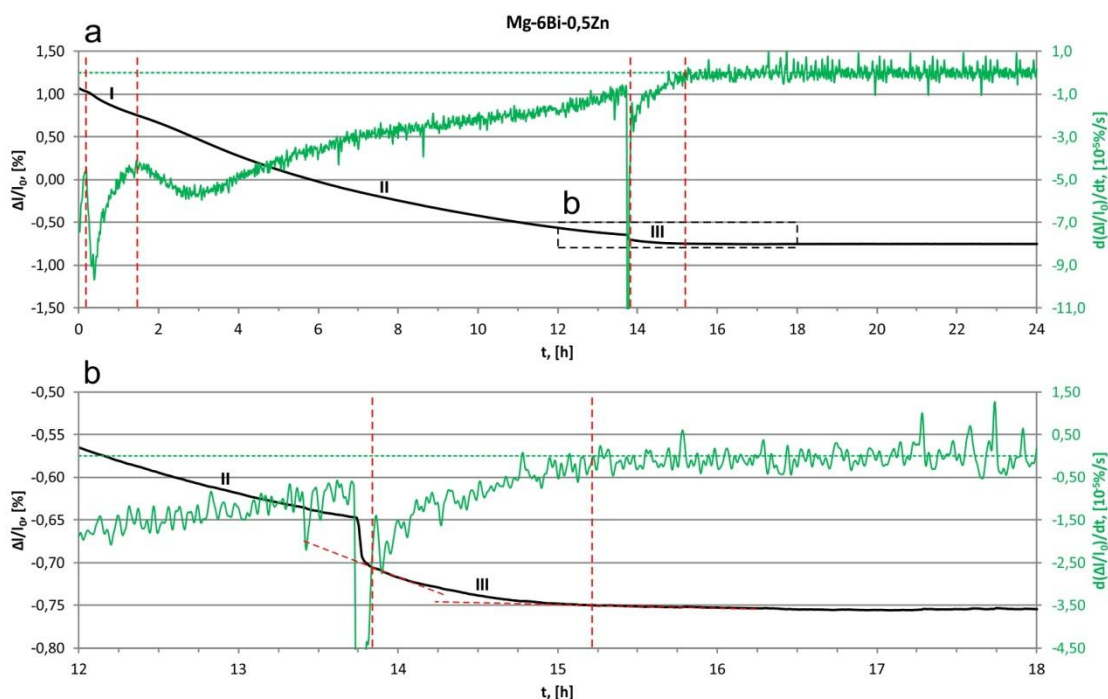
Tab. 34. Analiza statystyczna pomiarów udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Mn po różnym czasie przesycań (SL – stan lany)

	SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h	
$N_{obrazów}$	19	20	20	20	20	20	20	20	20	
$V_v$ , [%]	1,975	1,747	1,524	1,217	0,903	0,485	0,265	0,090	0,071	
$\sigma$ , [%]	0,558	0,291	0,112	0,260	0,273	0,226	0,088	0,051	0,042	
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,916	0,961	0,956	0,976	0,931	0,953	0,979	0,929	0,953
	$p$	0,094	0,565	0,470	0,877	0,159	0,411	0,926	0,144	0,422
		( $H_0$ )	( $H_0$ )	( $H_0$ )	( $H_0$ )	( $H_0$ )	( $H_0$ )	( $H_0$ )	( $H_0$ )	( $H_0$ )
Test Levene'a	$F$	21,388								
	$p$	0,000								
		(H <sub>1</sub> )								
ANOVA	$F^*$	499,924								
	$p$	0,000								
		(H <sub>1</sub> )								
Test <i>post-hoc</i> Tukeya**	$SL$		0,139	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	$1h$	0,139		0,139	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	$2h$	0,000	0,139		0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	$4h$	0,000	0,000	0,005		0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
	$8h$	0,000	0,000	0,000	0,004		0,000	0,000	0,000	0,000
	$12h$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,149	0,000	0,000
	$16h$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,149		0,451	0,300
	$20h$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,451		1,000
	$24h$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,300	1,000	

\*Ze względu na brak równości wariancji statystykę  $F$  w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welcha.

\*\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.

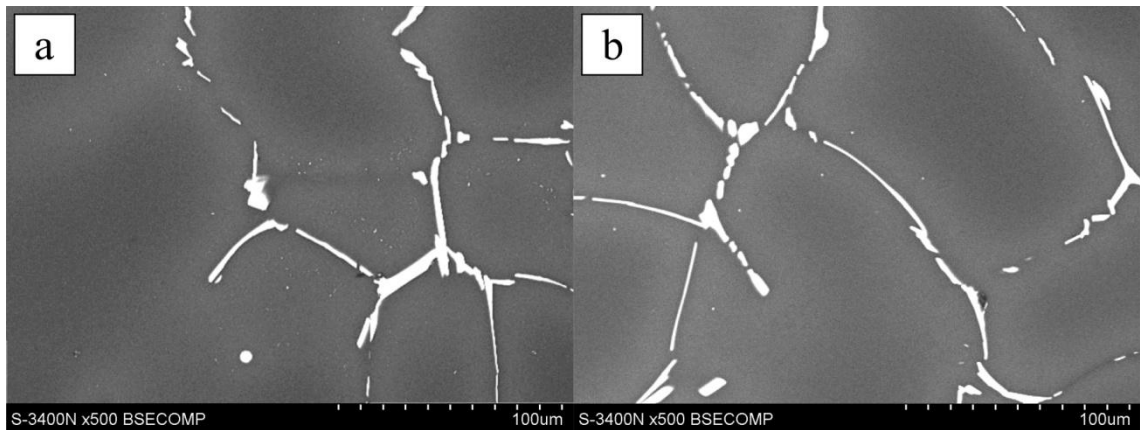
W stopie Mg-6Bi-0,5Zn efekt, wynikający ze stabilizacji temperatury próbki lub zakończenia wydzielania drobnych cząstek fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg zanikał nieznacznie szybciej niż w przypadku pozostałych badanych stopów (Rys. 92). Może to wskazywać na wcześniejsze rozpoczęcie procesów wydzieleniowych oraz niższą stabilność termodynamiczną fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie zawierającym dodatek cynku.



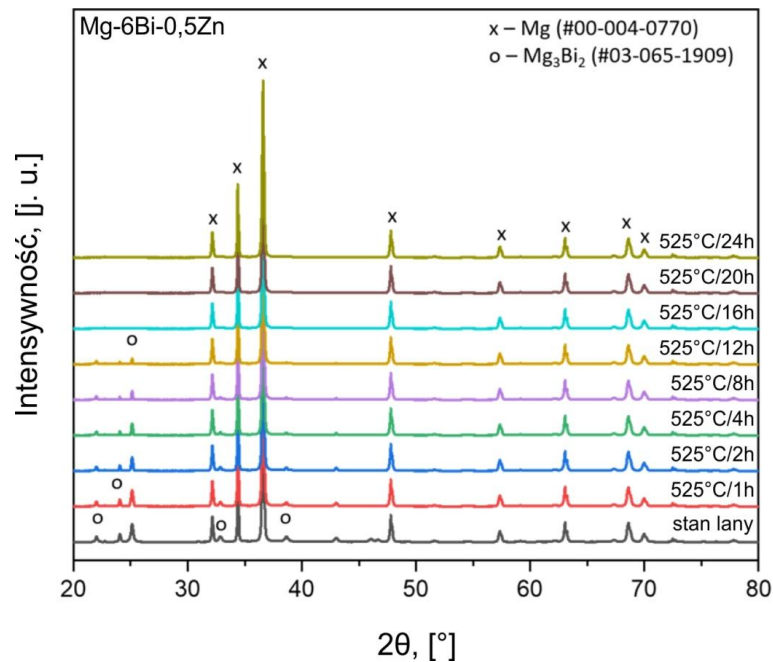
Rys. 92. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas przesycania stopu Mg-6Bi-0,5Zn w temperaturze 525°C (a) oraz jej fragment z widocznym zakończeniem rozpuszczania fazy  $Mg_3Bi_2$  (b)

Ilość drobnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w stopie Mg-6Bi-0,5Zn była podobna, jak w stopie Mg-6Bi-0,5Mn (Rys. 93). Jednak już na etapie ich rozpuszczania (fragment I krzywej dylatometrycznej) obserwowano fragmentację masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ , tworzących eutektykę  $\alpha$ -Mg+  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 95b). Nakładanie się efektów dylatometrycznych, związanych z rozpuszczaniem drobnych oraz fragmentacją masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  uzasadnia intensyfikację pierwszego etapu przesycania w stosunku do stopu Mg-6Bi. Bezpośrednio po jego zakończeniu następuje kolejny wzrost intensywności zachodzących przemian, wynikający z rozpuszczania masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  (fragment II krzywej dylatometrycznej, Rys. 95). Wskazuje on również na niższą stabilność termodynamiczną fazy  $Mg_3Bi_2$  niż w stopie, zawierającym dodatek manganu. Większość masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Zn ulegała rozpuszczeniu w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg już po 8h przesycania (Rys. 95d), a po 12h obserwowano jedynie nieliczne

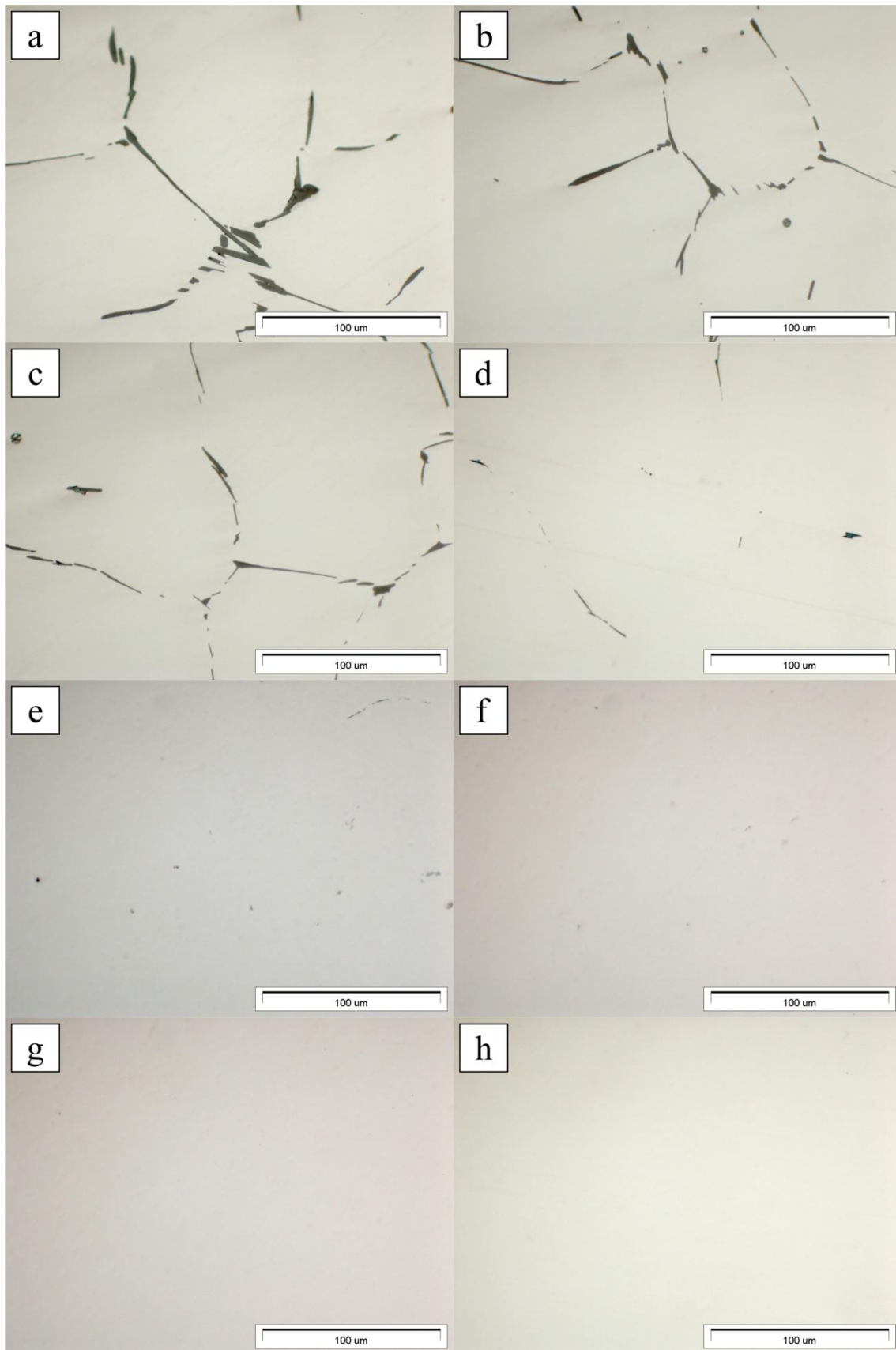
drobne wydzielения fazy  $Mg_3Bi_2$  na granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 95e). Rentgenowska analiza fazowa i badania mikrostruktury wykazały brak obecności fazy  $Mg_3Bi_2$  strukturze stopu Mg-6Bi-0,5Zn po 16h obróbki cieplnej (Rys. 94, Rys. 95f). Natomiast analiza krzywej dylatometrycznej wskazuje, że proces rozpuszczania fazy  $Mg_3Bi_2$  kończy się po około 14h. Po tym czasie, podobnie jak w przypadku pozostałych badanych stopów następowała stabilizacja krzywej, wynikająca z zakończenia przesycania po rozpuszczeniu ostatnich wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ , relaksacji naprężeń po ich zaniku i homogenizacji składu chemicznego stopu (fragment III). Po około 15h 15 min. w materiale nie rejestrowano już żadnych wykrywalnych zmian.



Rys. 93. Drobnе wtórne wydzielения fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz ich koagulacja i rozpuszczanie na początkowym etapie przesycania, stop Mg-6Bi-0,5Zn: 525°C/0h (a), 525°C/2h (b)



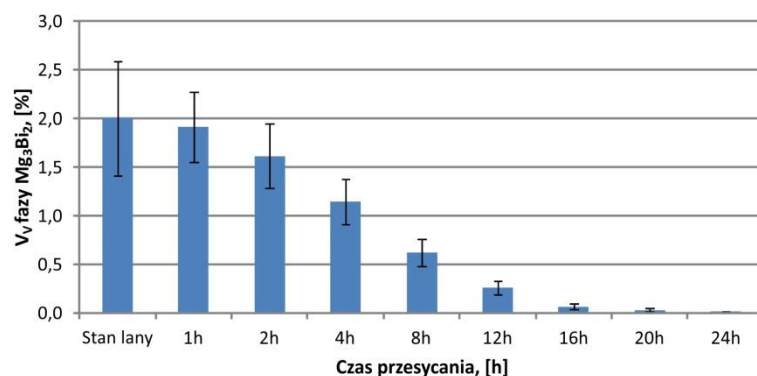
Rys. 94. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla próbek stopu Mg-6Bi-0,5Zn po różnym czasie przesycania



Rys. 95. Etapy rozpuszczania masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Zn: 525°C/1h (a), 525°C/2h (b), 525°C/4h (c), 525°C/8h (d), 525°C/12h (e), 525°C/16h (f), 525°C/20h (g), 525°C/24h (h)



Ilościowa analiza struktury stopu Mg-6Bi-0,5Zn oraz analiza statystyczna jej wyników wykazały, że istotne statystycznie różnice zawartości fazy  $Mg_3Bi_2$  występują już po 2h przesycania. Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia, dotyczące nakładania się procesów rozpuszczania drobnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz fragmentacji masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  tworzących eutektykę (Rys. 96, Tab. 34). Po czasie dłuższym niż 12h zmiany udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  nie były istotne statystycznie, a po 16h test *post-hoc* Tukeya wykazał brak zmian jej zawartości.



Rys. 96. Wpływ czasu przesycania na udział objętościowy fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Zn

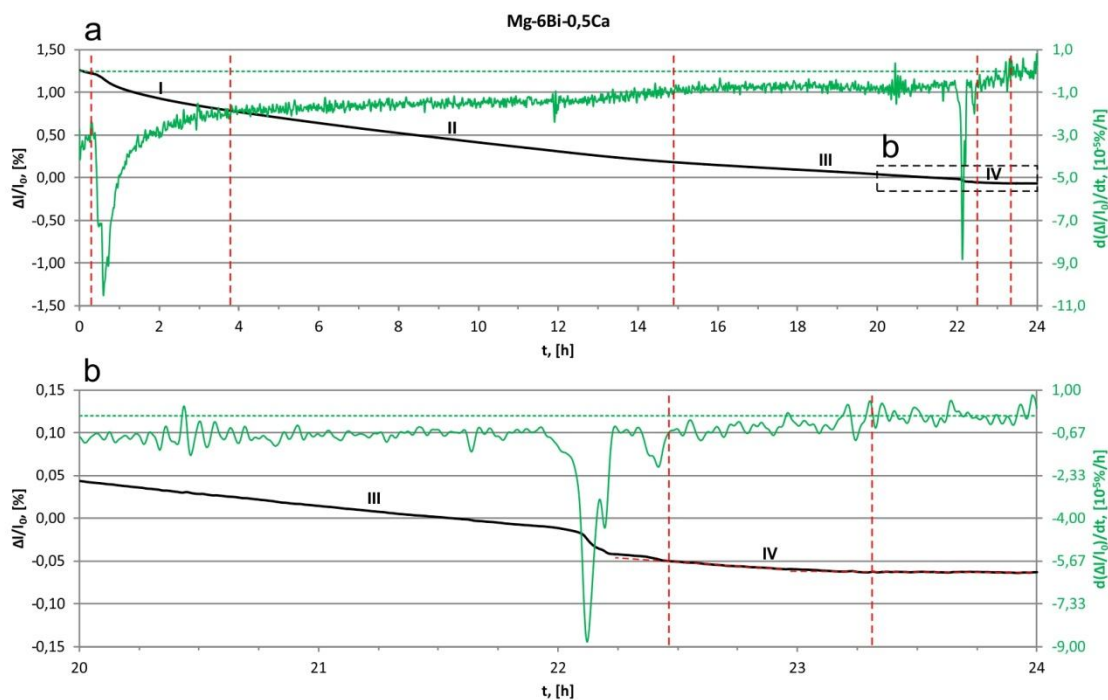
Tab. 35. Analiza statystyczna pomiarów udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Zn po różnym czasie przesycania (SL – stan lany)

	SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h	
$N_{obrazów}$	19	20	20	20	20	20	20	20	20	
$V_v$ , [%]	2,002	1,910	1,611	1,142	0,617	0,257	0,063	0,030	0,009	
$\sigma$ , [%]	0,588	0,362	0,331	0,234	0,138	0,071	0,030	0,018	0,004	
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,964	0,919	0,922	0,933	0,970	0,966	0,975	0,937	0,951
	$p$ ( $H_0$ )	0,657	0,096	0,108	0,175	0,760	0,680	0,848	0,212	0,389
Test Levene'a	$F$	19,488								
	$p$ ( $H_1$ )	0,000								
ANOVA	$F^*$	280,672								
	$p$ ( $H_1$ )	0,000								
Test <i>post-hoc</i> Tukeya**	<b>SL</b>		0,980	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>1h</b>	0,980		0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>2h</b>	0,000	0,014		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>4h</b>	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>8h</b>	0,000	0,000	0,000	0,000		0,001	0,000	0,000	0,000
	<b>12h</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001		0,356	0,163	0,086
	<b>16h</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,356		1,000	0,999
	<b>20h</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,163	1,000		1,000
	<b>24h</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,086	0,999	1,000	

\*Ze względu na brak równości wariancji statystykę F w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welch.

\*\*Koloriem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.

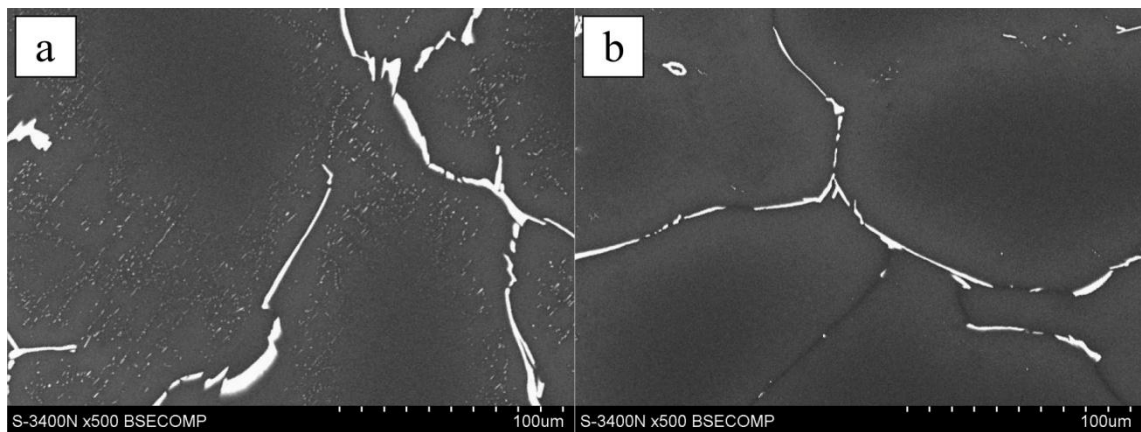
W stopie Mg-6Bi-0,5Ca efekt, wynikający ze stabilizacji temperatury próbki lub zakończenia wydzielania drobnych cząstek fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg zanikał po podobnym czasie, jak w przypadku stopów Mg-6Bi oraz Mg-6Bi-0,5Mn (Rys. 97).



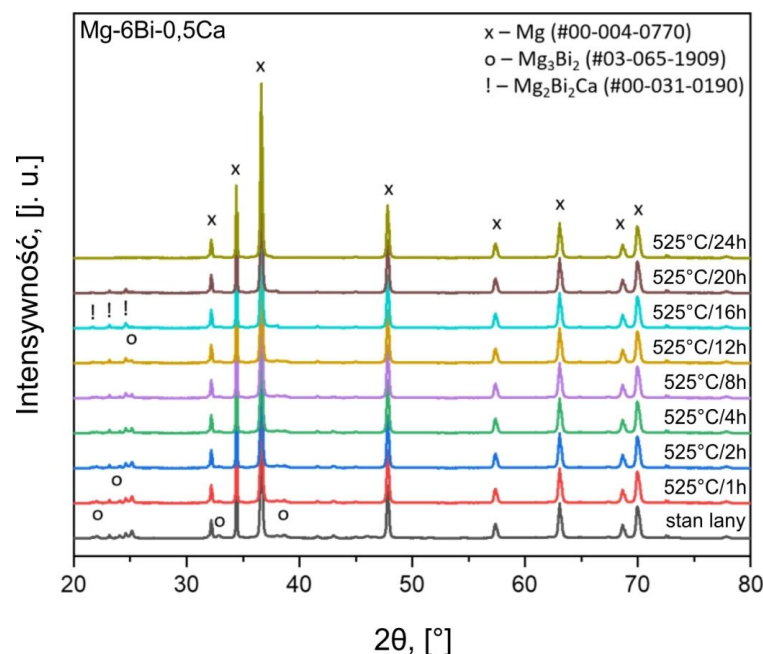
Rys. 97. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas przesycania stopu Mg-6Bi-0,5Ca w temperaturze 525°C (a) oraz jej fragment z widocznym zakończeniem rozpuszczania fazy  $Mg_3Bi_2$  (b)

Początkowy etap przesycania stopu Mg-6Bi-0,5Ca różnił się jednak od pozostałych badanych stopów. Przebieg krzywej dylatometrycznej oraz jej pierwszej pochodnej wskazuje na znaczny wzrost szybkości zachodzących zmian struktury bezpośrednio po stabilizacji temperatury (fragment I). Jest on związany z rozpuszczaniem drobnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ , występujących w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 98). Ich ilość w stopie Mg-6Bi-0,5Ca była znacznie większa niż w pozostałych stopach. Pozawala to wnioskować, że procesy wydzieleniowe w pobliżu granic ziaren nadal postępują podczas jego nagrzewania do temperatury przesycania, mimo że drobne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  licznie występowały w jego strukturze już w stanie lanym. Po około 4h przesycania kinetyka zachodzących zmian strukturalnych spada i rozpoczyna się rozpuszczanie masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 100). Zachodzi ono jednak znacznie mniej intensywnie niż w przypadku innych badanych stopów (fragment II krzywej dylatometrycznej). Rentgenowska analiza fazowa wykazała zanik fazy  $Mg_3Bi_2$  po 12÷16h przesycania (Rys. 99), co pokrywa się z przebiegiem na krzywej dylatometrycznej widocznym po około 15h obróbki cieplnej. Mimo to po 16h przesycania stopu Mg-6Bi-0,5Ca na granicach ziaren  $\alpha$ -Mg nadal obserwowano wydzielenia faz

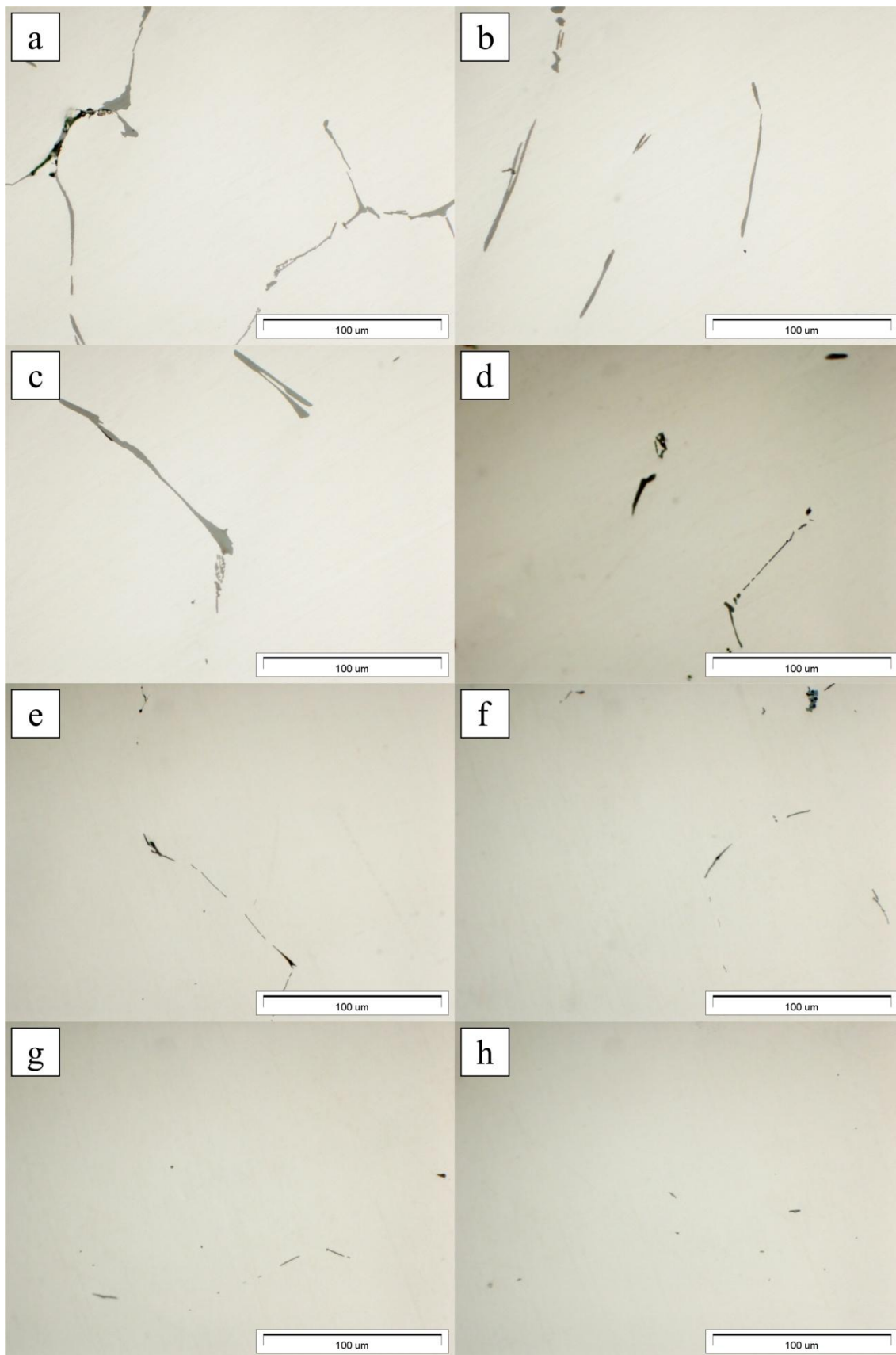
międzymetalicznych o morfologii zbliżonej do wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w pozostałych stopach (Rys. 100f). Badania stopu Mg-6Bi-0,5Ca w stanie lanym wykazały, że wapń rozpuszcza się w fazie  $Mg_3Bi_2$ , co pozwala wnioskować, że pierwiastek ten może stabilizować fazę  $Mg_3Bi_2$  w podwyższonej temperaturze. Po 20h i 24h obróbki cieplnej w strukturze stopu występowały niewielkie wydzielenia fazy  $Mg_2Bi_2Ca$  o wydłużonym, soczewkowatym kształcie (Rys. 100g, h). Na tej podstawie wysunięto przypuszczenie, że w miarę rozpuszczania fazy  $Mg_3Bi_2$  i wzrostu stężenia wapnia w jej wydzieleniach, pod koniec przesycania z dużym prawdopodobieństwem dochodzi do jej stopniowego przekształcania w fazę  $Mg_2Bi_2Ca$ . Badania dylatometryczne i rentgenowska analiza fazowa wykazały zanik drobnych wydzieleni fazy  $Mg_2Bi_2Ca$  po około 24h przesycania w temperaturze 525°C. Rozbieżności wyników w stosunku do badań metalograficznych wynikają najprawdopodobniej z niejednorodności składu chemicznego stopu.



Rys. 98. Drobne wtórne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz ich koagulacja i rozpuszczanie na początkowym etapie przesycania, stop Mg-6Bi-0,5Ca: 525°C/0h (a), 525°C/2h (b)

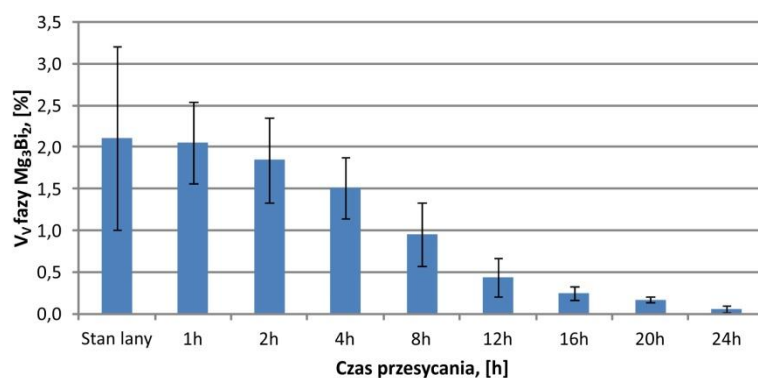


Rys. 99. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla próbek stopu Mg-6Bi-0,5Ca po różnym czasie przesycania



Rys. 100. Etapy rozpuszczania masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Ca: 525°C/1h (a), 525°C/2h (b), 525°C/4h (c), 525°C/8h (d), 525°C/12h (e), 525°C/16h (f), 525°C/20h (g), 525°C/24h (h)

Wyniki ilościowej analizy mikrostruktury stopu Mg-6Bi-0,5Ca pokrywają się z wynikami badań dylatometrycznych i metalograficznych (Rys. 96, Tab. 34). Analiza statystyczna wykazała, że największe zmiany zawartości fazy  $Mg_3Bi_2$  występują w zakresie 4÷12h przesykania, co odpowiada rozpuszczaniu jej masywnych wydzielen, tworzących eutektykę  $\alpha\text{-Mg}+Mg_3Bi_2$ . Natomiast dalsze wydłużanie czasu tego etapu obróbki cieplnej nie powoduje już istotnych statystycznie zmian udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  i jest uzasadnione tylko w przypadku konieczności rozpuszczenia również wydzielen fazy  $Mg_2Bi_2Ca$ .



Rys. 101. Wpływ czasu przesykania na udział objętościowy fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Ca

Tab. 36. Analiza statystyczna pomiarów udziału objętościowego fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Ca po różnym czasie przesykania (SL – stan lany)

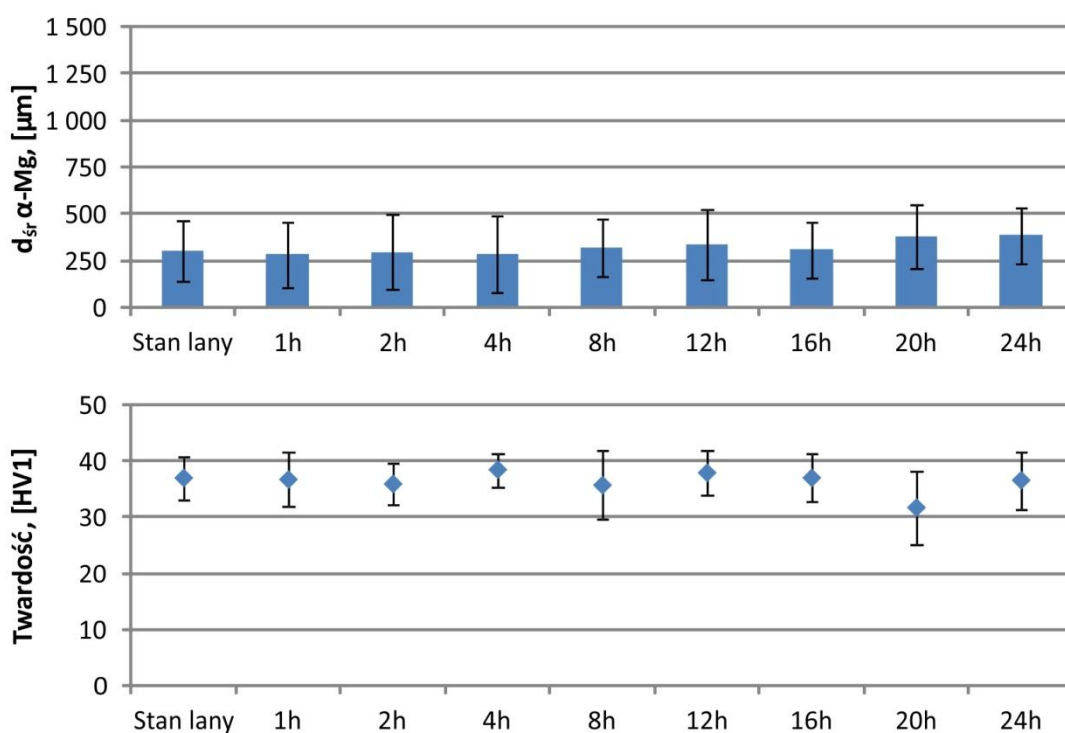
	SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h	
$N_{obrazów}$	19	20	20	20	20	20	20	20	20	
$V_v$ , [%]	2,108	2,051	1,844	1,509	0,952	0,440	0,253	0,169	0,056	
$\sigma$ , [%]	1,101	0,488	0,511	0,369	0,382	0,231	0,082	0,031	0,041	
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,949	0,963	0,990	0,970	0,969	0,985	0,928	0,943	0,942
	$p$	0,378	0,598	0,998	0,756	0,736	0,979	0,141	0,274	0,260
Test Levenea	$F$	16,838								
	$p$	0,000 ( $H_1$ )								
ANOVA	$F^*$	130,217								
	$p$	0,000 ( $H_1$ )								
Test <i>post-hoc</i> Tukeya**	<b>SL</b>	1,000	0,729	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>1h</b>	1,000	0,902	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>2h</b>	0,729	0,902	0,376	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>4h</b>	0,003	0,009	0,376	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>8h</b>	0,000	0,000	0,000	0,006	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000
	<b>12h</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,944	0,672	0,197	
	<b>16h</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,944	1,000	0,925	
	<b>20h</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,672	1,000	0,998	
	<b>24h</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,197	0,925	0,998	

\*Ze względu na brak równości wariancji statystykę F w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welcha.

\*\*Koloriem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.

#### 6.4.2. Wpływ zjawisk strukturalnych zachodzących podczas przesycania na wielkość ziarna i twardość stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)

Ilościowa analiza mikrostruktury stopu Mg-6Bi pod kątem rozrostu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w trakcie przesycania w temperaturze 525°C wykazała, że istotne zmiany w strukturze zachodzą po 20h przesycania (Rys. 102, Rys. 103, Tab. 37). W czasie krótszym niż 16h obserwowano jedynie nieznaczne wahania średniej średnicy ziarna  $\alpha$ -Mg. Potwierdza to także brak wyraźnego trendu w teście *post-hoc* Dunna. Zbieżność wyników ilościowej analizy wielkości ziarna  $\alpha$ -Mg oraz zawartości fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi pozwala wnioskować, że wydzielenia eutektyki  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$  stanowią efektywną przeszkodę dla rozrostu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i stabilizują strukturę stopu w podwyższonej temperaturze. Nie stwierdzono również istotnego wpływu zawartości fazy  $Mg_3Bi_2$  i wielkości ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg na twardość stopu Mg-6Bi (Rys. 102, Tab. 38). Mimo to zaobserwowano nieznaczny spadek twardości po 20h przesycania, który z dużym prawdopodobieństwem jest także związany z niemal całkowitym zanikiem fazy  $Mg_3Bi_2$ .



Rys. 102. Zależność wielkości ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i twardości od czasu przesycania stopu Mg-6Bi

Tab. 37. Analiza statystyczna pomiarów wielkości ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w stopie Mg-6Bi po różnym czasie przesycania (SL – stan lany)

		SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h
$N_{ziaren}$		537	472	420	480	538	407	540	457	454
$d_{sr}$ [ $\mu\text{m}$ ]		305	283	297	286	319	333	308	377	385
$\sigma$ , [ $\mu\text{m}$ ]		161	173	198	205	155	187	150	172	148
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,982	0,929	0,888	0,894	0,987	0,956	0,989	0,991	0,993
	$p$	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,006 ( $H_1$ )
ANOVA Kruskala-Wallisa	$H$	204,892								
	$p$	0,000 ( $H_1$ )								
Test post-hoc Dunna*		<b>SL</b>	<b>1h</b>	<b>2h</b>	<b>4h</b>	<b>8h</b>	<b>12h</b>	<b>16h</b>	<b>20h</b>	<b>24h</b>
		SL	0,425	1,000	0,089	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000
		1h	0,425		1,000	1,000	0,002	0,000	0,078	0,000
		2h	1,000	1,000		1,000	0,026	0,005	0,473	0,000
		4h	0,089	1,000	1,000		0,000	0,000	0,012	0,000
		8h	1,000	0,002	0,026	0,000		1,000	1,000	0,000
		12h	1,000	0,000	0,005	0,000	1,000		1,000	0,006
		16h	1,000	0,078	0,473	0,012	1,000	1,000		0,000
		20h	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	
	24h	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	

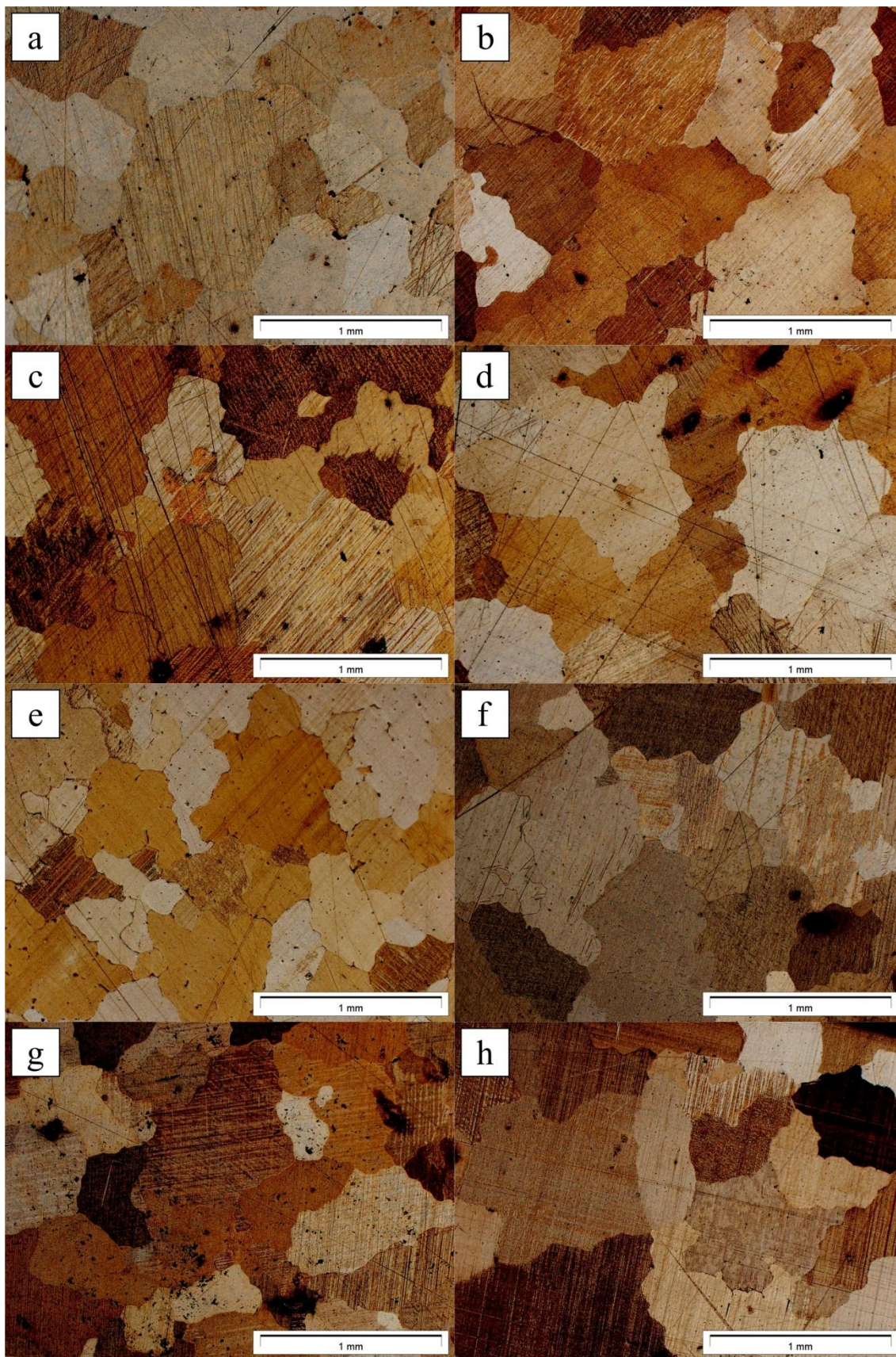
\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.

Tab. 38. Analiza statystyczna pomiarów twardości stopu Mg-6Bi po różnym czasie przesycania (SL – stan lany)

		SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h
$N_{pomiarów}$		10	10	10	9	10	10	10	10	10
HVI		37	37	36	38	36	38	37	32	37
$\sigma$		4	5	4	3	6	4	4	6	5
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,976	0,960	0,908	0,979	0,898	0,918	0,917	0,849	0,944
	$p$	0,943 ( $H_0$ )	0,784 ( $H_0$ )	0,270 ( $H_0$ )	0,961 ( $H_0$ )	0,206 ( $H_0$ )	0,340 ( $H_0$ )	0,334 ( $H_0$ )	0,056 ( $H_0$ )	0,602 ( $H_0$ )
Test Levene	$F$	2,856								
	$p$	0,008 ( $H_1$ )								
ANOVA	$F^*$	1,108								
	$p$	0,340 ( $H_0$ )								
Test post-hoc Tukeya**		<b>SL</b>	<b>1h</b>	<b>2h</b>	<b>4h</b>	<b>8h</b>	<b>12h</b>	<b>16h</b>	<b>20h</b>	<b>24h</b>
		SL	1,000	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	0,250	1,000
		1h	1,000		1,000	0,997	1,000	1,000	1,000	0,318
		2h	1,000	1,000		0,966	1,000	0,989	1,000	0,558
		4h	0,999	0,997	0,966		0,947	1,000	0,999	0,077
		8h	1,000	1,000	1,000	0,947		0,981	1,000	0,622
		12h	1,000	1,000	0,989	1,000	0,981		1,000	0,097
		16h	1,000	1,000	1,000	0,999	1,000	1,000		0,245
		20h	0,250	0,318	0,558	0,077	0,622	0,097	0,245	
	24h	1,000	1,000	1,000	0,995	1,000	0,999	1,000	0,353	

Ze względu na brak równości wariancji statystykę F w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welcha.

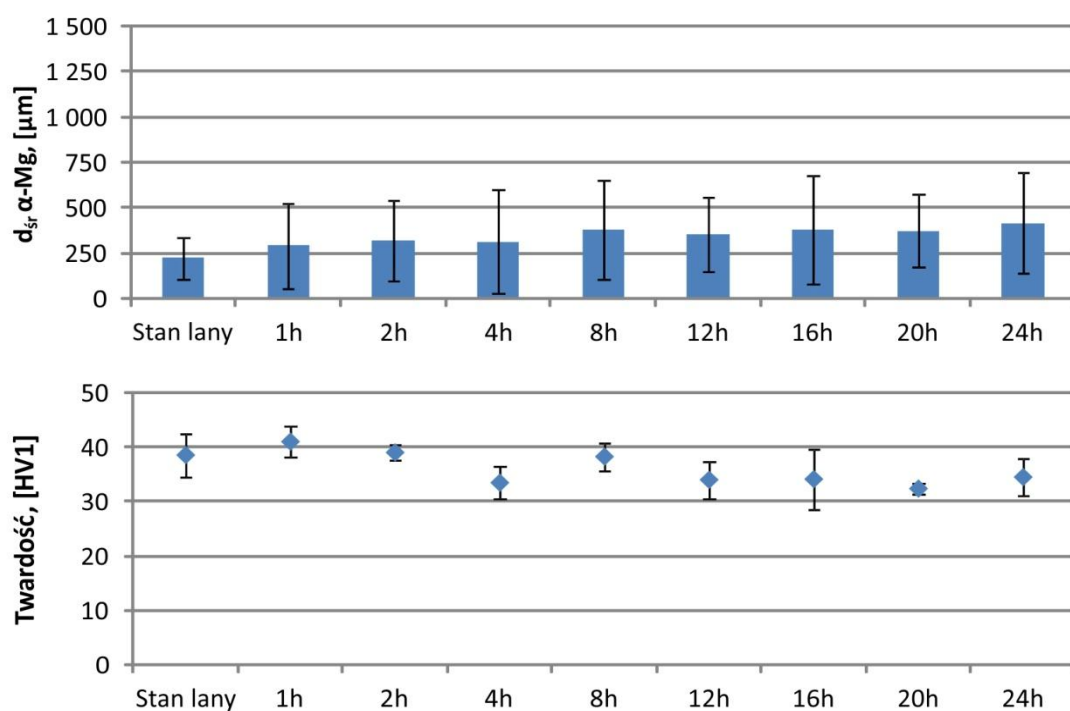
\*\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.



Rys. 103. Wielkość ziarna w stopie Mg-6Bi po różnym czasie przesycania: 525°C/1h (a), 525°C/2h (b), 525°C/4h (c), 525°C/8h (d), 525°C/12h (e), 525°C/16h (f), 525°C/20h (g), 525°C/24h (h)



W stopie Mg-6Bi-0,5Mn zaobserwowano rozrost ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w początkowej fazie przesycania (Rys. 104, Rys. 105, Tab. 39). Wyniki testu *post-hoc* Dunna wskazują, że istotne zmiany w stosunku do stanu lanego zachodzą głównie w zakresie 4÷8h. Zakres ten pokrywa się z początkowym stadium fragmentacji i rozpuszczania masywnych wydzieli fazy  $Mg_3Bi_2$ , tworzących eutektykę z roztworem stałym  $\alpha$ -Mg. Natomiast po tym czasie struktura stopu stabilizuje się i do 24h przesycania nie zachodzą już istotne statystycznie zmiany wielkości ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Stabilizacja struktury stopu po rozpoczęciu rozpuszczania masywnych wydzieli fazy  $Mg_3Bi_2$  może mieć związek z uwalnianiem zawartego w nich manganu, którego drobne wydzielenia stabilizują granice ziaren. Podobny wpływ mikrododatku manganu sugerowali również Luo i in. [205] oraz Celikin i in. [231], natomiast Wang i in. [206] potwierdzili występowanie wspomnianego efektu w przerabianych plastycznie stopach Mg-Bi-Mn. Mimo, że test *post-hoc* Tukeya nie wykazał w sposób istotny statystycznie trendu zmiany twardości, analiza wyznaczonych w nim wartości prawdopodobieństwa sugeruje występowanie podobnej tendencji, jak w przypadku rozrostu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 104, Tab. 40). W czasie powyżej 8h wartości te są bliskie 1, co wskazuje na praktyczny brak zmian twardości. Widoczne są także wyraźne różnice twardości próbek w stanie lanym oraz po przesycaniu przez 1÷4h w stosunku do próbek przesycanych dłużej niż 8h. Opisane obserwacje wskazują na związek twardości stopu Mg-6Bi-0,5Mn z zachodzącymi podczas przesycania zjawiskami strukturalnym (rozpuszczanie wydzieli fazy  $Mg_3Bi_2$ , rozrost ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg).



Rys. 104. Zależność wielkości ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i twardości od czasu przesycania stopu Mg-6Bi-0,5Mn

Tab. 39. Analiza statystyczna pomiarów wielkości ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w stopie Mg-6Bi-0,5Mn po różnym czasie przesycań (SL – stan lany)

		SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h
	$N_{ziaren}$	536	402	504	468	354	420	444	349	420
	$d_{srs}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,223	0,290	0,323	0,314	0,367	0,356	0,380	0,374	0,417
	$\sigma$ , [ $\mu\text{m}$ ]	0,116	0,237	0,222	0,286	0,273	0,205	0,301	0,202	0,275
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,982	0,917	0,927	0,869	0,933	0,939	0,872	0,957	0,928
	$p$	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )
ANOVA Kruskala-Wallisa	$H$	193,316								
	$p$	0,000 ( $H_1$ )								
Test post-hoc Dunna*		<b>SL</b>	<b>1h</b>	<b>2h</b>	<b>4h</b>	<b>8h</b>	<b>12h</b>	<b>16h</b>	<b>20h</b>	<b>24h</b>
		<i>SL</i>	0,222	<b>0,000</b>	0,105	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
		<i>1h</i>	0,222		0,180	1,000	<b>0,001</b>	<b>0,000</b>	<b>0,001</b>	<b>0,000</b>
		<i>2h</i>	<b>0,000</b>	0,180		0,181	1,000	0,177	1,000	<b>0,003</b>
		<i>4h</i>	0,105	1,000	0,181		<b>0,001</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
		<i>8h</i>	<b>0,000</b>	<b>0,001</b>	1,000	<b>0,001</b>		1,000	1,000	1,000
		<i>12h</i>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	0,177	<b>0,000</b>	1,000		1,000	1,000
		<i>16h</i>	<b>0,000</b>	<b>0,001</b>	1,000	<b>0,000</b>	1,000	1,000		0,852
		<i>20h</i>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,003</b>	<b>0,000</b>	1,000	1,000	0,852	
	<i>24h</i>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	0,200	1,000	0,101	1,000	

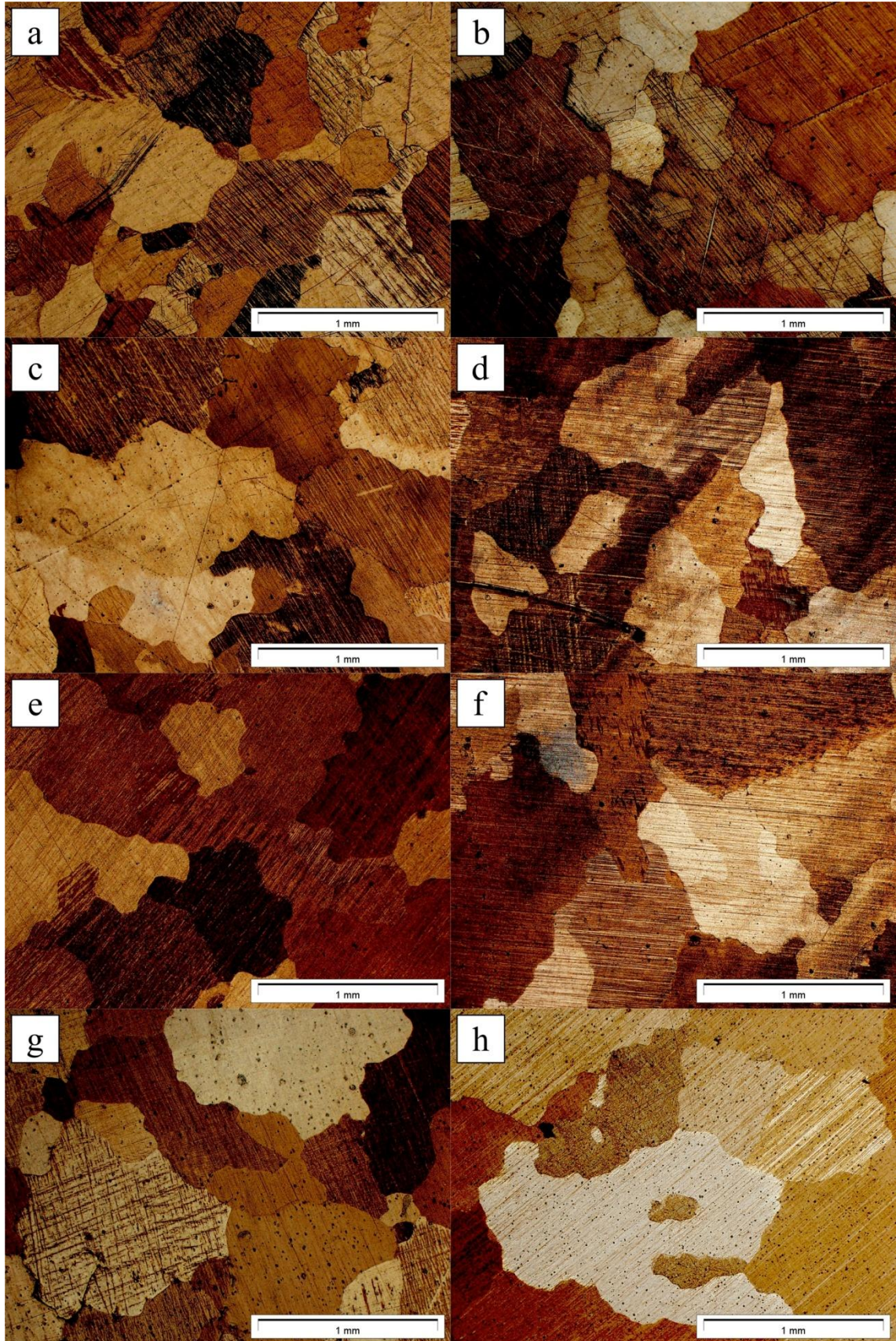
\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.

Tab. 40. Analiza statystyczna pomiarów twardości stopu Mg-6Bi-0,5Mn po różnym czasie przesycań (SL – stan lany)

		SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h
	$N_{pomiarów}$	10	8	8	10	10	10	10	9	9
	$HVI$	39	41	39	33	38	34	34	32	34
	$\sigma$	4	3	1	3	3	3	6	1	3
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,974	0,911	0,911	0,886	0,959	0,903	0,953	0,956	0,944
	$p$	0,927 ( $H_0$ )	0,358 ( $H_0$ )	0,360 ( $H_0$ )	0,153 ( $H_0$ )	0,769 ( $H_0$ )	0,235 ( $H_0$ )	0,704 ( $H_0$ )	0,753 ( $H_0$ )	0,630 ( $H_0$ )
Test Levene	$F$	2,668								
	$p$	0,012 ( $H_1$ )								
ANOVA	$F^*$	19,206								
	$p$	0,000 ( $H_1$ )								
Test post-hoc Tukeya**		<b>SL</b>	<b>1h</b>	<b>2h</b>	<b>4h</b>	<b>8h</b>	<b>12h</b>	<b>16h</b>	<b>20h</b>	<b>24h</b>
		<i>SL</i>	0,862	1,000	<b>0,029</b>	1,000	0,075	0,094	<b>0,006</b>	0,220
		<i>1h</i>	0,862		0,957	<b>0,001</b>	0,777	<b>0,002</b>	<b>0,003</b>	<b>0,000</b>
		<i>2h</i>	1,000	0,957		<b>0,035</b>	1,000	0,082	0,099	<b>0,005</b>
		<i>4h</i>	<b>0,029</b>	<b>0,001</b>	<b>0,035</b>		<b>0,049</b>	1,000	1,000	0,999
		<i>8h</i>	1,000	0,777	1,000	<b>0,049</b>		0,119	0,145	<b>0,011</b>
		<i>12h</i>	0,075	<b>0,002</b>	0,082	1,000	0,119		1,000	0,983
		<i>16h</i>	0,094	<b>0,003</b>	0,099	1,000	0,145	1,000		0,972
		<i>20h</i>	<b>0,006</b>	<b>0,000</b>	<b>0,005</b>	0,999	<b>0,011</b>	0,983	0,972	
	<i>24h</i>	0,220	<b>0,006</b>	0,164	0,999	0,307	1,000	1,000	0,916	

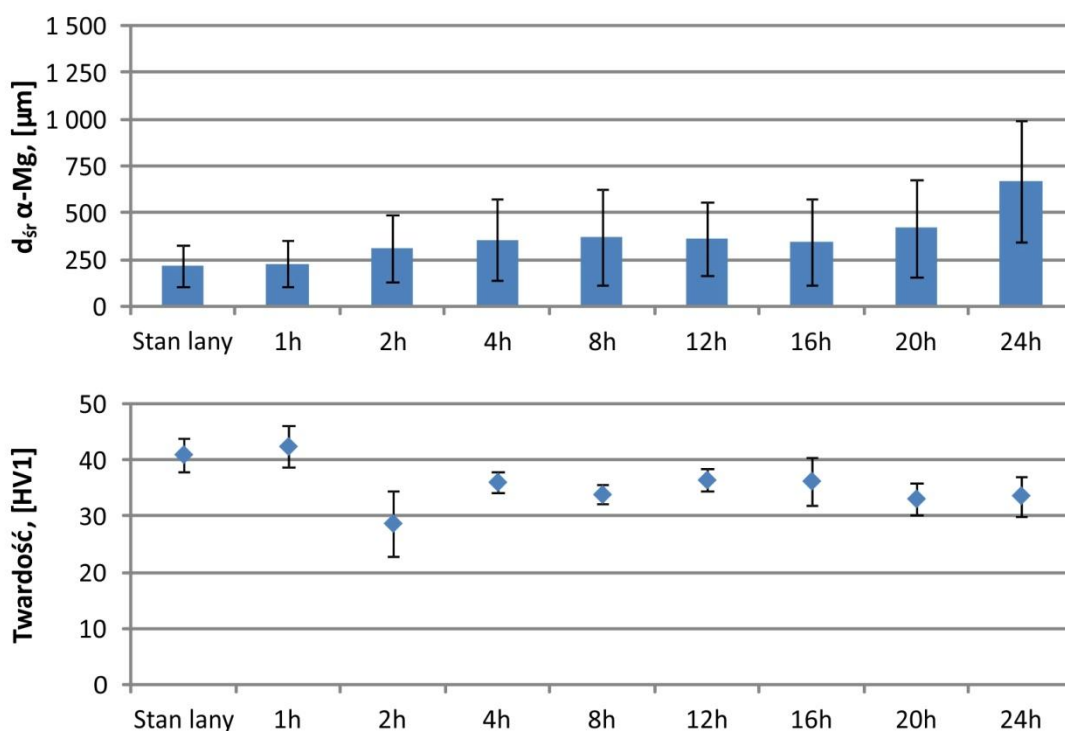
\*Ze względu na brak równości wariancji statystykę  $F$  w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welcha.

\*\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.



Rys. 105. Wielkość ziarna w stopie Mg-6Bi-0,5Mn po różnym czasie przesycania: 525°C/1h (a), 525°C/2h (b), 525°C/4h (c), 525°C/8h (d), 525°C/12h (e), 525°C/16h (f), 525°C/20h (g), 525°C/24h (h)

Już po 2h przesycania stopu Mg-6Bi-0,5Zn stwierdzono istotny wzrost średniej średnicy ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 106, Rys. 107, Tab. 41). Rozrost ziarna na początkowym etapie obróbki cieplnej, podobnie jak w przypadku stopu Mg-6Bi-0,5Mn, pokrywają się z rozpoczęciem fragmentacji i rozpuszczania masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . W stopie Mg-6Bi-0,5Zn proces ten zachodzi jednak szybciej, z uwagi na stwierdzoną na podstawie wcześniejszych badań niższą stabilność fazy  $Mg_3Bi_2$ , związaną najprawdopodobniej z obecnością dodatku cynku. W zakresie 4÷16h następuje stabilizacja struktury, która może mieć podobne przyczyny, jak w przypadku stopu Mg-6Bi-0,5Mn. Cynk i mangan, jako metale przejściowe, mogą w podobny sposób wpływać na stabilizację granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg [232, 233]. Jednak gdy czas przesycania przekracza 16h dochodzi do intensywnego rozrostu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Bezpośrednią przyczyną tego zjawiska jest niemal całkowity zanik wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  po 16h obróbki cieplnej. Opisane zjawiska strukturalne mają istotny wpływ na twardość stopu Mg-6Bi-0,5Zn, która znacznie spada wraz z rozpoczęciem rozpuszczania masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  i rozrostu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 106, Tab. 42).



Rys. 106. Zależność wielkości ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i twardości od czasu przesycania stopu Mg-6Bi-0,5Zn

Tab. 41. Analiza statystyczna pomiarów wielkości ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w stopie Mg-6Bi-0,5Zn po różnym czasie przesycania (SL – stan lany)

		SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h
$N_{ziaren}$		550	465	418	459	413	333	340	324	256
$d_{sr}$ , [ $\mu\text{m}$ ]		0,214	0,227	0,311	0,356	0,369	0,362	0,342	0,420	0,672
$\sigma$ , [ $\mu\text{m}$ ]		0,110	0,124	0,175	0,218	0,255	0,198	0,230	0,260	0,324
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,979	0,931	0,942	0,929	0,898	0,967	0,919	0,942	0,953
	$p$	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )
ANOVA Kruskala-Wallisa	$H$	581,695								
	$p$	0,000 ( $H_1$ )								
Test <i>post-hoc</i> Dunna*		<i>SL</i>	<i>1h</i>	<i>2h</i>	<i>4h</i>	<i>8h</i>	<i>12h</i>	<i>16h</i>	<i>20h</i>	<i>24h</i>
		<i>SL</i>	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		<i>1h</i>	1,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		<i>2h</i>	0,000	0,000		0,624	1,000	0,042	1,000	0,000
		<i>4h</i>	0,000	0,000	0,624		1,000	1,000	1,000	0,076
		<i>8h</i>	0,000	0,000	1,000	1,000		1,000	1,000	0,013
		<i>12h</i>	0,000	0,000	0,042	1,000	1,000		0,607	1,000
		<i>16h</i>	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000	0,607		0,001
		<i>20h</i>	0,000	0,000	0,000	0,076	0,013	1,000	0,001	
	<i>24h</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	

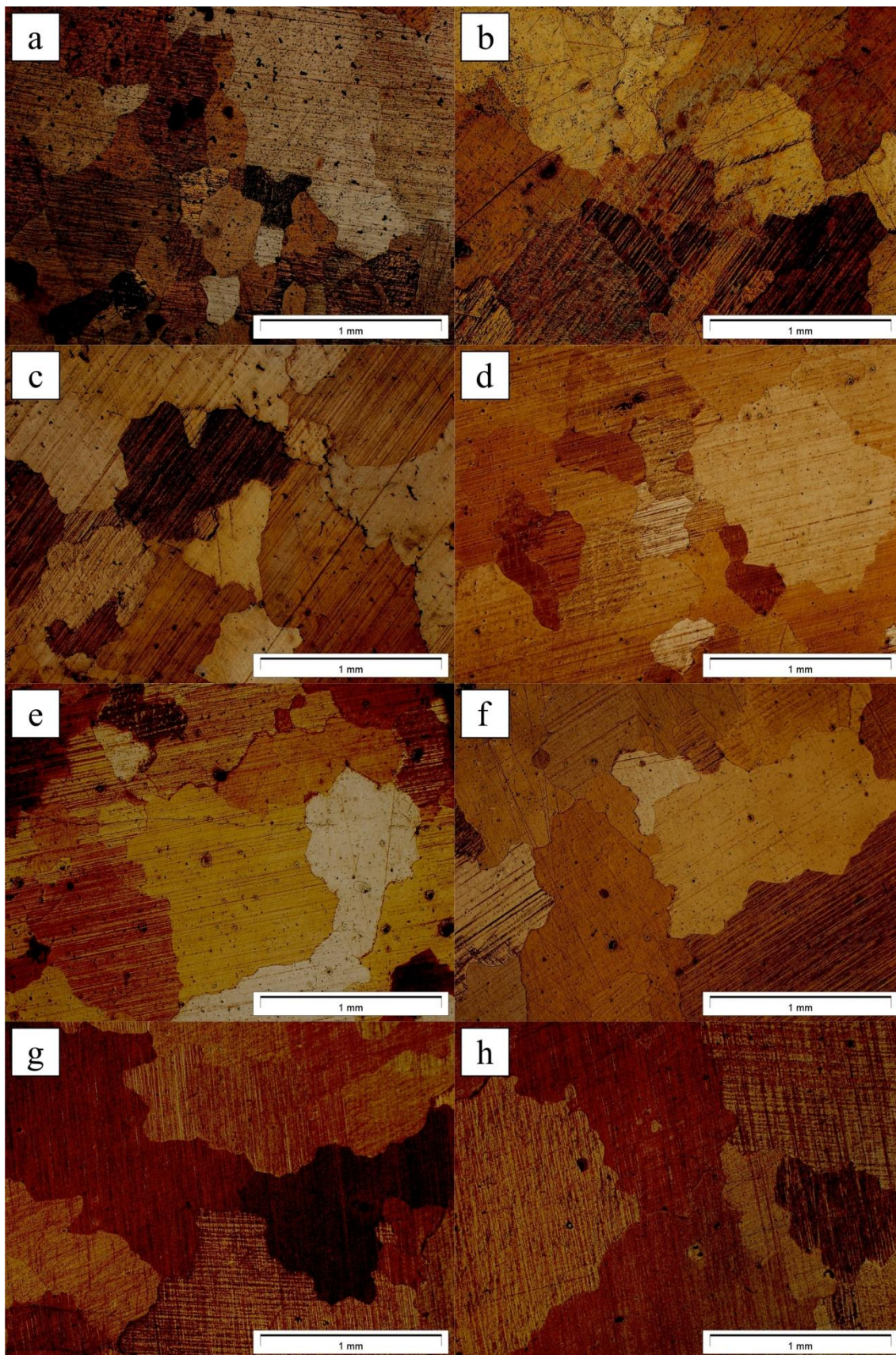
\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.

Tab. 42. Analiza statystyczna pomiarów twardości stopu Mg-6Bi-0,5Zn po różnym czasie przesycania (SL – stan lany)

		SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h
$N_{pomiarów}$		10	10	10	10	9	10	10	10	9
HVI		41	42	29	36	34	36	36	33	34
$\sigma$		3	4	6	2	2	2	4	3	4
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,942	0,941	0,934	0,981	0,993	0,849	0,971	0,957	0,957
	$p$	0,579 ( $H_0$ )	0,564 ( $H_0$ )	0,484 ( $H_0$ )	0,970 ( $H_0$ )	0,999 ( $H_0$ )	0,056 ( $H_0$ )	0,897 ( $H_0$ )	0,753 ( $H_0$ )	0,764 ( $H_0$ )
Test Levene'a	$F$	3,566								
	$p$	0,001 ( $H_1$ )								
ANOVA	$F^*$	11,041								
	$p$	0,000 ( $H_1$ )								
Test <i>post-hoc</i> Tukeya**		<i>SL</i>	<i>1h</i>	<i>2h</i>	<i>4h</i>	<i>8h</i>	<i>12h</i>	<i>16h</i>	<i>20h</i>	<i>24h</i>
		<i>SL</i>	0,990	0,000	0,055	0,002	0,102	0,075	0,000	0,001
		<i>1h</i>	0,990		0,000	0,003	0,000	0,007	0,005	0,000
		<i>2h</i>	0,000	0,000		0,000	0,056	0,000	0,000	0,124
		<i>4h</i>	0,055	0,003	0,000		0,919	1,000	1,000	0,619
		<i>8h</i>	0,002	0,000	0,056	0,919		0,822	0,876	1,000
		<i>12h</i>	0,102	0,007	0,000	1,000	0,822		1,000	0,455
		<i>16h</i>	0,075	0,005	0,000	1,000	0,876	1,000		0,536
		<i>20h</i>	0,000	0,000	0,124	0,619	1,000	0,455	0,536	
	<i>24h</i>	0,001	0,000	0,079	0,867	1,000	0,746	0,811	1,000	

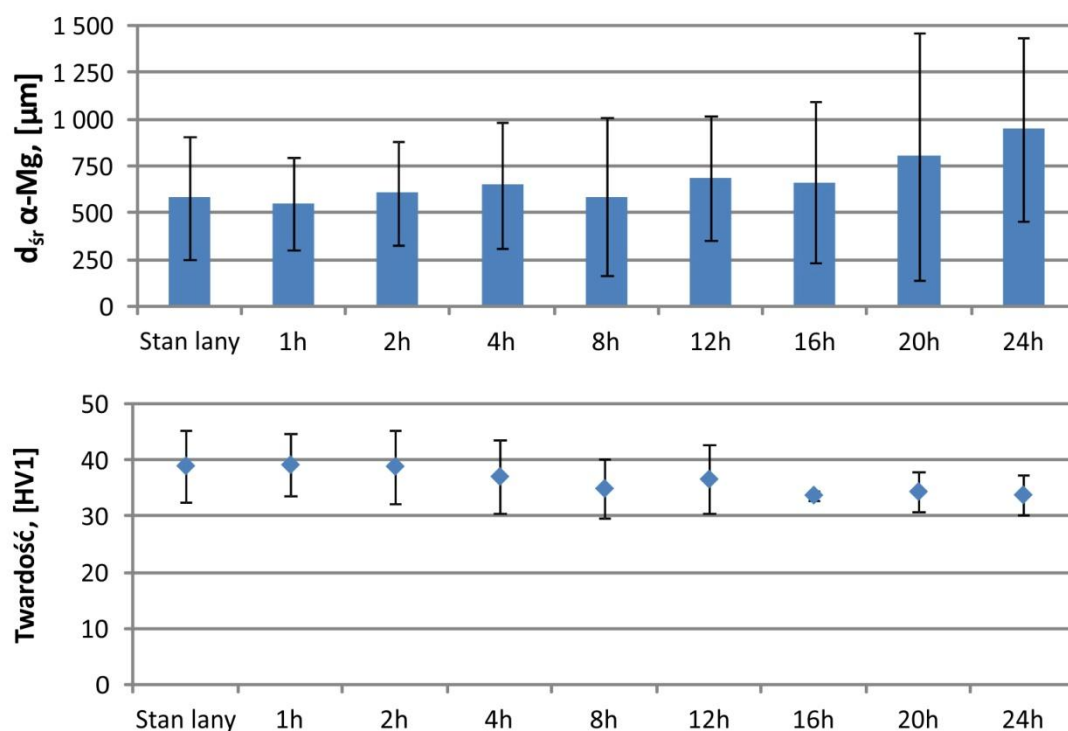
Ze względu na brak równości wariancji statystykę F w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welcha.

\*\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.



Rys. 107. Wielkość ziarna w stopie Mg-6Bi-0,5Zn po różnym czasie przesycania: 525°C/1h (a), 525°C/2h (b), 525°C/4h (c), 525°C/8h (d), 525°C/12h (e), 525°C/16h (f), 525°C/20h (g), 525°C/24h (h)

Stop Mg-6Bi-0,5Ca charakteryzuje się względną stabilnością struktury podczas przesycania (Rys. 108, Rys. 109, Tab. 43). Istotny statystycznie rozrost ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg następuje dopiero po 24h obróbki cieplnej i wynika z rozpuszczania wydzieleni fazy  $Mg_2Bi_2Ca$ . Wcześniejsze badania dowodzą, że faza ta jest bardziej stabilna termodynamicznie, niż faza  $Mg_3Bi_2$ . Ponadto ilościowa analiza mikrostruktury wykazała, że może ona efektywnie blokować rozrost ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg podczas przesycania. Zahamowanie rozrostu ziarna w stopach, zawierających mikrodołatek wapnia również potwierdzono w literaturze [233, 234]. Przyczyny tego zjawiska są identyczne, jak w przypadku stopów z dodatkiem manganu i cynku. W próbkach stopu Mg-6Bi-0,5Ca przesycanych przez 4÷12h także obserwowano nieznaczny rozrost ziarna, połączony ze spadkiem twardości (Rys. 108, Tab. 42). Oba zjawiska związane są z rozpuszczaniem w tym zakresie czasowym wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Rentgenowska analiza fazowa oraz badania dylatometryczne wykazały, że po około 12÷16h faza  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Ca całkowicie zanika, a jej pozostałości najprawdopodobniej ulegają przekształceniu w bardziej stabilną fazę  $Mg_2Bi_2Ca$ , co uzasadnia późniejszą stabilizację struktury stopu.



Rys. 108. Zależność wielkości ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg i twardości od czasu przesycania stopu Mg-6Bi-0,5Ca

Tab. 43. Analiza statystyczna pomiarów wielkości ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w stopie Mg-6Bi-0,5Ca po różnym czasie przesycań (SL – stan lany)

		SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h
	$N_{ziaren}$	505	386	363	307	306	296	280	212	220
	$d_{srs}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,580	0,552	0,607	0,648	0,586	0,685	0,664	0,802	0,946
	$\sigma$ , [ $\mu\text{m}$ ]	0,330	0,248	0,275	0,334	0,422	0,330	0,434	0,658	0,494
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,974	0,992	0,992	0,985	0,871	0,920	0,872	0,861	0,913
	$p$	0,000 ( $H_1$ )	0,048 ( $H_1$ )	0,060 ( $H_0$ )	0,003 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,000 ( $H_1$ )	0,006 ( $H_1$ )	0,232 ( $H_0$ )
ANOVA Kruskala-Wallisa	$H$	123,929								
	$p$	0,000 ( $H_1$ )								
Test post-hoc Dunna*		<b>SL</b>	<b>1h</b>	<b>2h</b>	<b>4h</b>	<b>8h</b>	<b>12h</b>	<b>16h</b>	<b>20h</b>	<b>24h</b>
		<i>SL</i>	1,000	1,000	0,248	1,000	0,002	1,000	0,359	0,000
		<i>1h</i>	1,000	1,000	0,106	1,000	0,001	1,000	0,162	0,000
		<i>2h</i>	1,000	1,000	1,000	0,449	0,916	1,000	1,000	0,000
		<i>4h</i>	0,248	0,106	1,000	1,000	0,035	1,000	1,000	0,000
		<i>8h</i>	1,000	1,000	0,449	0,035	1,000	0,954	0,057	0,000
		<i>12h</i>	0,002	0,001	0,916	1,000	0,000	0,941	1,000	0,000
		<i>16h</i>	1,000	1,000	1,000	1,000	0,954	0,941	1,000	0,000
		<i>20h</i>	0,359	0,162	1,000	1,000	0,057	1,000	1,000	0,000
	<i>24h</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	

\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.

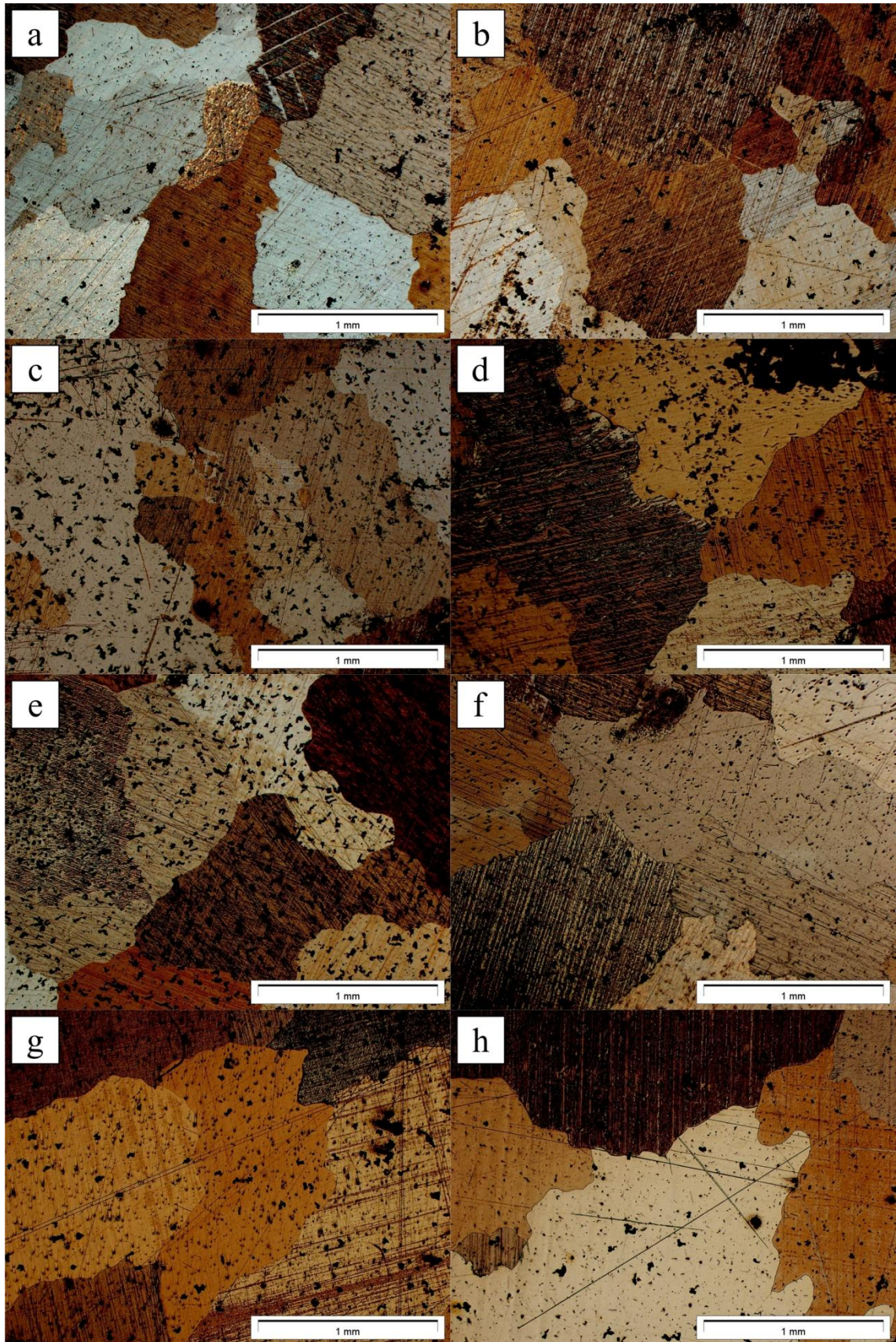
Tab. 44. Analiza statystyczna pomiarów twardości stopu Mg-6Bi-0,5Ca po różnym czasie przesycań (SL – stan lany)

		SL	1h	2h	4h	8h	12h	16h	20h	24h
	$N_{pomiarów}$	10	10	9	10	10	10	8	10	10
	$HVI$	39	39	39	37	35	37	34	34	34
	$\sigma$	6	6	7	7	5	6	1	3	3
Test Shapiro-Wilka	$W$	0,945	0,930	0,969	0,849	0,964	0,951	0,910	0,925	0,939
	$p$	0,610 ( $H_0$ )	0,447 ( $H_0$ )	0,884 ( $H_0$ )	0,056 ( $H_0$ )	0,828 ( $H_0$ )	0,677 ( $H_0$ )	0,358 ( $H_0$ )	0,401 ( $H_0$ )	0,539 ( $H_0$ )
Test Levene	$F$	2,913								
	$p$	0,007 ( $H_1$ )								
ANOVA	$F^*$	2,614								
	$p$	0,026 ( $H_1$ )								
Test post-hoc Tukeya**		<b>SL</b>	<b>1h</b>	<b>2h</b>	<b>4h</b>	<b>8h</b>	<b>12h</b>	<b>16h</b>	<b>20h</b>	<b>24h</b>
		<i>SL</i>	1,000	1,000	0,997	0,747	0,986	0,568	0,594	0,431
		<i>1h</i>	1,000	1,000	0,994	0,698	0,977	0,520	0,540	0,381
		<i>2h</i>	1,000	1,000	0,998	0,817	0,992	0,592	0,685	0,530
		<i>4h</i>	0,997	0,994	0,998	1,000	0,993	0,940	0,967	0,902
		<i>8h</i>	0,747	0,698	0,817	0,993	1,000	1,000	1,000	1,000
		<i>12h</i>	0,986	0,977	0,992	1,000	0,999	0,975	0,990	0,957
		<i>16h</i>	0,568	0,520	0,592	0,940	1,000	0,975	1,000	1,000
		<i>20h</i>	0,594	0,540	0,685	0,967	1,000	0,990	1,000	1,000
	<i>24h</i>	0,431	0,381	0,530	0,902	1,000	0,957	1,000	1,000	

\*Ze względu na brak równości wariancji statystykę  $F$  w analizie wariancji wyznaczono z uwzględnieniem poprawki Welcha.

\*\*Kolorem czerwonym zaznaczono różnice istotne statystycznie.





Rys. 109. Wielkość ziarna w stopie Mg-6Bi-0,5Ca po różnym czasie przesycania: 525°C/1h (a), 525°C/2h (b), 525°C/4h (c), 525°C/8h (d), 525°C/12h (e), 525°C/16h (f), 525°C/20h (g), 525°C/24h (h)

### 6.4.3. Dobór parametrów przesycania stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)

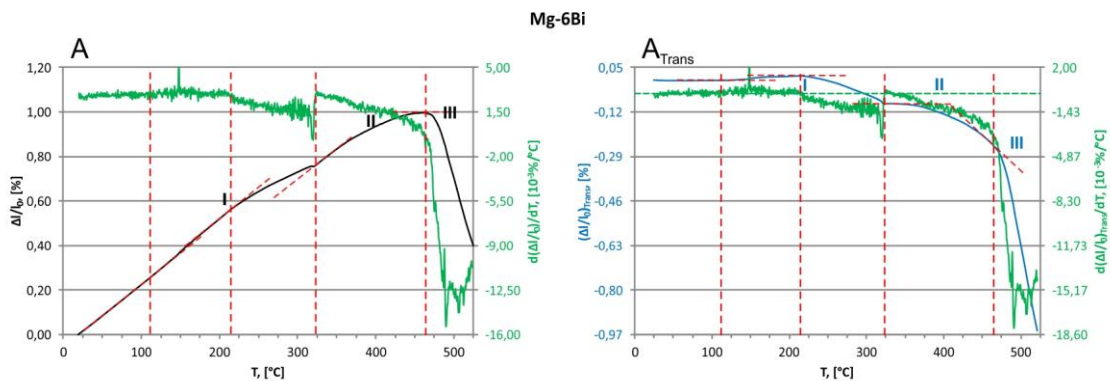
Jednym z czynników decydujących o efekcie umocnienia wydzieleniowego jest udział objętościowy wydzieleni, powstających podczas starzenia. Zależy on między innymi od rozpuszczalności dodatków stopowych w roztworze stałym [96]. Całkowite rozpuszczenie wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ , występujących w strukturze stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie lanym, gwarantuje maksymalne przesycenie roztworu stałego  $\alpha$ -Mg bizmutem przy założonym składzie chemicznym stopu. Dlatego całkowity zanik wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  przyjęto jako podstawowe kryterium doboru parametrów przesycania. Analiza zjawisk strukturalnych, zachodzących podczas przesycania badanych stopów wykazała, że podczas przesycania w temperaturze  $525^\circ C$  faza  $Mg_3Bi_2$  w stopach Mg-6Bi, Mg-6Bi-0,5Zn i Mg-6Bi-0,5Ca zanika po około 16h, natomiast dodatek manganu poprawia jej stabilność, dlatego w stopie Mg-6Bi-0,5Mn zanikała ona po około 20h. Ponadto w strukturze stopu Mg-6Bi-0,5Ca występowały wydzielenia potrójnej fazy międzymetalicznej  $Mg_2Bi_2Ca$ , które ulegały rozpuszczeniu dopiero po 24h przesycania. Z tego względu dla stopów Mg-6Bi oraz Mg-6Bi-0,5Zn przyjęto czas przesycania 16h, natomiast dla stopów Mg-6Bi-0,5Mn oraz Mg-6Bi-0,5Ca – 24h.

Z uwagi na niekorzystne zjawiska rozrostu ziarna oraz spadku twardości w wyniku długotrwałej obróbki cieplnej w wysokiej temperaturze zweryfikowano, czy przyjęte parametry starzenia nie spowodują pogorszenia właściwości mechanicznych badanych stopów. We wszystkich przypadkach stwierdzono, że znaczący rozrost ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz spadek twardości następuje po rozpuszczeniu masywnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ , tworzących eutektykę  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$ . Stosunkowo precyzyjne wyznaczenie czasu zaniku fazy  $Mg_3Bi_2$  metodą dylatometryczną pozwoliło na ograniczenie tych zjawisk. Ponadto w stopach z dodatkiem cynku i manganu zaobserwowano wzrost średnicy ziarna  $\alpha$ -Mg i spadek twardości po około 2÷4h przesycania. Był on związany z rozpoczęciem fragmentacji i rozpuszczania wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Ich udział objętościowy na tym etapie obróbki cieplnej był jednak znaczny i uniemożliwiał spełnienie przyjętego kryterium doboru czasu starzenia. Po stosunkowo nieznacznym rozroście ziarna i spadku twardości następowała stabilizacja struktury. Pozwoliło to na wydłużenie przesycania do momentu całkowitego rozpuszczenia wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  i przeprowadzenie obróbki cieplnej zgodnie z przyjętymi wcześniej parametrami.

## 6.5. Procesy wydzieleniowe w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)

### 6.5.1. Charakterystyka procesów wydzieleniowych w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca), zachodzących podczas ciągłego nagrzewania

Na krzywej dylatometrycznej, zarejestrowanej podczas nagrzewania stopu Mg-6Bi do temperatury 525°C można wyróżnić trzy charakterystyczne fragmenty, wskazujące na zachodzące w materiale zmiany struktury (Rys. 110).



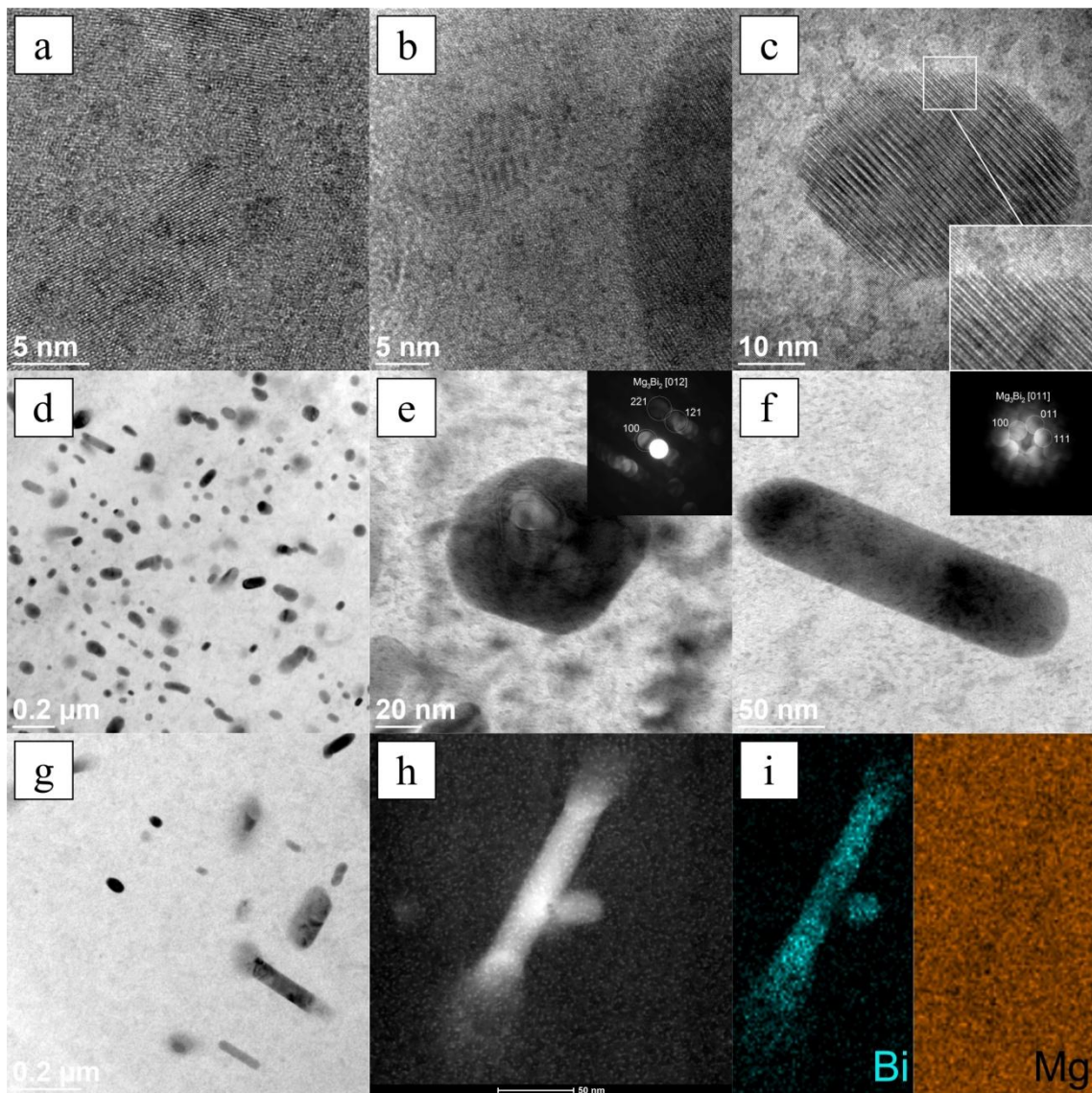
Rys. 110. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas nagrzewania stopu Mg-6Bi w stanie przesyconym do temperatury 525°C: krzywa oryginalna (A), krzywa po transformacji liniowej (A<sub>Trans</sub>)

Zasadniczy proces wydzielenia dyspersyjnych cząstek fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> z przesyconego roztworu stałego rozpoczyna się w temperaturze 112°C i osiąga swoje maksimum w temperaturze 216°C (fragment I krzywej dylatometrycznej). W próbce nagrzanej do temperatury 150°C, a następnie schłodzonej sprężonym azotem z szybkością 100°C/s obserwowano niewielkie wydzielenia o średnicy nieprzekraczającej kilku nanometrów i sferycznej lub płytkowej morfologii (Rys. 111a). Badania mikrostruktury próbki nagrzanej do 200°C i schłodzonej w analogiczny sposób wykazały ich rozrost (Rys. 111b, c). Ponadto w strukturze występowały również większe wydzielenia o średnicy kilkudziesięciu nanometrów. Na granicy wydzielen z osnową nie zaobserwowano zmiany ułożenia płaszczyzn atomowych, co wskazuje, że są one koherentne z α-Mg (Rys. 111c). W próbce po nagrzewaniu do 250°C występowały liczne wydzielenia fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> (Rys. 111d-f). Ich rozmiary i morfologia są zbliżone do wydzielen zaobserwowanych przez Sasaki i in. [196] oraz Sun i in. [215] w stopach Mg-0,8Bi oraz Mg-0,8Bi-1,0Zn (% at.). W stopie Mg-6Bi nie występowały jednak wydzielenia o rozmiarach przekraczających 100 nm, sklasyfikowane przez Sasaki i in. [196] oraz Sun i in. [215] jako iglaste lub płytkowe typu I o orientacji krystalograficznej względem osnowy  $[11\bar{2}0]_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // [0001]_{\alpha\text{-Mg}}$ ,  $(0001)_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // (11\bar{2}0)_{\alpha\text{-Mg}}$  lub  $[11\bar{2}0]_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} //$

$[0001]_{\alpha\text{-Mg}}$ ,  $(1\bar{1}00)_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // (1\bar{1}00)_{\alpha\text{-Mg}}$ . Sugeruje to, że drobne wydzielenia fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  mogą ulegać dalszemu rozrostowi i tworzyć wspomniane iglaste lub płytkowe wydzielenia na późniejszych etapach starzenia. Nie stwierdzono także obecności prostopadłościennych wydzieleni, również sklasyfikowanych jako typ I, o orientacji względem osnowy  $[11\bar{2}0]_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // [0001]_{\alpha\text{-Mg}}$ ,  $(0001)_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // (11\bar{2}0)_{\alpha\text{-Mg}}$  lub  $[11\bar{2}0]_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // [0001]_{\alpha\text{-Mg}}$ ,  $(1\bar{1}00)_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // (1\bar{1}00)_{\alpha\text{-Mg}}$ . Większość obserwowanych w stopie Mg-6Bi wydzieleni fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  wydaje się odpowiadać wydzieleniom, sklasyfikowanym przez Sun i in. [215] jako poligonalne typu II (Rys. 111e). Ich orientacja krystalograficzna względem osnowy została określona jako  $[11\bar{2}0]_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Mg}}$ ,  $(0003)_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // (1\bar{1}01)_{\alpha\text{-Mg}}$  lub  $[11\bar{2}0]_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // [11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Mg}}$ ,  $(\bar{2}202)_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2} // (0003)_{\alpha\text{-Mg}}$ . Sun i in. [215] wykazali także, że stopień niedopasowania sieci krystalicznych tych wydzieleni oraz osnowy  $\alpha\text{-Mg}$  jest znacznie mniejszy, niż w przypadku pozostałych typów wydzieleni fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  i wystarczająco mały, aby można było je uznać za koherentne z osnową, co potwierdza wcześniejsze obserwacje (Rys. 111c). Ci sami autorzy wysunęli również tezę, że wydzielenia te bez wątpienia mają znaczący wpływ na wytrzymałość stopów magnezu.

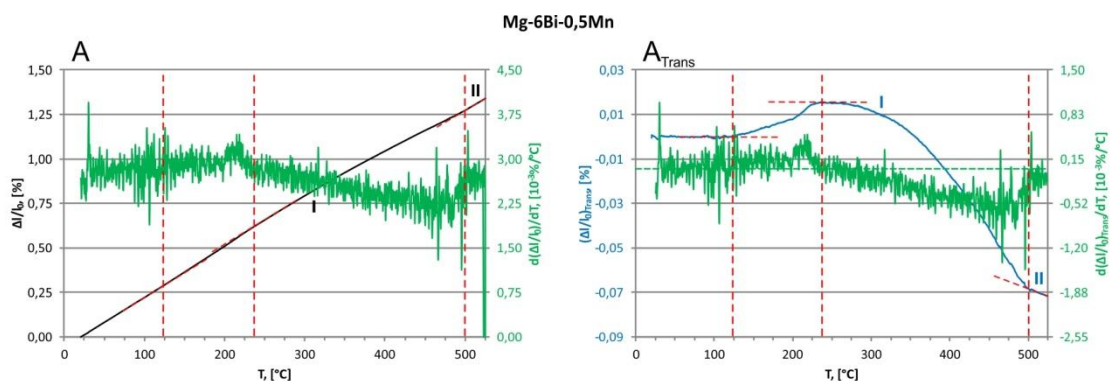
Zarodkowaniu i wzrostowi drobnych wydzieleni fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  towarzyszy wzrost objętości próbki, wynikający ze zmiany parametrów sieci krystalicznej (komórka elementarna fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  charakteryzuje się większą objętością niż komórka elementarna roztworu stałego  $\alpha\text{-Mg}$ ). W temperaturze powyżej  $323^\circ\text{C}$  objętość próbki zaczyna maleć (fragment II krzywej dylatometrycznej). Na tym etapie zaobserwowano początki rozpuszczania płytkowych lub iglastych wydzieleni fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  typu I w kierunku równoległym do ich osi (Rys. 111g-i). Sasaki i in. [196] wykazali, że ten sam kierunek jest uprzywilejowanym kierunkiem wzrostu tych wydzieleni. Można zatem przypuszczać, że dyfuzja atomów bizmutu zachodzi łatwiej na płaszczyznach  $\{01\bar{1}0\}_{\alpha\text{-Mg}}$ .

Fragment III krzywej dylatometrycznej odpowiada dalszemu rozpuszczaniu wydzieleni fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ , przy czym w temperaturze ok.  $470^\circ\text{C}$  następuje gwałtowny wzrost kinetyki procesu. Maksimum przypada w temperaturze ok.  $500^\circ\text{C}$ , po czym prędkość zachodzących zmian strukturalnych zaczyna spadać.



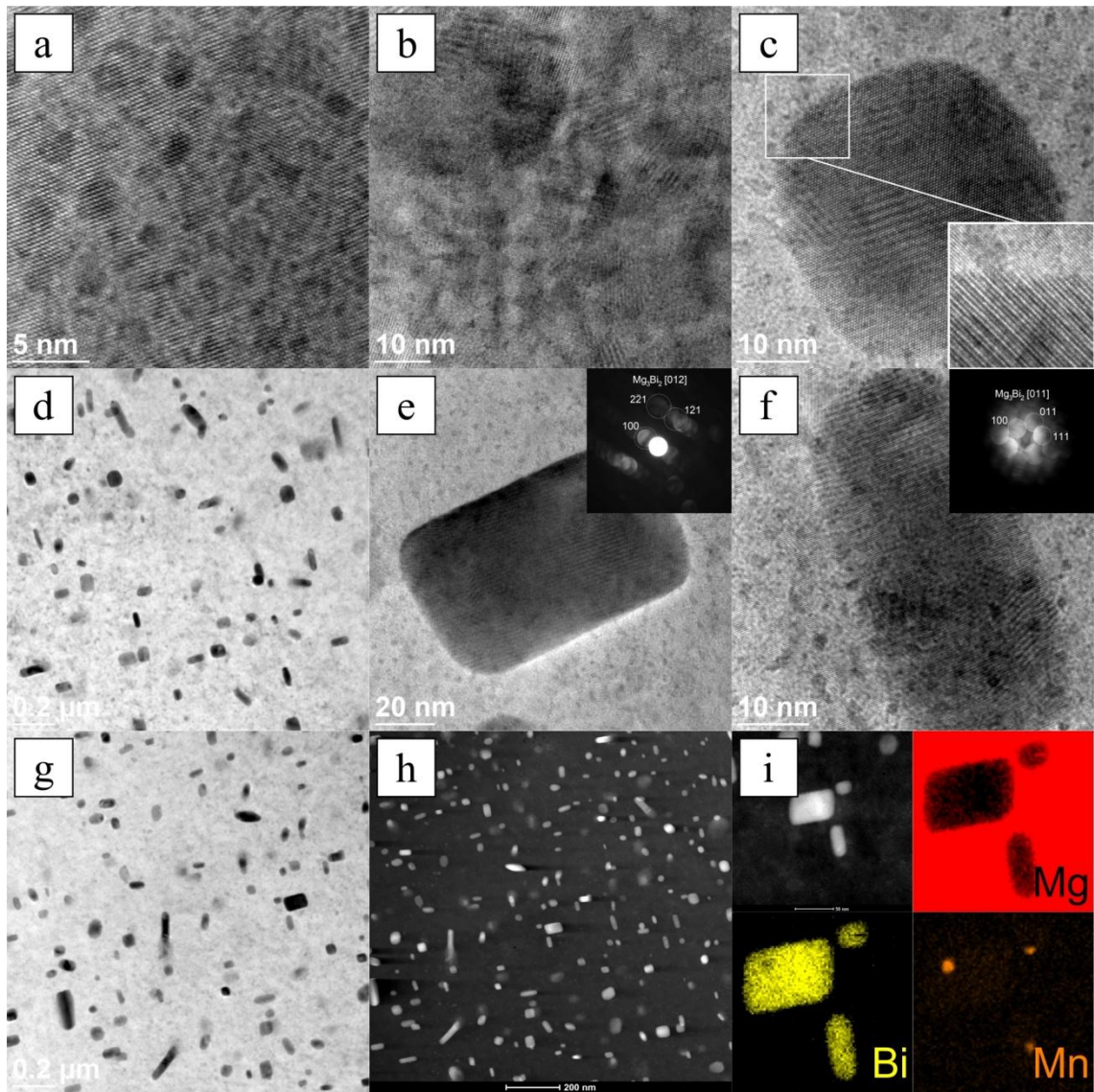
Rys. 111. Zjawiska strukturalne zachodzące podczas ciągłego nagrzewania stopu Mg-6Bi w stanie przesyconym do temperatury: 150°C (a), 200°C (b, c), 250°C (d-f), 350°C (g-h); HRTEM (a-c), TEM – pole jasne (d-g), HAADF-STEM (h), EDS (i)

Przebieg krzywej dylatometrycznej, zarejestrowanej podczas ciągłego nagrzewania stopu Mg-6Bi-0,5Mn wskazuje na zbieżność początkowych etapów sekwencji wydzieleniowej ze stopem Mg-6Bi (Rys. 112). Wprowadzenie dodatku manganu powoduje jednak przesunięcie maksimum procesu wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  do temperatury 233°C. Cały proces ulega także znacznemu wydłużeniu i kończy się dopiero w ok. 500°C (fragment I krzywej dylatometrycznej). Nie zarejestrowano także wyraźnego spadku objętości próbki w zakresie 25÷525°C, jak miało to miejsce w przypadku stopu Mg-6Bi. Sugeruje to istotny wpływ manganu na stabilność termodynamiczną wydzielen fazy  $Mg_3Bi_2$ , powstających podczas starzenia.



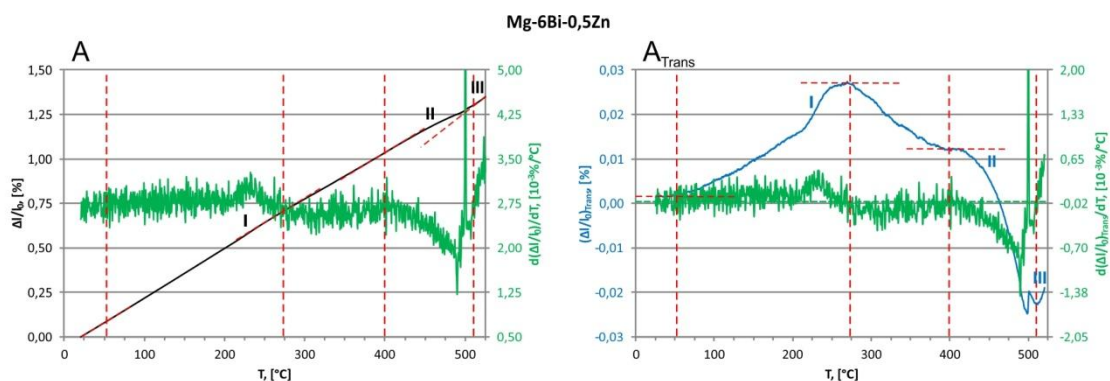
Rys. 112. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas nagrzewania stopu Mg-6Bi-0,5Mn w stanie przesyconym do temperatury 525°C: krzywa oryginalna (A), krzywa po transformacji liniowej ( $A_{Trans}$ )

W początkowych etapach starzenia, podobnie jak w przypadku stopu Mg-6Bi, w strukturze stopu Mg-6Bi-0,5Mn występowały drobne wydzielania o sferycznej lub płytkowej morfologii (Rys. 113a), które następnie rozrastały się, tworząc poligonalne wydzielania fazy  $Mg_3Bi_2$  typu II oraz drobne płytkowe wydzielania typu I (Rys. 113b, c). Pierwsze z nich były koherentne, natomiast drugie – częściowo koherentne z osnową  $\alpha$ -Mg. Badania próbki po nagrzewaniu do temperatury 250°C wykazały utratę koherencji przez płytkowe wydzielania fazy  $Mg_3Bi_2$  typu I (Rys. 113d-e). Analiza mikrostruktury próbki schłodzonej z 350°C wykazała obecność niewielkich skupisk manganu we wnętrzach wydzielen fazy  $Mg_3Bi_2$  typu I (Rys. 113h, i). Na tej podstawie wywnioskowano, że atomy manganu mogą stanowić zarodki krystalizacji dla wydzielen fazy  $Mg_3Bi_2$ , w szczególności płytkowych wydzielen typu I, których w stopie z dodatkiem manganu obserwowano znacznie więcej, niż w przypadku pozostałych stopów. Ponadto pewna ilość manganu była także równomiernie rozpuszczona we wspomnianych wydzieleniach. Obecność atomów Mn może powodować degenerację struktury krystalicznej fazy  $Mg_3Bi_2$ , przyczyniając się tym samym do utraty koherencji przez płytkowe wydzielania typu I. Jednocześnie nie stwierdzono ich rozpuszczania, podczas gdy w przypadku innych typów wydzielen obserwowano dyfuzję atomów Bi w kierunku osnowy (Rys. 113g). Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia, dotyczące istotnego wpływu manganu na stabilność termodynamiczną fazy  $Mg_3Bi_2$  i pozwala wnioskować, że zawierające ten pierwiastek wydzielania typu I charakteryzują się wyższą stabilnością niż pozostałe. Wysoka stabilność fazy  $Mg_3Bi_2$  została także potwierdzona w stopach Mg-Bi do przeróbki plastycznej, zawierających do 2% mas. Mn [235].



Rys. 113. Zjawiska strukturalne zachodzące podczas ciągłego nagrzewania stopu Mg-6Bi-0,5Mn w stanie przesyconym do temperatury: 150°C (a), 200°C (b, c), 250°C (d-f), 350°C (g-h); HRTEM (a-c, f), TEM – pole jasne (d, e, g), HAADF-STEM (h), HAADF-STEM/EDS (i)

Analiza krzywej dylatometrycznej, zarejestrowanej podczas ciągłego nagrzewania stopu Mg-6Bi-0,5Zn wykazała znacznie wcześniejsze rozpoczęcie sekwencji wydzieleniowej, niż w przypadku pozostałych stopów (Rys. 114). Pierwsze zmiany objętości, wskazujące na zachodzące w jego strukturze procesy wydzieleniowe zarejestrowano już w około 50°C. Natomiast w temperaturze 215°C widoczne jest wyraźne przegięcie krzywej. Może mieć to związek z występowaniem dodatkowej fazy, której obecność powoduje przesunięcie maksimum zachodzących w materiale procesów wydzieleniowych do ok. 270°C. Ich zakończenie następuje w temperaturze 400°C, po czym objętość próbki zaczyna spadać, wskazując na początek rozpuszczania wydzielań.

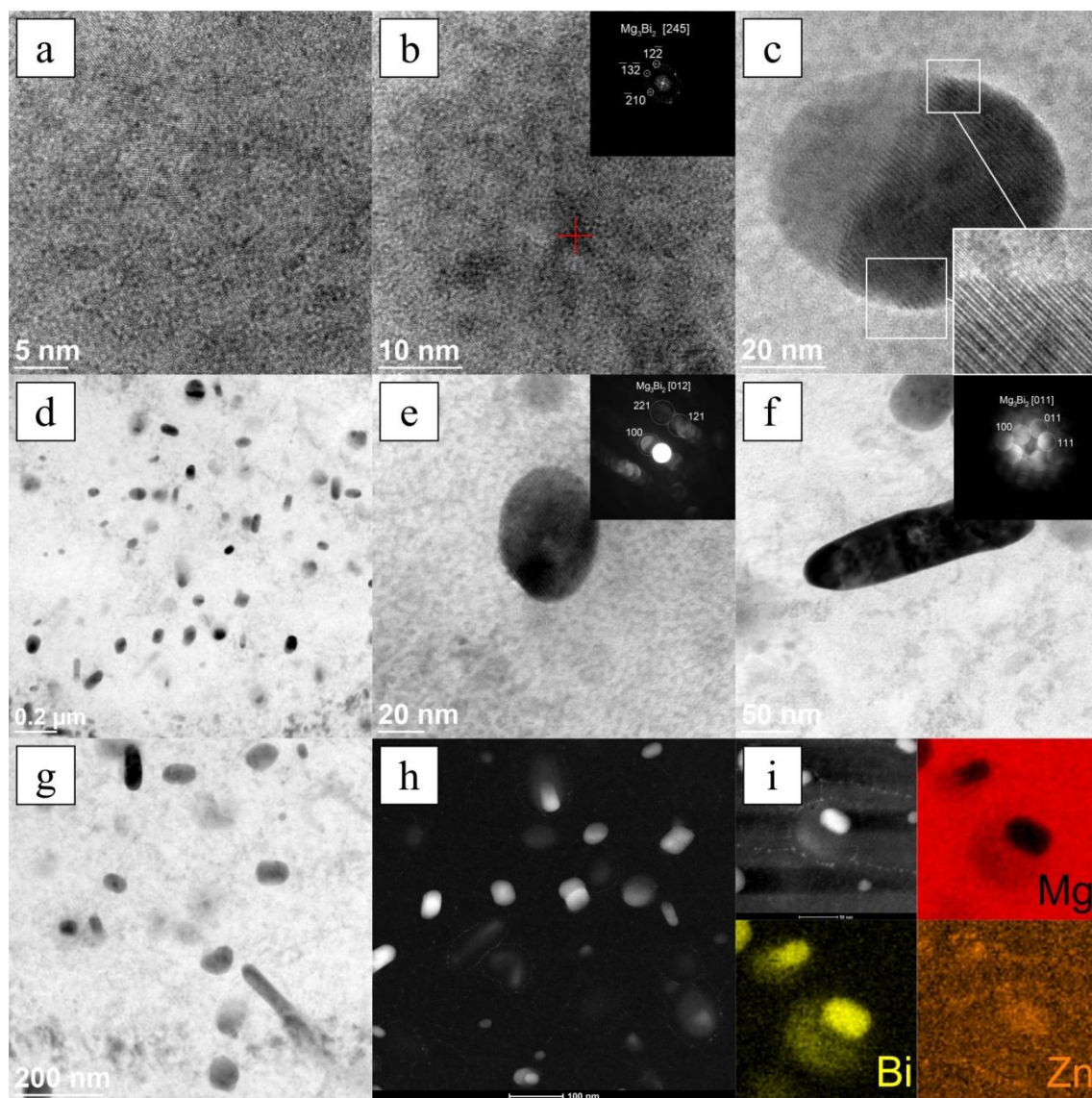


Rys. 114. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas nagrzewania stopu Mg-6Bi-0,5Zn w stanie przesyconym do temperatury 525°C: krzywa oryginalna (A), krzywa po transformacji liniowej ( $A_{Trans}$ )

W próbce stopu Mg-6Bi-0,5Zn schłodzonej po osiągnięciu temperatury 150°C zaobserwowano bardzo drobne wydzielenia o morfologii igieł lub płytek (Rys. 115a). Ich długość nie przekraczała 5 nm, natomiast grubość wynosiła kilka warstw atomowych. Mimo, że nie udało się dokonać ich jednoznacznej identyfikacji, istnieją przypuszczenia, że mogą one stanowić strefy G-P lub niewielkie wydzielenia faz z układu Mg-Zn. Symulacja składu fazowego stopu metodą CALPHAD sugerowała możliwość występowania fazy MgZn, natomiast Sasaki i in. [196] wykazali, że w stopie Mg-0,8Bi-1,0Zn mogą występować iglaste wydzielenia fazy MgZn<sub>2</sub>, stanowiące zarodki krystalizacji dla wydzielenia fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> i przyczyniające się do jej rozdrobnienia. Podobny wpływ Zn na procesy wydzieleniowe stwierdzono między innymi w stopach Mg-Sn [236]. W próbkach badanych po nagrzaniu do temperatury 200°C nie obserwowano już opisanych wcześniej wydzielenia, natomiast stwierdzono w nich początek wydzielenia fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, tworzącej koherentne wydzielenia typu II (Rys. 115b, c). Poligonalne wydzielenia typu II były dominującym typem wydzielenia fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> w stopie Mg-6Bi z dodatkiem cynku (Rys. 115d, e). Mimo to występowały również drobne, płytkowe wydzielenia typu I (Rys. 115f). W próbce schłodzonej po osiągnięciu temperatury 350°C wyraźnie widoczne były początki rozpuszczania wydzielenia fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> (Rys. 115g-i). Mapy rozkładu pierwiastków wskazują na jednorodną zawartość cynku w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg. Zn tworzył jednak wyraźne pierścienie wokół cząstek fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>. Ponieważ wcześniejsze badania wykazały negatywny wpływ cynku na stabilność termodynamiczną tej fazy, w oparciu o opisane wcześniej obserwacje mikrostruktury wysunięto przypuszczenie, że segregacja atomów Zn w kierunku wydzielenia fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> może powodować lokalny wzrost gęstości



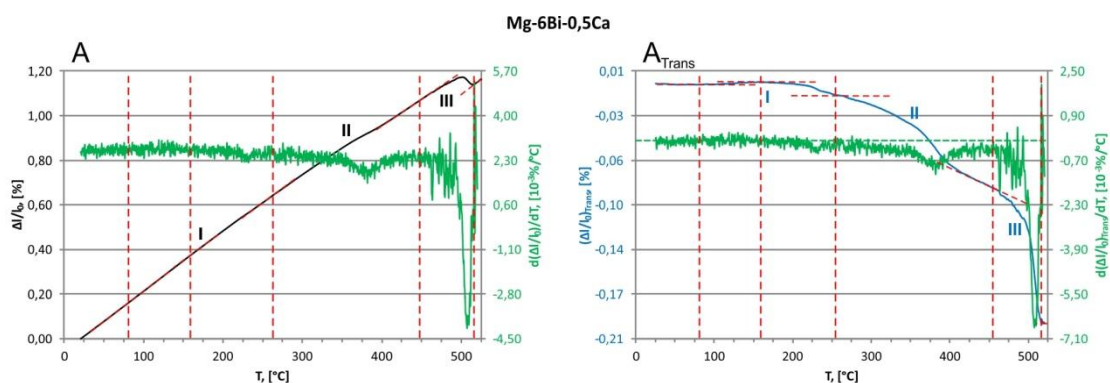
wakansów i sprzyjać dyfuzji Bi w kierunku osnowy  $\alpha$ -Mg, co uzasadnia niższą stabilność fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopach Mg-Bi zawierających cynk.



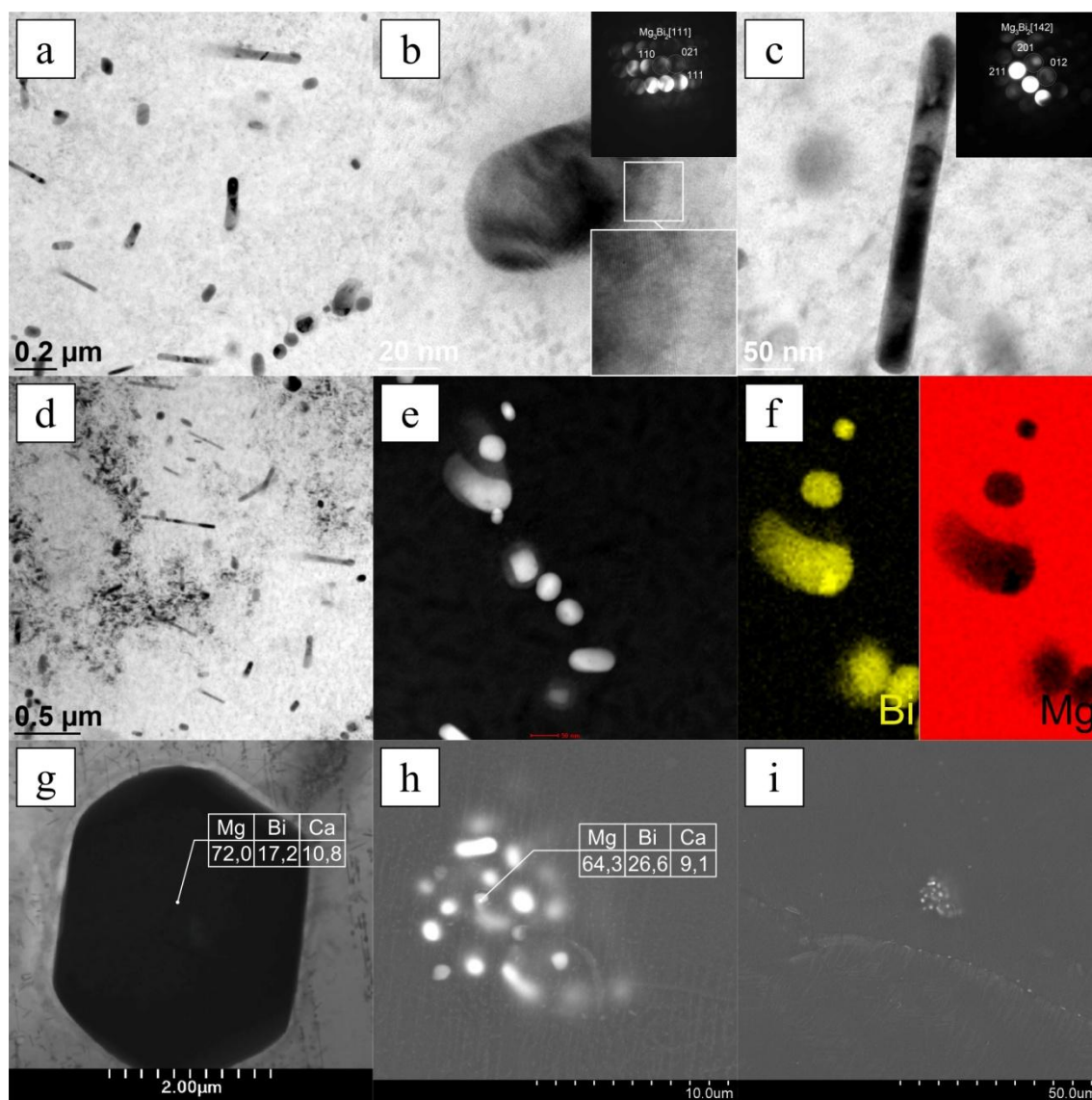
Rys. 115. Zjawiska strukturalne zachodzące podczas ciągłego nagrzewania stopu Mg-6Bi-0,5Zn w stanie przesyconym do temperatury: 150°C (a), 200°C (b, c), 250°C (d-f), 350°C (g-h); HRTEM (a-c), TEM – pole jasne (d-g), HAADF-STEM (h), HAADF-STEM/EDS (i)

Dodatek wapnia również przyspiesza rozpoczęcie sekwencji wydzieleniowej w stopach Mg-Bi (Rys. 116). Obserwowany efekt dylatometryczny jest jednak znikomy w porównaniu z innymi badanymi stopami, co sugeruje, że ilość powstających wydzieleni jest stosunkowo niewielka. Zmiana charakteru krzywej dylatometrycznej na fragmencie, oznaczonym jako II może wskazywać na wydzielanie więcej niż jednej fazy. Wzrost intensywności zachodzących zjawisk strukturalnych w temperaturze około 350°C pokrywa się z górną granicą trwałości fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie z dodatkiem wapnia, wyznaczoną metodą CLAPHAD. Po osiągnięciu przez próbkę stopu Mg-6Bi-0,5Ca temperatury 400°C następuje chwilowa stabilizacja, wskazująca na zakończenie

procesów wydzieleniowych, a na końcowym odcinku krzywej (fragment III) w zakresie 465÷520°C widoczny jest wyraźny efekt dylatometryczny, wskazujący na rozpuszczanie wydzieli.



Rys. 116. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas nagrzewania stopu Mg-6Bi-0,5Ca w stanie przesyconym do temperatury 525°C: krzywa oryginalna (A), krzywa po transformacji liniowej (A<sub>Trans</sub>)



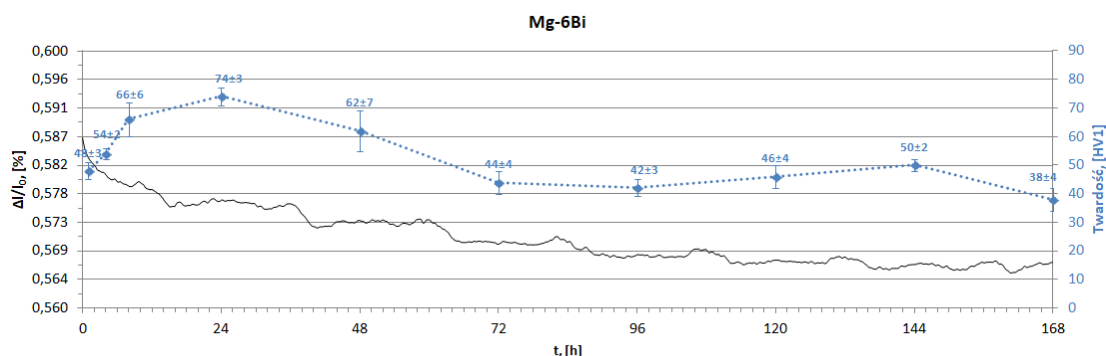
Rys. 117. Zjawiska strukturalne zachodzące podczas ciągłego nagrzewania stopu Mg-6Bi-0,5Ca w stanie przesyconym do temperatury: 150°C (a-c), 250°C (d-f), 350°C (g-i); TEM – pole jasne (a-d, g), HRTEM (b), HAADF-STEM (e), EDS (f), SEM-BSE (h), SEM-SE (i)

W początkowych etapach sekwencji wydzieleniowej w strukturze stopu Mg-6Bi-0,5Ca powstaje niewielka ilość poligonalnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  typu II oraz płytkowych wydzieleni typu I (Rys. 117a-c). Poligonalne wydzielenia typu II wykazują częściową koherencję z osnową  $\alpha$ -Mg. Natomiast rozmiary płytkowych wydzieleni typu I były większe, niż w przypadku pozostałych badanych stopów. Poligonalne wydzielenia uległy szybkiemu rozpuszczeniu i w próbce po nagraniu do 250°C dominującym typem wydzieleni stają się wydzielenia typu I o morfologii igieł lub płytek i rozmiarach przekraczających 500 nm (Rys. 117d-e). W innych stopach ich podobne wydzielenia występowały dopiero po długotrwałym starzeniu (rozdział 6.5.1. Charakterystyka procesów wydzieleniowych w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca), zachodzących podczas starzenia w temperaturze 230°C) Powyżej 250°C obserwowano ich rozpuszczanie i wzrost nieciągłych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Uprzywilejowanym miejscem ich zarodkowania były drobne cząstki fazy  $Mg_2Bi_2Ca$  oraz granice ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 117g-h).

Analiza zjawisk, zachodzących podczas ciągłego nagrzewania stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) w stanie przesyconym wykazała, że w temperaturze nie wyższej niż 250°C w ich strukturze dominują koherentne lub półkoherentne z osnową stabilne wydzielenia fazy międzymetalicznej  $Mg_3Bi_2$  typu I i II. Zgodnie z danymi literaturowymi [96, 168, 196, 215] taka mikrostruktura powinna umożliwić uzyskanie maksymalnego efektu umocnienia. Z tego względu docelową temperaturę starzenia ustalono na 230°C.

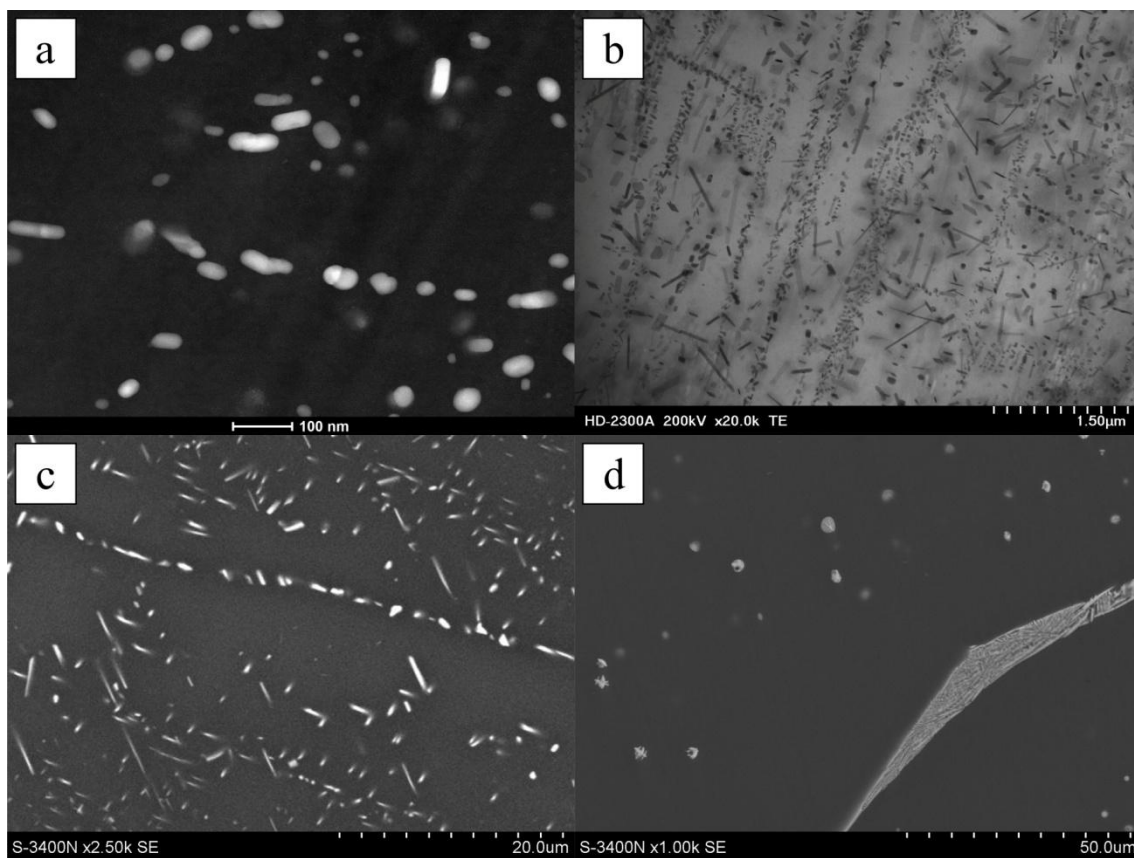
#### **6.5.1. Charakterystyka procesów wydzieleniowych w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca), zachodzących podczas starzenia w temperaturze 230°C**

Krzywa dylatometryczna, zarejestrowana podczas izotermicznego starzenia stopu Mg-6Bi w temperaturze 230°C wskazuje na ciągły spadek objętości próbki (Rys. 118). Efekt ten związany jest z przekształcaniem się dyspersyjnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w masywne płytkowe lub iglaste wydzielenia typu I oraz nieciągłe wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$ , tworzące eutektykę z roztworem stałym  $\alpha$ -Mg. Zanika on po około 144h w momencie osiągnięcia przez stop struktury równowagowej. Badania dylatometryczne prowadzono w takich samych warunkach. Zachodzi więc pewność, że procesy wydzieleniowe podczas nagrzewania przebiegały tak samo. Po osiągnięciu przez stop Mg-6Bi temperatury 230°C następował wyraźny wzrost ilości dyspersyjnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 119a, b). Towarzyszył mu gwałtowny wzrost twardości do  $74\pm 3HV$  podczas pierwszych 24h starzenia.

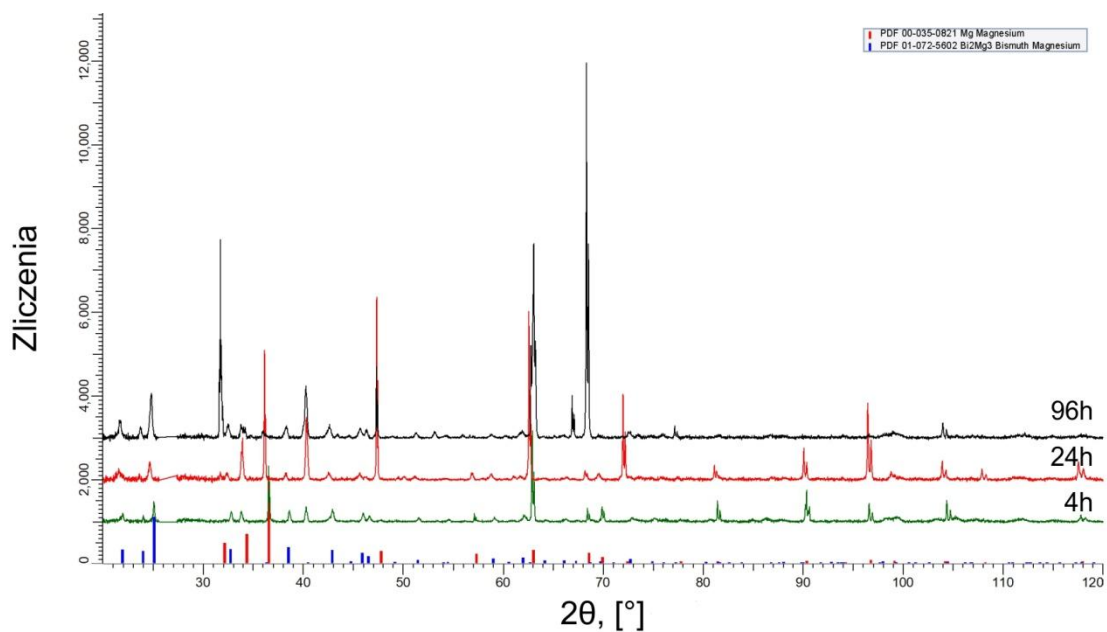


Rys. 118. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas starzenia oraz krzywa twardości stopu Mg-6Bi starzonego w temperaturze 230°C

W stanie maksymalnego umocnienia w strukturze stopu dominowały poligonalne wydzielenia typu II oraz drobne płytkowe wydzielenia typu I. Oba typy wydzieleni tworzyły w strukturze charakterystyczne pasma. Podobną tendencję zaobserwowali również Sun i in. [215], sugerując, że skupiska te mogą być odseparowane od siebie wzdłuż tego samego kierunku sieci krystalograficznej osnowy  $\alpha$ -Mg. Badania mikrostruktury wykazały jednak, że wzajemna orientacja wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w obrębie jednego pasma jest przypadkowa, bez względu na ich typ (Rys. 119b). W strukturze stopu po 24h starzenia występowały także duże wydzielenia typu I o morfologii igieł lub płytek. Wiele z nich było zorientowanych względem siebie pod kątem  $60^\circ$  lub  $120^\circ$ . Kąty te są charakterystyczne dla wzajemnego położenia płaszczyzn pryzmatycznych w komórce elementarnej  $\alpha$ -Mg, obserwowanej wzdłuż kierunku [0001]. Pozwala to wnioskować, że wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  typu I o morfologii igieł lub płytek leżą na płaszczyznach pryzmatycznych  $\alpha$ -Mg [168]. W zakresie 24÷96h starzenia następował spadek twardości stopu, związany z zanikaniem drobnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  i rozrostem masywnych wydzieleni typu I. W strukturze stopu Mg-6Bi po 96h starzenia obserwowano także nieciągłe wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$ , tworzące łańcuszki na granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg (Rys. 119c). W wyniku długotrwałego starzenia następował wzrost płytkowej eutektyki  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$  w kierunku od granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg do ich wnętrza, a płytkowe lub iglaste wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  typu I ulegały sferoidyzacji (Rys. 119d). Mimo obserwowanych w trakcie starzenia zmian morfologii wydzieleni nie stwierdzono zmian składu fazowego stopu Mg-6Bi (Rys. 120). Potwierdza to, że jedyną fazą międzymetaliczną, tworzącą wydzielenia w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi jest faza  $Mg_3Bi_2$ .

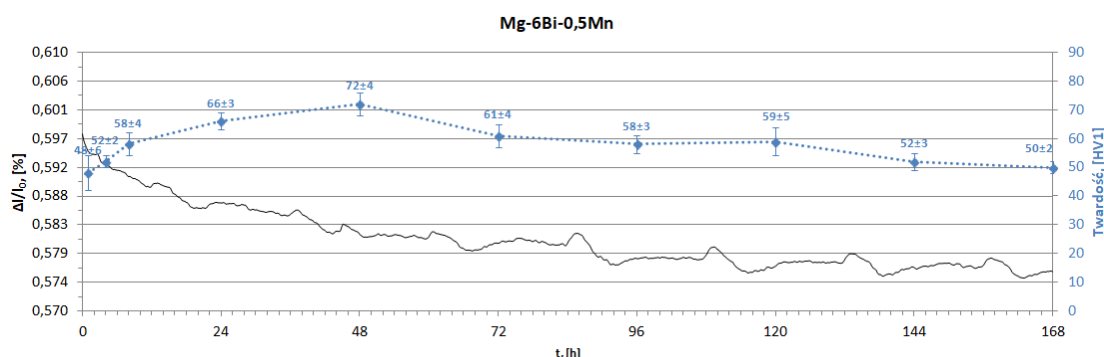


Rys. 119. Mikrostruktura stopu Mg-6Bi po starzeniu w temperaturze 230°C: 4h (a), 24h (b), 96h (c), 168h (d), ; HAADF-STEM (a), TEM – pole jasne (b), SEM - SE (c, d)



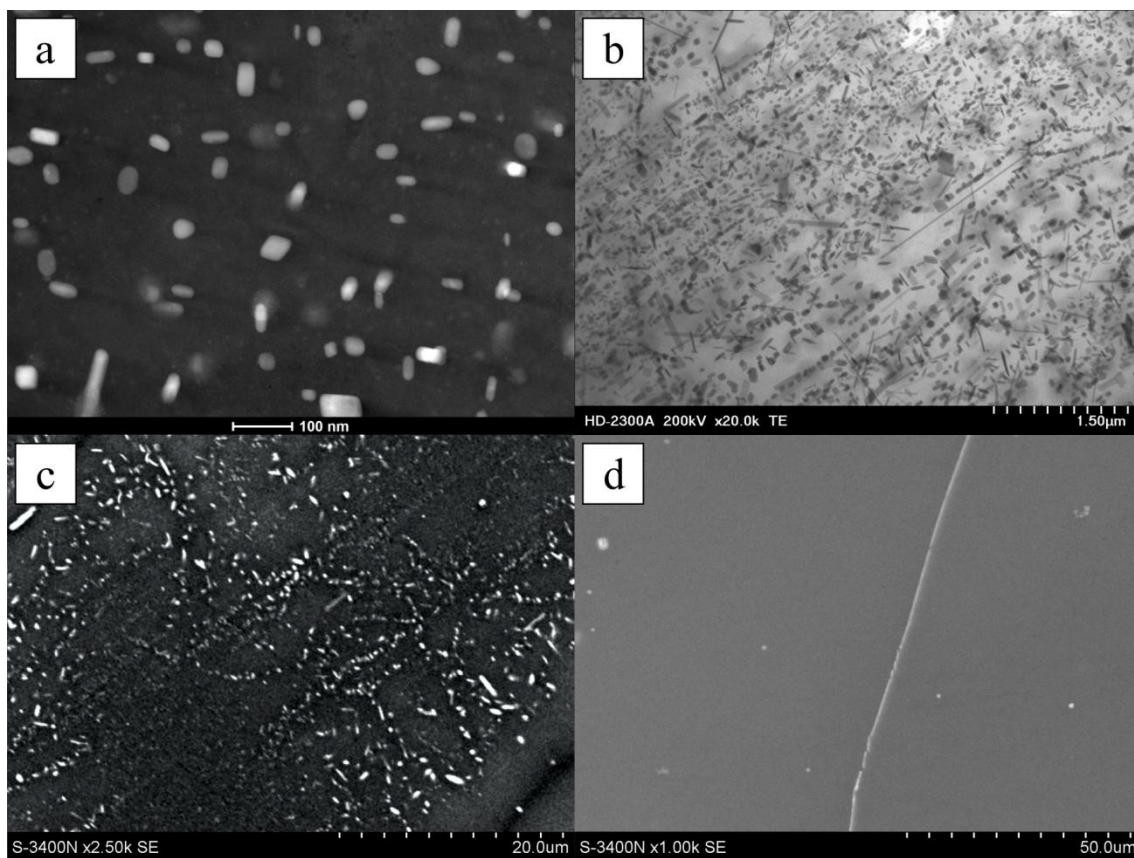
Rys. 120. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla próbek stopu Mg-6Bi po różnym czasie starzenia

Procesy wydzieleniowe podczas starzenia stopu Mg-6Bi-0,5Mn w temperaturze 230°C zachodzą analogicznie jak w przypadku dwuskładnikowego stopu Mg-6Bi (Rys. 122). Przebiegi krzywej dylatometrycznej oraz krzywej twardości wskazują jednak na większą stabilność struktury i właściwości stopów Mg-Bi w podwyższonej temperaturze (Rys. 121). Wynika ona z wysokiej stabilności wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ , spowodowanej dodatkiem manganu.

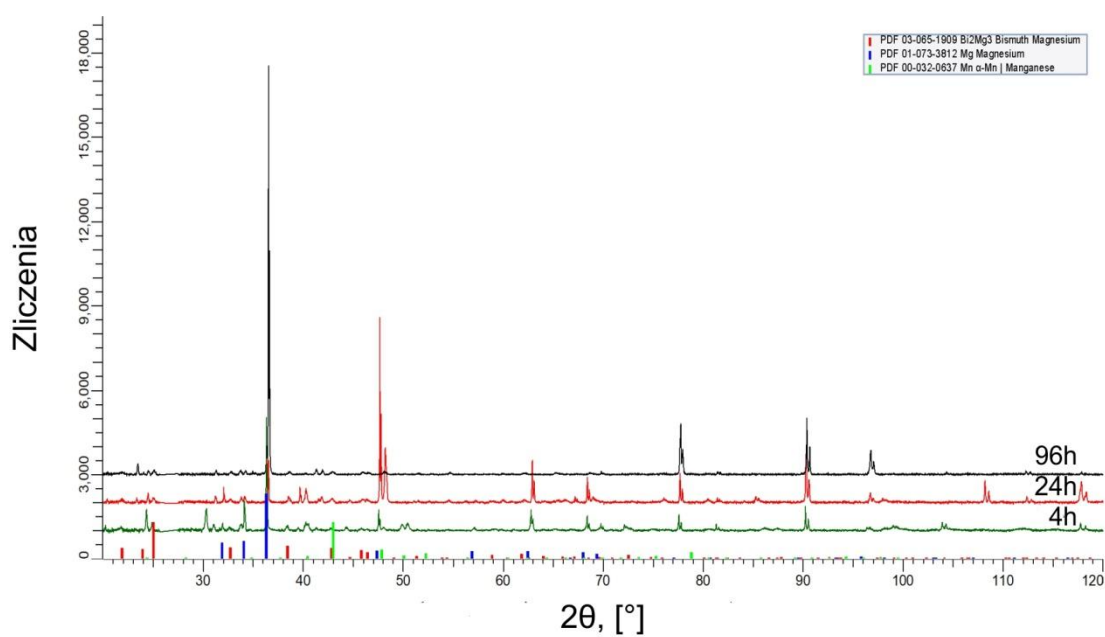


Rys. 121. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas starzenia oraz krzywa twardości stopu Mg-6Bi-0,5Mn starzonego w temperaturze 230°C

W stanie maksymalnego umocnienia, który stop Mg-6Bi-0,5Mn osiągał po 48h starzenia w strukturze dominowały drobne, płytkowe wydzielenia typu I (Rys. 122b). Wcześniejsze badania wykazały, że mangan sprzyja ich zarodkowaniu. Skupiska atomów Mn, które stanowiły zarodki krystalizacji zidentyfikowano jako fazę  $\alpha$ -Mn. Dodatek manganu nie powodował zmiany składu fazowego powstających w trakcie starzenia wydzieleni (Rys. 123), natomiast ich ilość była wyraźnie większa niż w stopie Mg-6Bi. Tworzyły one jednak podobne równoległe pasma. Wysoka stabilność fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie zawierającym mangan poskutkowała ograniczeniem rozrostu wydzieleni podczas długotrwałego starzenia. Po 96h procesu w strukturze nadal obecna była duża ilość drobnych cząstek typu I i II, a rozrost dużych iglastych lub płytkowych wydzieleni typu I nie był tak znaczny, jak w stopie Mg-6Bi. Na granicach ziaren występowały jednak pojedyncze nieciągłe wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 122c). Po 168h starzenia tworzyły one miejscami ciągłą siatkę na granicach ziaren roztworu stałego (Rys. 122d). We wnętrzu ziaren  $\alpha$ -Mg występowały również nieliczne cząstki, powstające w wyniku sferoidyzacji płytkowych lub iglastych wydzieleni typu I.

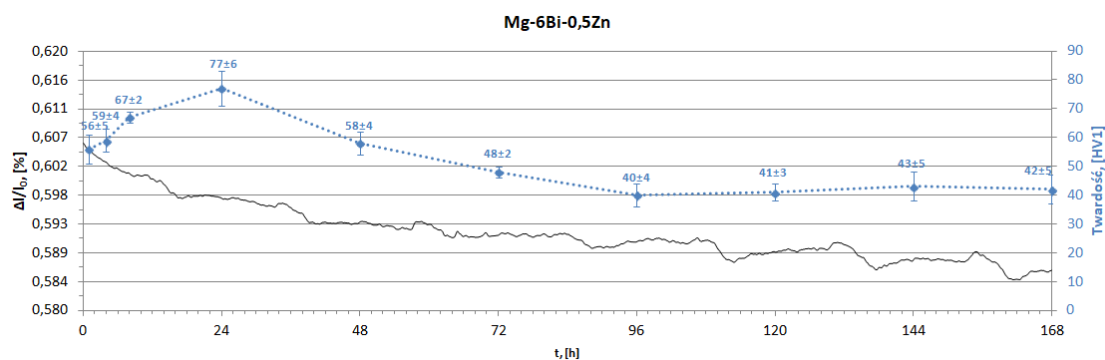


Rys. 122. Mikrostruktura stopu Mg-6Bi-0,5Mn po starzeniu w temperaturze 230°C: 4h (a), 24h (b), 96h (c), 168h (d), ; HAADF-STEM (a), TEM – pole jasne (b), SEM - SE (c, d)



Rys. 123. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla próbek stopu Mg-6Bi-0,5Mn po różnym czasie starzenia

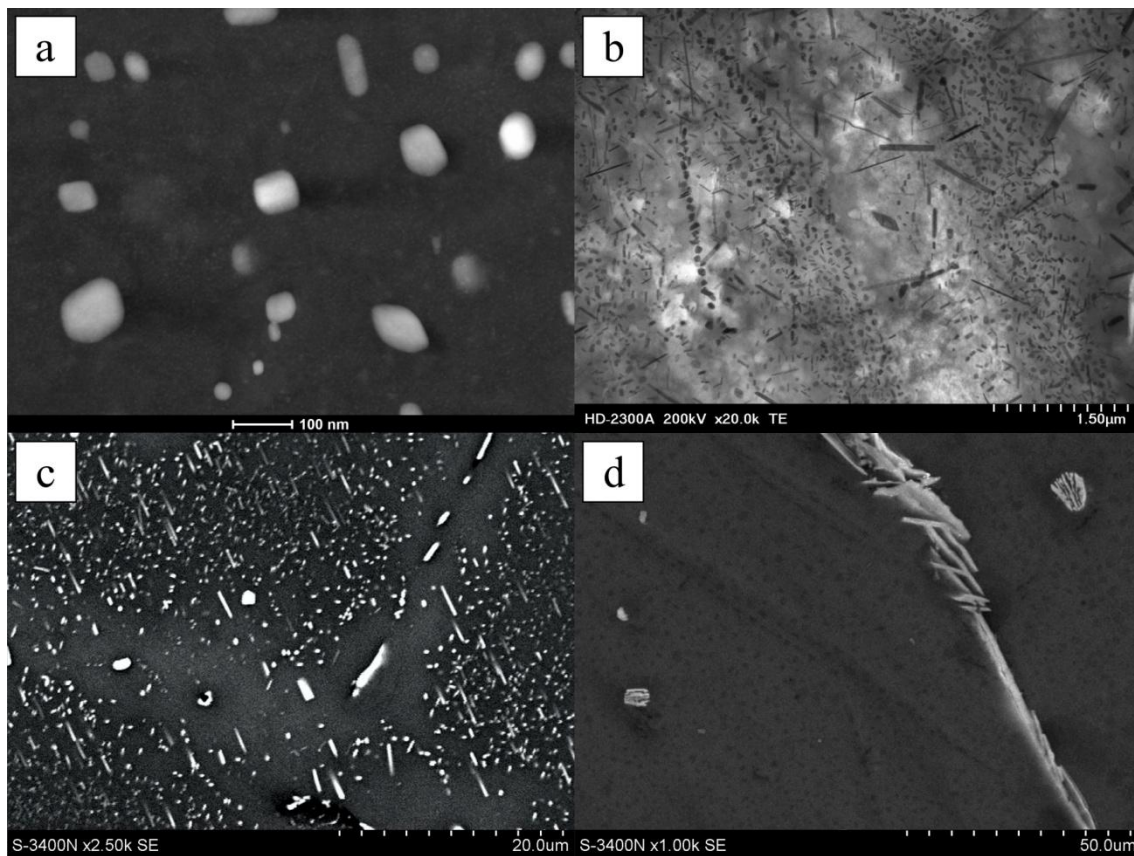
Przebieg krzywej dylatometrycznej, zarejestrowanej podczas izotermicznego starzenia stopu Mg-6Bi-0,5Zn wskazuje, że charakter zachodzących zjawisk strukturalnych jest podobny, jak w stopach Mg-6Bi oraz Mg-6Bi-0,5Mn (Rys. 124).



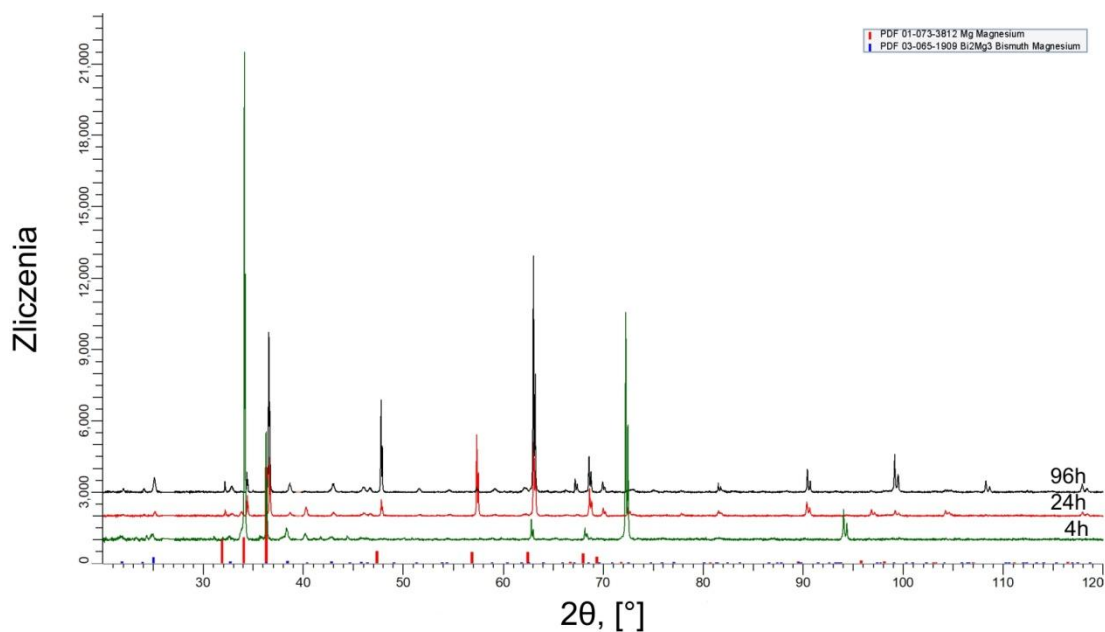
Rys. 124. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas starzenia oraz krzywa twardości stopu Mg-6Bi-0,5Zn starzonego w temperaturze 230°C

W ciągu pierwszych 24h starzenia następował wyraźny wzrost twardości, spowodowany wydzielaniem drobnych poligonalnych cząstek fazy  $Mg_3Bi_2$  typu II. Ich ilość w stopie z dodatkiem cynku była znacząco większa, niż w pozostałych badanych stopach. Równolegle zachodził rozrost dużych wydzieleni typu I o morfologii igieł lub płytek, które stosunkowo licznie występowały w strukturze stopu Mg-6Bi-0,5Zn po 24h, gdy osiągał on stan maksymalnego umocnienia. Dominującym typem wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  były poligonalne cząstki typu II, jednak obecność dużej liczby masywnych wydzieleni typu I wskazuje na jej niższą stabilność (Rys. 125b). Potwierdzeniem tego jest również obecność licznych wydzieleni nieciągłych na granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w strukturze stopu po 96h starzenia (Rys. 125b). Długotrwałe starzenie stopu Mg-6Bi-0,5Zn prowadzi do całkowitego rozpuszczenia dyspersyjnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  i wzrostu grubopłytkowych wydzieleni nieciągłych na granicach ziaren roztworu stałego. Wydzielenia nieciągłe fazy  $Mg_3Bi_2$  obserwowano także we wnętrzach ziaren  $\alpha$ -Mg. Podobnie jak w przypadku stopu Mg-6Bi, jedyną fazą międzymetaliczną, zidentyfikowaną w stopie Mg-6Bi-0,5Zn była faza  $Mg_3Bi_2$  (Rys. 126).



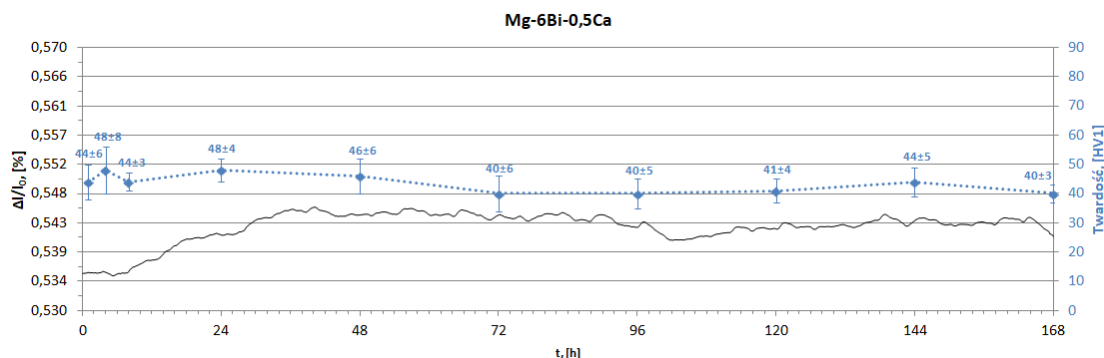


Rys. 125. Mikrostruktura stopu Mg-6Bi-0,5Zn po starzeniu w temperaturze 230°C: 4h (a), 24h (b), 96h (c), 168h (d), ; HAADF-STEM (a), TEM – pole jasne (b), SEM - SE (c, d)



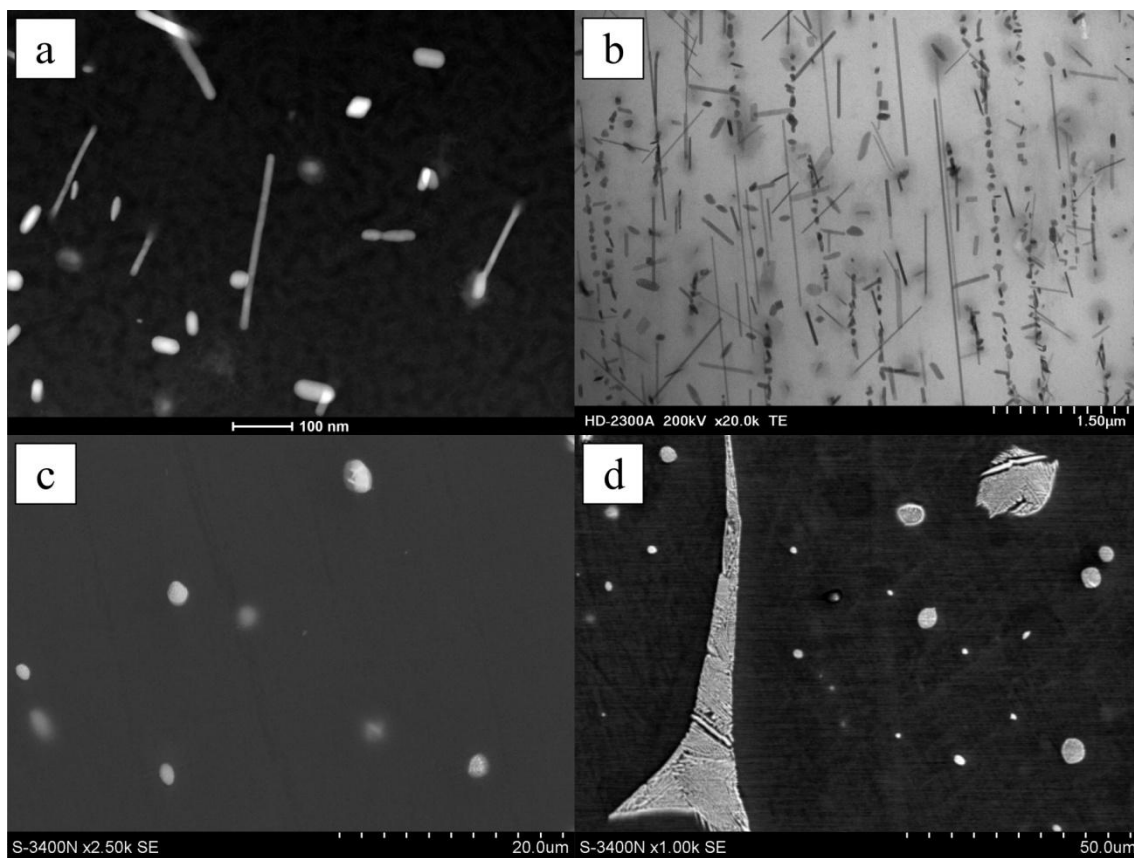
Rys. 126. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla próbek stopu Mg-6Bi-0,5Zn po różnym czasie starzenia

Dodatek wapnia spowodował znaczące zmiany w przebiegu krzywej dylatometrycznej, zarejestrowanej podczas izotermicznego starzenia stopu Mg-6Bi-0,5Ca. Można na niej wyróżnić dwa fragmenty, w których następuje wyraźny wzrost objętości próbki, a następnie jej ponowny spadek (Rys. 127).

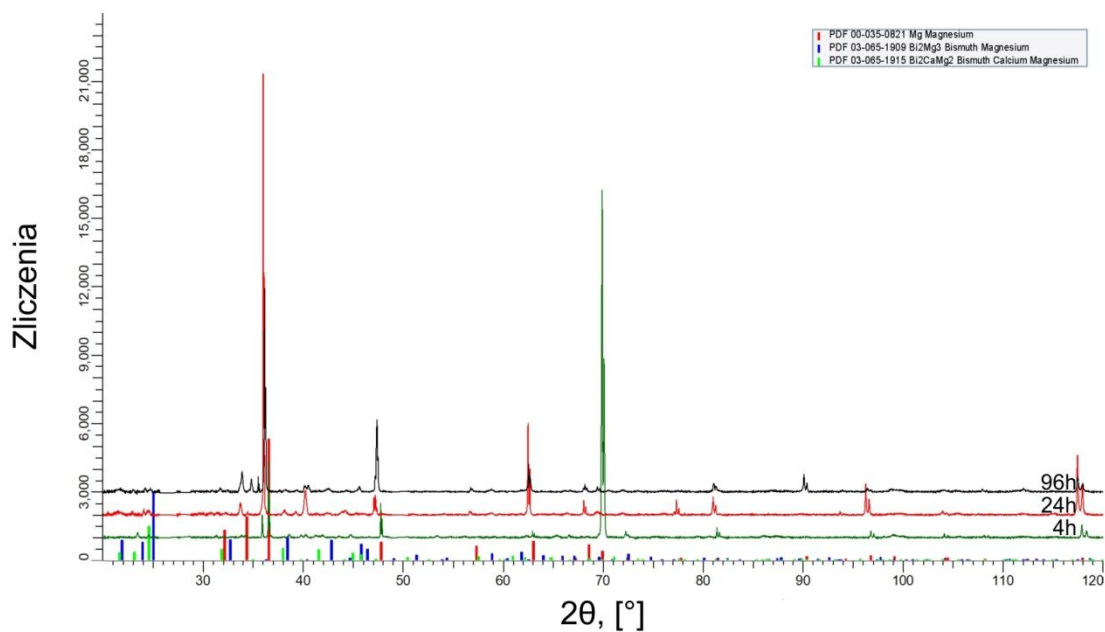


Rys. 127. Krzywa dylatometryczna zarejestrowana podczas starzenia oraz krzywa twardości stopu Mg-6Bi-0,5Ca starzonego w temperaturze 230°C

Pierwszy z nich jest związany ze wzrostem dużych, iglastych lub płytkowych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  typu I. Stop Mg-6Bi-0,5Ca był jedynym z badanych stopów, w którym stanowiły one dominujący typ w stanie maksymalnego umocnienia (Rys. 128a, b). Ich ilość była jednak znacznie mniejsza, niż ilość wydzieleni, powstających na tym etapie w pozostałych badanych stopach, dlatego efekt umocnienia spowodowany ich obecnością był znikomy i przejawiał się jedynie nieznacznym wzrostem twardości w stosunku do stanu lanego. Następnie twardość ponownie malała do wartości porównywalnych ze stopem w stanie lanych. Jej spadek wynikał z rozpuszczania i sferoidyzacji wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  typu I, w efekcie czego w strukturze stopu po 96h starzenia występowały liczne kuliste cząstki fazy  $Mg_3Bi_2$  o średnicy kilku mikrometrów (Rys. 128c). Drugi fragment krzywej, na którym następuje wzrost objętości próbki jest związany z zarodkowaniem i rozrostem nieciągłych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Towarzyszy mu również nieznaczny wzrost twardości stopu. Wcześniejsze badania wykazały, że nieciągłe wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  zarodkują na granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg lub niewielkich cząstkach potrójnej fazy międzymetalicznej  $Mg_2Bi_2Ca$ . Jej obecność już na wczesnych etapach starzenia jest bezpośrednią przyczyną istotnych zmian w procesach wydzieleniowych, zachodzących w stopie Mg-6Bi-0,5Ca w stosunku do pozostałych badanych stopów (Rys. 129). Po 168h starzenia struktura stopu Mg-6Bi-0,5Ca jest bardzo zbliżona do struktury w stanie lanym (Rys. 128c). Występują w niej duże obszary eutektyczne  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$ , tworzące siatkę na granicach ziaren  $\alpha$ -Mg oraz kuliste obszary eutektyczne we wnętrzu ziaren roztworu stałego (Rys. 128d).



Rys. 128. Mikrostruktura stopu Mg-6Bi-0,5Ca po starzeniu w temperaturze 230°C: 4h (a), 24h (b), 96h (c), 168h (d), ; HAADF-STEM (a), TEM – pole jasne (b), SEM - SE (c, d)



Rys. 129. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla próbek stopu Mg-6Bi-0,5Ca po różnym czasie starzenia

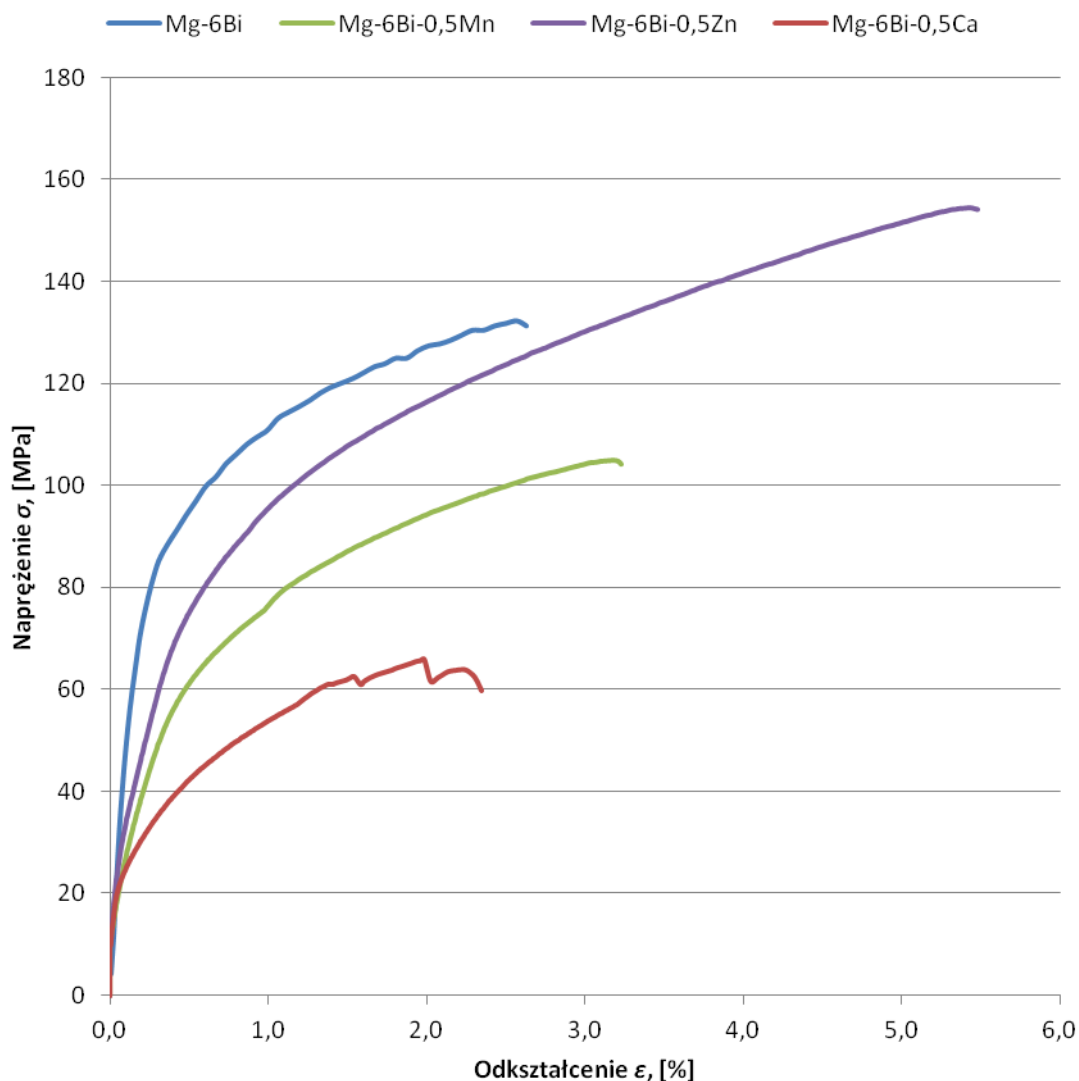
### **6.5.3. Wpływ mikrostruktury i składu chemicznego na właściwości wytrzymałościowe stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) po procesach utwardzania wydzieleniowego**

Najlepsze właściwości wytrzymałościowe po utwardzaniu wydzieleniowym wykazał stop z dodatkiem cynku (Tab. 45). W stanie maksymalnego umocnienia dominującym typem wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w jego strukturze były drobne, koherentne z osnową poligonalne wydzielenia typu II. Stop Mg-6Bi-0,5Zn charakteryzował się też najwyższą plastycznością spośród badanych stopów. Obecność dużej ilości wydzieleni typu II stwierdzono także w strukturze stopu Mg-6Bi, który również wykazał znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych w stosunku do stanu lanego. Dodatek manganu sprzyja zarodkowaniu podczas starzenia stopów Mg-Bi drobnych, płytkowych wydzieleni typu I. Nie mają one tak istotnego wpływu na wytrzymałość stopów Mg-Bi, jak wydzielenia typu II, ale ze względu na ich dużą ilość w strukturze stopu Mg-6Bi-0,5Mn w stanie maksymalnego umocnienia, stwierdzono istotny wzrost jego właściwości wytrzymałościowych w porównaniu ze stanem lanym. Najniższą wytrzymałością charakteryzował się stop z dodatkiem wapnia. Stwierdzono, że wapń obniża zakres trwałości fazy  $Mg_3Bi_2$ . Ponadto już po 4 godzinach starzenia w jego strukturze występowały wydzielenia potrójnej fazy międzymetalicznej  $Mg_2Bi_2Ca$ , która wiąże część bizmutu, obniżając jego zawartość w przesyconym roztworze stałym. Powoduje to znaczny spadek ilości wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  powstających w trakcie starzenia. W stanie maksymalnego umocnienia w strukturze stopu Mg-6Bi-0,5Ca dominowały duże wydzielenia typu I o morfologii igieł lub płytek. Mimo, że występują one na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg ich ilość była zbyt mała, aby zapewnić wystarczający efekt umocnienia, co skutkowało jedynie nieznaczną poprawą właściwości wytrzymałościowych stopu Mg-6Bi-0,5Ca w stosunku do stanu lanego.

Przeprowadzone badania wykazały, że właściwości wytrzymałościowe stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) zależą nie tylko od ilości wydzieleni, powstających podczas starzenia, ale także od ich cech morfologicznych. Stwierdzono, że największy wpływ na wytrzymałość badanych stopów Mg-Bi mają koherentne wydzielenia typu II, co potwierdza teorię, zaproponowaną przez Sun i in. [215]

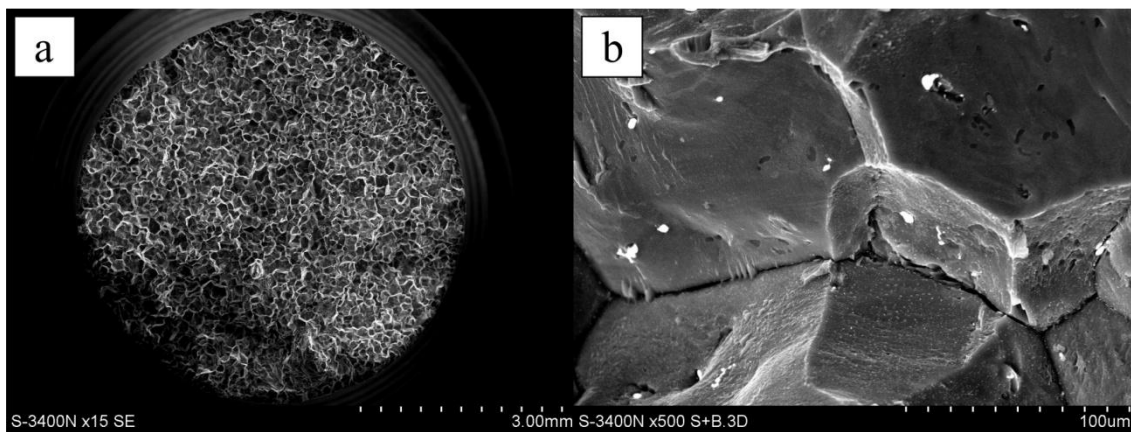
Tab. 45. Właściwości wytrzymałościowe badanych stopów Mg-Bi po utwardzaniu wydzieleniowym

	Mg-6Bi	Mg-6Bi-0,5Ca	Mg-6Bi-0,5Mn	Mg-6Bi-0,5Zn
$R_m$ [MPa]	123	66	105	154
$R_{p0,2}$ [MPa]	88	38	63	72
$A_1$ [%]	3	3	4	5



Rys. 130. Krzywe rozciągania badanych stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca) po utwardzaniu wydzieleniowym

Mimo znacznej poprawy właściwości wytrzymałościowych badanych stopów Mg-Bi po utwardzaniu wydzieleniowym charakter przelomów nie zmienił się w stosunku do stanu lanego (Rys. 131). Pęknięcie nadal następuje po granicach ziaren  $\alpha$ -Mg i ma charakter międzykrystaliczny. Wskazuje to na niewystarczającą efektywność wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  w umacnianiu granic ziaren.



Rys. 131. Powierzchnia przełomu stopu Mg-6Bi-0,5Zn, charakteryzującego się najwyższą wytrzymałością po utwardzaniu wydzieleniowym; SEM-SE (a), SEM-SE+BSE3D (b)

## 7. PODSUMOWANIE

Realizacja niniejszej rozprawy doktorskiej motywowana była zapotrzebowaniem przemysłu na nowe stopy magnezu do pracy w podwyższonej temperaturze niezawierające pierwiastków ziem rzadkich. Wysoka cena i trudnodostępność tych dodatków stopowych ogranicza zastosowanie komercyjnych stopów magnezu z układu Mg-RE-Zr na szeroką skalę. Stopy Mg-RE-Zr uzyskują wysokie właściwości wytrzymałościowe oraz odporność na pełzanie w procesach utwardzania wydzieleniowego, w wyniku których w ich strukturze powstają dyspersyjne cząstki faz międzymetalicznych o wysokiej temperaturze topnienia i dużej stabilności termodynamicznej. Stopy Mg-Bi z uwagi na podatność na utwardzanie wydzieleniowe stanowią potencjalną alternatywę dla stosowanych obecnie komercyjnych stopów magnezu do pracy w podwyższonej temperaturze. Jednak aktualny stan wiedzy na temat zachodzących w nich procesów wydzieleniowych ogranicza się do zaledwie kilku publikacji naukowych. Wyniki uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej pozwoliły na weryfikację tej wiedzy oraz uzupełnienie i częściowe usystematyzowanie informacji na temat wpływu dodatków stopowych na mikrostrukturę, właściwości i procesy wydzieleniowe w stopach Mg-Bi.

Mikrostruktura badanych stopów Mg-Bi w stanie lanym składa się z dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz fazy międzymetalicznej  $Mg_3Bi_2$ , tworzącej z roztworem stałym mieszaninę eutektyczną  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$ . Wzrost zawartości bizmutu w stopie powoduje rozdrobnienie ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz wzrost twardości, jednak powyżej 6% mas. Bi nie jest on już istotny. Rozdrobnienie ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg jest związane z morfologią eutektyki  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$ . W stopach zawierających więcej niż 6% mas. Bi tworzy ona ciągłą siatkę na granicach ziaren  $\alpha$ -Mg, ograniczając ich rozrost. We wszystkich badanych stopach stwierdzono także segregację bizmutu w kierunku granic ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Atomy i drobne wydzielenia manganu mogą pełnić rolę heterogenicznych zarodków krystalizacji. Dlatego wprowadzenie mikrodotatku Mn w ilości 0,5% mas. powoduje rozdrobnienie ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz eutektyki  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$ . Badania mikrostruktury stopu Mg-Bi z dodatkiem manganu wykazały obecność tego pierwiastka zarówno w roztworze stałym, jak i w wydzieleniach fazy  $Mg_3Bi_2$ . Dodatek 0,5% mas. Zn powoduje obniżenie temperatury solidus stopów Mg-Bi i zwiększa przechłodzenie podczas krzepnięcia, co sprzyja rozdrobnieniu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Cynk rozpuszcza się także

w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg, powodując umocnienie roztworowe stopów Mg-Bi. Nie stwierdzono jednak obecności Zn w wydzieleniach fazy  $Mg_3Bi_2$  ani jego wpływu na morfologię eutektyki  $\alpha$ -Mg+ $Mg_3Bi_2$ . Wprowadzenie dodatku 0,5% mas. wapnia powoduje modyfikację składu fazowego stopu. Podczas krzepnięcia powstaje potrójna faza międzymetaliczna  $Mg_2Bi_2Ca$ , charakteryzująca się wyższą temperaturą topnienia i stabilnością termodynamiczną, niż faza  $Mg_3Bi_2$ . Wyniki symulacji krzepnięcia stopu Mg-6Bi-0,5Ca wykazały, że dodatek wapnia powoduje znaczne zawężenie zakresu występowania fazy ciekłej i zmniejsza przechłodzenie, co było prawdopodobną przyczyną znacznego rozrostu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w tym stopie. Nie stwierdzono zawartości wapnia w dendrytach  $\alpha$ -Mg, natomiast badania mikrostruktury wykazały, że rozpuszcza się od w fazie  $Mg_3Bi_2$ . We wnętrzach jej wydzieleni występowały nieliczne drobne cząstki fazy  $Mg_2Bi_2Ca$ . Ponieważ wyniki symulacji krzepnięcia były częściowo rozbieżne z wynikami badań mikrostruktury mechanizm ich powstawania jest niejasny. Rentgenowska analiza fazowa wykazała jednak, że fazy  $Mg_3Bi_2$  oraz  $Mg_2Bi_2Ca$  krystalizują w tej samej sieci, mogą więc wzajemnie się rozpuszczać. Z tego względu uznano za prawdopodobne, że wydzielenia fazy  $Mg_2Bi_2Ca$  powstają w wyniku lokalnego wzrostu stężenia Ca w fazie  $Mg_3Bi_2$  w stanie ciekłym lub stałym. W stopie Mg-Bi z dodatkiem wapnia stwierdzono także obecność drobnych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w pobliżu granic dendrytów. Wynikała ona z większego przesyconia roztworu stałego bizmutem, niż w przypadku pozostałych badanych stopów, spowodowanego szybszym krzepnięciem. Niskie właściwości wytrzymałościowe badanych stopów w stanie lanym wynikają z obecności twardych i kruchych wydzieleni fazy międzymetalicznej  $Mg_3Bi_2$  na granicach ziaren  $\alpha$ -Mg. Stanowiły one miejsca inicjacji pęknięć. Jedynie w przypadku stopu z dodatkiem wapnia przełom miał charakter transkrystaliczny, co powiązano ze znacznie większą średnicą ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w tym stopie.

Przesycanie stopów Mg-Bi zawierających 6% mas. Bi w temperaturze 525°C pozwala na całkowite rozpuszczenie wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w roztworze stałym i uzyskanie po szybkim schłodzeniu struktury przesyconego bizmutem roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Czas całkowitego zaniku fazy  $Mg_3Bi_2$  zależy jednak od składu chemicznego stopu. Badania dylatometryczne oraz badania mikrostruktury wykazały, że Mn i Ca stabilizują fazę  $Mg_3Bi_2$ . Mimo, że przeprowadzone badania nie wykazały zmian składu fazowego stopu Mg-6Bi-0,5Mn związanych z wprowadzeniem dodatku manganu, rozpuszczanie tego pierwiastka w fazie  $Mg_3Bi_2$  może powodować wzrost temperatury



jej topnienia. Możliwość taką sugerują wyniki symulacji składu chemicznego stopu Mg-6Bi-0,5Mn metodą CALPHAD. W ujęciu globalnym efekt ten jest znikomy (około  $3\div 5^{\circ}\text{C}$ ), jednak lokalny wzrost stężenia Mn w wydzieleniach fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  może go potęgować. W przypadku modyfikacji fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  wapniem, w miarę jej rozpuszczania dochodzi do lokalnego wzrostu stężenia Ca, w wyniku czego przekształca się ona w stabilniejszą termodynamicznie fazę  $\text{Mg}_2\text{Bi}_2\text{Ca}$ , której wydzielenia zanikały dopiero po 24h przesycania. Ponieważ fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  i  $\text{Mg}_2\text{Bi}_2\text{Ca}$  mogą wzajemnie się rozpuszczać, w efekcie może również dochodzić do wzrostu temperatury topnienia wydzieleni. W stopie z dodatkiem cynku rozpuszczanie wydzieleni fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  zachodziło z większą intensywnością, szczególnie w początkowej fazie przesycania. Cynk nie tworzy z bizmutem żadnych faz międzymetalicznych. Ponadto badania składu chemicznego nie wykazały obecności tego pierwiastka w fazie  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ . Jako metal przejściowy Zn może jednak zwiększać gęstość wakansów w roztworze stałym  $\alpha$ -Mg, przyczyniając się do wzrostu dyfuzyjności Bi w magnezie, a tym samym do intensyfikacji rozpuszczania wydzieleni fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  podczas przesycania. W przypadku wszystkich badanych stopów nie stwierdzono istotnego rozrostu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz spadku twardości do momentu zaniku wydzieleni fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ . Jednak po ich rozpuszczeniu następował znaczący wzrost średniej średnicy ziarna  $\alpha$ -Mg i spadek twardości stopu. Pozwala to wnioskować, że wydzielenia fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  efektywnie stabilizują granice ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg w podwyższonej temperaturze. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono czas przesycania na 16h w przypadku stopów Mg-6Bi oraz Mg-6Bi-0,5Zn oraz 24h w przypadku stopów Mg-6Bi-0,5Mn i Mg-6Bi-0,5Ca.

Sekwencja wydzieleniowa w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi rozpoczyna się od zarodkowania drobnych, koherentnych z osnową wydzieleni o średnicy kilku nanometrów. Następnie dochodzi do ich rozrostu i różnicowania na dwa rodzaje: poligonalne typu II, koherentne z osnową oraz drobne, płytkowe typu I, niekoherentne lub częściowo koherentne z osnową. W miarę wydłużania czasu starzenia ich ilość wzrasta i tworzą one charakterystyczne równoległe pasma. Po około 24h starzenia na płaszczyznach pryzmatycznych komórki elementarnej  $\alpha$ -Mg pojawiają się również duże wydzielenia typu I o morfologii igieł lub płytek. Długotrwałe starzenie stopów Mg-Bi prowadzi do rozpuszczania drobnych wydzieleni fazy  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  i rozrostu wydzieleni typu I o morfologii igieł lub płytek, występujących na płaszczyznach pryzmatycznych  $\alpha$ -Mg. Po 96h starzenia w strukturze występują wyłącznie masywne, płytkowe wydzielenia typu I.

Zaobserwowano także nieciągłe wydzielanie fazy  $Mg_3Bi_2$  przy granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg, tworzącej z  $\alpha$ -Mg eutektykę o morfologii płytkowej. Stwierdzono blisko dwukrotny wzrost właściwości mechanicznych stopu Mg-6Bi po utwardzaniu wydzieleniowym. W stanie maksymalnego umocnienia w jego strukturze występowały głównie drobne poligonalne wydzielania fazy  $Mg_3Bi_2$  typu II oraz płytkowe wydzielania typu I. Obserwowano także niewielką ilość wydzieleni typu I o morfologii igieł lub płytek. Znikowi drobnym wydzieleniom fazy  $Mg_3Bi_2$  towarzyszył spadek twardości. Poszczególne etapy sekwencji wydzieleniowej w stopach Mg-Bi z dodatkiem manganu przebiegały podobnie, jak w stopach dwuskładnikowych. Badania mikrostruktury wykazały jednak obecność niewielkich skupisk manganu we wnętrzach wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Wydzielenia te sklasyfikowano jako płytkowe typu I, natomiast skupiska atomów Mn zidentyfikowano jako fazę  $\alpha$ -Mn. Na tej podstawie wywnioskowano, że drobne wydzielania fazy  $\alpha$ -Mn stanowią zarodki dla wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ , w szczególności dla płytkowych wydzieleni typu I. Pewna ilość manganu była także równomiernie rozpuszczona we wspomnianych wydzieleniach, co może powodować degenerację struktury krystalicznej fazy  $Mg_3Bi_2$  i stanowić przyczynę częściowej utraty ich koherencji z osnową  $\alpha$ -Mg. Mangan wpływał jednak znacząco na ich stabilność termodynamiczną i zapobiegał przestarzeniu stopu. W przypadku stopu Mg-6Bi-0,5Mn również stwierdzono istotny wzrost właściwości mechanicznych po obróbce cieplnej. Nie był on jednak tak znaczący, jak w przypadku stopu Mg-6Bi oraz Mg-6Bi-0,5Zn. Wskazuje to na zależność właściwości mechanicznych stopów Mg-Bi od typu wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ , powstających w procesach utwardzania wydzieleniowego. Sekwencja wydzieleniowa w stopach Mg-Bi z dodatkiem cynku rozpoczyna się wcześniej, niż w przypadku innych badanych stopów. Istnieje przypuszczenie, że ma to związek z powstawianiem stref G-P lub wydzielaniem drobnych cząstek faz z układu Mg-Zn o grubości kilku warstw atomowych. Obserwowane wydzielania charakteryzowały się iglastą lub płytkową morfologią i mogły stanowić heterogeniczne zarodki dla wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Dominującym typem wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  w stopie Mg-6Bi-0,5Zn były poligonalne wydzielania typu II. Stop ten osiągał najwyższe właściwości mechaniczne po utwardzaniu wydzieleniowym spośród wszystkich badanych stopów, co pozwala wnioskować, że mają one decydujący wpływ na wytrzymałość stopów Mg-Bi. Cynk wpływa jednak negatywnie na stabilność termodynamiczną wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . Na podstawie badań mikrostruktury wywnioskowano, że segregacja atomów Zn w kierunku jej

wydzieleń powoduje lokalny wzrost gęstości wakansów, co sprzyja dyfuzji bizmutu w kierunku osnowy  $\alpha$ -Mg i ułatwia ich rozpuszczanie. Po długotrwałym starzeniu w stopie Mg-Bi z dodatkiem cynku obserwowano także znaczne ilości nieciągłych wydzieleń fazy  $Mg_3Bi_2$ , tworzących płytkową eutektykę z roztworem stałym  $\alpha$ -Mg przy granicach jego ziaren. Wprowadzenie nawet niewielkiego dodatku wapnia do stopów Mg-Bi skutkuje znacznym pogorszeniem podatności na utwardzanie wydzieleniowe. W początkowych etapach sekwencji wydzieleniowej powstaje niewielka ilość poligonalnych wydzieleń fazy  $Mg_3Bi_2$  typu II oraz drobnych płytkowych wydzieleń typu I. Ulegają one jednak szybkiemu rozpuszczaniu, a dominującym typem wydzieleń stają się wydzielenia typu I o morfologii igieł lub płytek i rozmiarach przekraczających 500 nm. Powyżej 250°C obserwowano ich rozpuszczanie i wzrost nieciągłych wydzieleń fazy  $Mg_3Bi_2$ , tworzących z roztworem stałym eutektykę o morfologii płytkowej. Zarodkują one na drobnych cząstkach fazy  $Mg_2Bi_2Ca$  oraz na granicach ziaren roztworu stałego  $\alpha$ -Mg. Szybki zanik dyspersyjnych wydzieleń fazy  $Mg_3Bi_2$  oraz jej wydzielenie nieciągłe były bezpośrednią przyczyną niskich właściwości wytrzymałościowych stopu Mg-6Bi-0,5Ca, które były porównywalne do właściwości w stanie lanym.

Przeprowadzone badania stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (Mn, Zn, Ca) w stanie lanym umożliwiły osiągnięcie celu poznawczego pracy, który stanowiła *charakterystyka mikrostruktury i właściwości odlewanych grawitacyjnie stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)*. Opracowana *metodyka badań dylatometrycznych stopów Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)* pozwoliła na stosunkowo precyzyjne określenie temperatury, czasu i charakteru kluczowych przemian fazowych zachodzących podczas obróbki cieplnej badanych stopów oraz dobór jej docelowych parametrów, co stanowiło cel metodyczny rozprawy doktorskiej. Zastosowanie opracowanej metodyki w połączeniu z badaniami mikrostruktury doprowadziło do zrealizowania celu naukowego, którym było *scharakteryzowanie procesów wydzieleniowych zachodzących podczas rozpadu przesyconego roztworu stałego w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (X = Mn, Zn, Ca)* oraz weryfikacji postawionej tezy. Uzyskane wyniki badań, których analiza umożliwiła określenie wpływu składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej na zachodzące w stopach Mg-Bi oraz Mg-Bi-X (Mn, Zn, Ca) procesy wydzieleniowe pozwoliły na jej potwierdzenie.

## 8. WNIOSKI

Analiza wyników badań pozwoliła na wyciągnięcie następujących wniosków końcowych:

- 1) Mikrostruktura stopów Mg-Bi w stanie lanym składa się z dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz mieszaniny eutektycznej  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>. Wzrost zawartości bizmutu do około 6% mas. powoduje rozdrobnienie ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg oraz zmianę morfologii eutektyki  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> z całkowicie rozdzielonej na płytkową lub włóknistą.
- 2) Drobne cząstki Mn mogą stanowić zarodki krystalizacji dla dendrytów roztworu stałego i wydzielen fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, powodując rozdrobnienie ziarna  $\alpha$ -Mg i eutektyki  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> w stanie lanym. Zn obniża temperaturę solidus stopów Mg-Bi i umacnia je roztworowo. Powoduje także rozdrobnienie ziarna  $\alpha$ -Mg. Dodatek Ca skutkuje powstawaniem wydzielen fazy Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca. Ca zawęży także zakres występowania fazy ciekłej i zmniejsza przechłodzenie stopu, co prowadzi do znacznego rozrostu ziarna roztworu stałego  $\alpha$ -Mg.
- 3) Czas całkowitego zaniku wydzielen fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> w stopach Mg-Bi zawierających 6% mas. Bi podczas przesycania w temperaturze 525°C zależy od składu chemicznego stopu. Ca i Mn stabilizują fazę Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, powodując wydłużenie czasu całkowitego zaniku fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, natomiast Zn powoduje wzrost intensywności rozpuszczania wydzielen tej fazy, szczególnie w początkowym stadium przesycania. Wydzielenia fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> zapobiegają rozrostowi ziarna  $\alpha$ -Mg i spadkowi twardości stopu do czasu ich rozpuszczenia.
- 4) Proces wydzielania w dwuskładnikowych stopach Mg-Bi przebiega według następującej sekwencji:  $\alpha$ -Mg → drobne wydzielenia o średnicy kilku nm (koherentne) → poligonalne wydzielenia fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> typu II (koherentne) oraz drobne, płytkowe wydzielenia typu I (niekoherentne lub częściowo koherentne) → iglaste lub płytkowe wydzielenia typu I (niekoherentne).
- 5) Zn sprzyja powstawaniu w procesach utwardzania wydzieleniowego poligonalnych wydzielen fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> typu II. Powoduje jednak spadek stabilności termodynamicznej fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, prowadzący do ich szybszego rozpuszczania się i sprzyja nieciągłemu wydzielaniu fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> przy granicach ziaren. Dodatek wapnia powoduje powstawanie w strukturze masywnych wydzielen fazy Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>. Zarodkują one na drobnych cząstkach fazy Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Ca, a w miarę wydłużania czasu

starzenia następuje ich nieciągły wzrost, który przyczynia się do znacznego spadku ilości dyspersyjnych cząstek fazy  $Mg_3Bi_2$ , powstających w wyniku wydzielania ciągłego. Mangan sprzyja zarodkowaniu płytkowych wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$  typu I, charakteryzujących się wysoką stabilnością termodynamiczną.

- 6) Wzrost właściwości wytrzymałościowych stopów Mg-Bi warunkowany jest rozmiarem oraz morfologią wydzieleni fazy  $Mg_3Bi_2$ . W stanie maksymalnego umocnienia w strukturze utwardzanych wydzieleniowo stopów Mg-6Bi, Mg-6Bi-0,5Mn oraz Mg-6Bi-0,5Zn występowały drobne koherentne wydzielenia fazy  $Mg_3Bi_2$  typu II, drobne płytkowe wydzielenia typu I oraz nieliczne wydzielenia typu I o morfologii igieł lub płytek. Natomiast w stopie Mg-6Bi-0,5Ca stwierdzono znikomy efekt umocnienia wydzieleniowego. Przyczyną była niewielka ilość powstających w trakcie starzenia wydzieleni, wynikająca z nieciągłego wydzielania fazy  $Mg_3Bi_2$ .

## LITERATURA

- [1] S. Gates-Rector and T. Blanton, "The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database," *Powder Diffr.*, vol. 34, no. 4, pp. 352–360, 2019.
- [2] M. Gupta; and S. N. M. Ling;, *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites*. John Wiley & Sons, 2011.
- [3] B. L. Mordike and T. Ebert, "Magnesium Properties - applications - potential," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 302, no. 1, pp. 37–45, 2001.
- [4] J. Song, J. She, D. Chen, and F. Pan, "Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–41, 2020.
- [5] "European Aluminum Report." [https://www.european-aluminium.eu/media/3284/2021-10-22-joint-statement\\_magnesium-supply-crisis-in-europe\\_final.pdf](https://www.european-aluminium.eu/media/3284/2021-10-22-joint-statement_magnesium-supply-crisis-in-europe_final.pdf).
- [6] "WebElements.com - Magnesium" <https://www.webelements.com/magnesium/>
- [7] D. S. Kumar, C. T. Sasanka, K. Ravindra, and K. N. S. Suman, "Magnesium and Its Alloys in Automotive Applications – A Review," *Am. J. Mater. Sci. Technol.*, no. January, 2015.
- [8] M. Pekguleryuz, K. Kainer, and A. Kaya, Eds., *Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy*. New York: Elsevier, 2013.
- [9] W. Wulandari, G. A. Brooks, M. a Rhamdhani, and B. J. Monaghan, "Magnesium : Current and Alternative Production Routes," *Chemeca 2010 Eng. Edge; 26-29 Sept. 2010, Hilt. Adelaide, South Aust.*, no. August, p. 347, 2008.
- [10] M. Pekguleryuz and L. Mackenzie, Eds., "Pilot Plant Demonstration of the Mintek Thermal Magnesium Process," in *Proceedings of the Conference of Metallurgists*, 2006.
- [11] K. Tayama and S. Kimura, "High purity metals, Process and apparatus for producing them by enhanced purification," European Patent 1335030.
- [12] S. R. Mohamed, S. Friedrich, and B. Friedrich, "Refining principles and technical methodologies to produce ultra-pure magnesium for high-tech applications," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2019.
- [13] "International Magnesium Association" <https://www.intlmag.org>.
- [14] CM Group and CME Group, "Magnesium – Abundant and Cheap or a Strategic Blindspot?," 2020.
- [15] E. C. House, "A new ligature," *Chicago Med. J. Exam.*, vol. 172, no. 2, p. 11, 1878.
- [16] M. G. Seeling, "A study of magnesium wire as an absorbable suture and ligature material," *Arch. Surg.*, vol. 8, no. 2, pp. 669–680, 1924.
- [17] E. W. Andrews, "Absorbable metal clips as substitutes for ligatures and deep sutures in wound closure," *J. Am. Med. Assoc.*, vol. 69, no. 4, pp. 278–281, 1917.
- [18] <https://www.hydro.com/en/about-hydro/company-history/1946---1977/1950-the-metal-is-magnesium-the-car-is-the-beetle/>.
- [19] <http://vwparts.aircooled.net/v/vspfiles/photos/OEM-VW-Engine-Case-2.jpg>.
- [20] [https://airandspace.si.edu/collection-objects/northrop-xp-56-black-bullet/nasm\\_A19600303000](https://airandspace.si.edu/collection-objects/northrop-xp-56-black-bullet/nasm_A19600303000).
- [21] <https://acesflyinghigh.files.wordpress.com/2014/07/usaf-convair-b-36d-090821-f-1234s-101.jpg>.
- [22] H. E. Friedrich and B. L. Mordike, Eds., *Magnesium Technology. Metallurgy, Design Data, Applications*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [23] C. J. P. Ball, "The history of magnesium," *J. Am. Soc. Nav. Eng.*, vol. 69, no. 1,

- pp. 81–94, 1957.
- [24] F. Witte, “Reprint of: The history of biodegradable magnesium implants: A review,” *Acta Biomater.*, vol. 23, no. S, pp. S28–S40, 2015.
- [25] M. Avedesian and H. Baker, *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*. ASM International, 1999.
- [26] <https://history.nasa.gov/SP-4206/p246c.htm>.
- [27] <https://www.ibiblio.org/apollo/LVDC.html>.
- [28] M. R. Stoudt, “Magnesium: Applications and advanced processing in the automotive industry,” *JOM*, vol. 60, no. 11, p. 56, 2008.
- [29] M. A. Easton *et al.*, “Magnesium Alloy Applications in Automotive Structures,” *JOM*, vol. 60, no. 11, pp. 57–62, 2008.
- [30] K. Johnson, “Magnesium automotive applications: Magnesium automotive applications have been increasing over the past several years, but its high cost may become more significant than its low density and thin-wall capability,” *Adv. Mater. Process.*, vol. 160, no. 6, pp. 62–66, 2002.
- [31] M. O. Pekguleryuz, E. Baril, P. Labelle, and D. Argo, “Creep resistant Mg-Al-Sr alloys,” *J. Adv. Mater. Process.*, vol. 35, no. 3, pp. 32–38, 2003.
- [32] [https://www.press.bmwgroup.com/united-kingdom/article/detail/T0016612EN\\_GB/engine-technology-bmw-presskit?language=en\\_GB](https://www.press.bmwgroup.com/united-kingdom/article/detail/T0016612EN_GB/engine-technology-bmw-presskit?language=en_GB).
- [33] B. Zberg, P. J. Uggowitz, and J. F. Löffler, “MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 11, pp. 887–891, 2009.
- [34] “ASTM B275-02: Standard Practice For Codification Of Certain Nonferrous Metals And Alloys, Cast And Wrought.” .
- [35] “ASTM B951-11: Standard Practice for Codification of Unalloyed Magnesium and Magnesium-Alloys, Cast and Wrought.” 2018.
- [36] “PN-EN 1754:2015-10 - wersja angielska: Magnez i stopy magnezu - System oznaczenia anod, gąsek i odlewów - Symbole materiału i numery materiału.” .
- [37] Y. Guangyin, S. Yangshan, and D. Wenjiang, “Effect of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 308, no. 1–2, pp. 38–44, 2001.
- [38] E. Aghion, B. Bronfin, F. Von Buch, S. Schumann, and H. Friedrich, “Newly Developed Magnesium Alloys for Powertrain Applications,” *Jom*, vol. 55, no. 11, pp. 30–33, 2003.
- [39] Y. C. Lee, A. K. Dahle, and D. H. StJohn, “Grain refinement of magnesium,” in *Essential Readings in Magnesium Technology*, Cham: Springer, 2016, pp. 247–254.
- [40] L. A. Dobrzański, T. Tański, A. D. Dobrzańska-Danikiweicz, M. Król, S. Malara, and J. Domagała-Dubiel, “Struktura i własności stopów Mg-Al-Zn,” *Open Access Libr.*, vol. 5, no. 11, 2012.
- [41] P. Bakke, K. Pettersen, and H. Westengen, “Enhanced ductility and strength through re addition to magnesium die casting alloys,” *TMS Annu. Meet.*, no. January 2003, pp. 171–176, 2003.
- [42] L. Dobrzanski, L.A.; Tanski, T. and Cizek, “Influence of Al addition on microstructure of die casting magnesium alloys,” *J. Achi*, vol. 19, no. 2, pp. 49–55, 2006.
- [43] A. K. Dahle, Y. C. Lee, M. D. Nave, P. L. Schaffer, and D. H. StJohn, “Development of the as-cast microstructure in magnesium- aluminium alloys,” *J. Light Met.*, vol. 1, pp. 61–72, 2001.
- [44] A. A. Luo, “Recent magnesium alloy development for automotive powertrain applications,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 419, pp. 57–66, 2003.

- [45] H. Magnesium, "AE alloys - the new family of creep resistant die casting alloys," *Diecaster Bull.*, vol. 11, 2004.
- [46] S. Gorsse, C. R. Hutchinson, B. Chevalier, and J. F. Nie, "A thermodynamic assessment of the Mg-Nd binary system using random solution and associate models for the liquid phase," *J. Alloys Compd.*, vol. 392, no. 1–2, pp. 253–262, 2005.
- [47] P. Lyon, T. Wilks, and I. Syed, "The influence of alloying elements and heat treatment upon the properties of Elektron 21 (EV31A) alloy," *Magnes. Technol.*, pp. 303–308, 2005.
- [48] S. M. Zhu and J. F. Nie, "Serrated flow and tensile properties of a Mg-Y-Nd alloy," *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 1, pp. 51–55, 2004.
- [49] H. Baker, Ed., "Volume 3. Alloy phase diagrams," in *ASM Handbook*, ASM International, 1992.
- [50] N. Hort *et al.*, "Magnesium alloys as implant materials-Principles of property design for Mg-RE alloys," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 5, pp. 1714–1725, 2010.
- [51] D. Bian *et al.*, "In Vitro and in Vivo Studies on Biomedical Magnesium Low-Alloying with Elements Gadolinium and Zinc for Orthopedic Implant Applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 5, pp. 4394–4408, 2018.
- [52] M. Qian, D. H. StJohn, and M. T. Frost, "Heterogeneous nuclei size in magnesium-zirconium alloys," *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 8, pp. 1115–1119, 2004.
- [53] A. Rakowska, M. Podosek, and R. Ciach, "Some aspects of solidification and homogenisation of Mg-Ag alloys," *Mater. Des.*, vol. 18, no. 4–6, pp. 279–283, 1997.
- [54] M. A. Parvez, M. Medraj, E. Essadiqi, A. Muntasar, and G. Dénès, "Experimental study of the ternary magnesium-aluminium-strontium system," *J. Alloys Compd.*, vol. 402, no. 1–2, pp. 170–185, 2005.
- [55] J. E. Gruzleski and A. Aliravci, "Low Porosity, Fine Grain Sized Strontium-Treated Magnesium Alloy Castings," 1992.
- [56] T. Rzychoń, *Stopy Mg-Al-Ca-Sr przeznaczone do odlewania grawitacyjnego do form piaskowych. Struktura, właściwości i mechanizmy umocnienia*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2018.
- [57] A. Suzuki, N. D. Saddock, L. Riester, E. Lara-Curzio, J. W. Jones, and T. M. Pollock, "Effect of Sr additions on the microstructure and strength of a Mg-Al-Ca ternary alloy," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 38, no. 2, pp. 420–427, 2007.
- [58] A. Rudajevová and P. Lukáč, "Comparison of the thermal properties of AM20 and AS21 magnesium alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 397, no. 1–2, pp. 16–21, 2005.
- [59] J. P. Eom, Q. Jin, S. G. Lim, B. Y. Hur, and W. W. Park, "The effect of Ca addition on age hardening behaviors and mechanical properties in Mg-Zn alloy," *Mater. Sci. Forum*, vol. 419–422, no. 1, pp. 307–312, 2003.
- [60] T. T. Sasaki, K. Oh-ishi, T. Ohkubo, and K. Hono, "Effect of double aging and microalloying on the age hardening behavior of a Mg-Sn-Zn alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 530, no. 1, pp. 1–8, 2011.
- [61] D. H. Kang, S. S. Park, Y. S. Oh, and N. J. Kim, "Effect of nano-particles on the creep resistance of Mg-Sn based alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 448–451, pp. 318–321, 2007.
- [62] T. Rzychoń and B. Dybowski, "The influence of aluminum on the microstructure and hardness of Mg-5Si-7Sn alloy," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 61, no. 1, pp. 425–432, 2016.
- [63] T. Rzychoń and B. Dybowski, "The Mg<sub>2</sub>Sn precipitation process in the Mg-7Sn alloys with the addition of silicon and aluminum," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 130,



- no. 4, pp. 1037–1040, 2016.
- [64] A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark, “The Bi-Mg (Bismuth-Magnesium) system,” *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 6, pp. 528–533, 1985.
- [65] A. Gryc, M. Godzierz, Poloczek, B. Dybowski, and A. Kiełbus, “Mg–Bi–X (X = Ca, Mn, Zn) alloys microstructure in the as-solidified condition,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 135, no. 2, pp. 110–114, 2019.
- [66] J. Majhi, S. Ganguly, A. Basu, and A. K. Mondal, “Improved corrosion response of squeeze-cast AZ91 magnesium alloy with calcium and bismuth additions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 873, p. 159600, 2021.
- [67] U. Joshi and N. Hari Babu, “The grain refinement potency of bismuth in magnesium,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 971–975, 2017.
- [68] U. Joshi and N. H. Babu, “The role of bismuth in grain refinement of magnesium and its alloys,” in *Magnesium Technology*, Cham: Springer, 2015, pp. 91–94.
- [69] S. Remennik, I. Bartsch, E. Willbold, F. Witte, and D. Shechtman, “New, fast corroding high ductility Mg-Bi-Ca and Mg-Bi-Si alloys, with no clinically observable gas formation in bone implants,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, no. 20, pp. 1653–1659, 2011.
- [70] W. Zhou, N. N. Aung, and Y. Sun, “Effect of antimony, bismuth and calcium addition on corrosion and electrochemical behaviour of AZ91 magnesium alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 2, pp. 403–408, 2009.
- [71] R. Wu *et al.*, “Recent progress in magnesium-lithium alloys,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 60, no. 2, pp. 65–100, 2015.
- [72] P. Cao, M. Qian, D. H. StJohn, and M. T. Frost, “Uptake of iron and its effect on grain refinement of pure magnesium by zirconium,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 585–592, 2004.
- [73] B. L. Mordike and F. Bush, “Development of high temperature creep resistant alloys,” in *Magnesium Alloys and their Applications*, K. U. Kainem, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VH, 2000, pp. 35–39.
- [74] D. R. Leiva *et al.*, “Magnesium-nickel alloy for hydrogen storage produced by melt spinning followed by cold rolling,” *Mater. Res.*, vol. 15, no. 5, pp. 813–817, 2012.
- [75] S. J. B. Bin, K. S. Fong, B. W. Chua, and M. Gupta, “Mg-based bulk metallic glasses: A review of recent developments,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 10, no. 4, pp. 899–914, 2022.
- [76] L. A. Dobrzański, *Metalowe Materiały Inżynierskie*, 1st ed. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2004.
- [77] F. R. Elsayed, T. T. Sasaki, C. L. Mendis, T. Ohkubo, and K. Hono, “Compositional optimization of Mg-Sn-Al alloys for higher age hardening response,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 566, pp. 22–29, 2013.
- [78] P. Minárik, R. Král, and M. Janeček, “Effect of ECAP processing on corrosion resistance of AE21 and AE42 magnesium alloys,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 281, pp. 44–48, 2013.
- [79] P. Minárik, R. Král, J. Čížek, and F. Chmelík, “Effect of different c/a ratio on the microstructure and mechanical properties in magnesium alloys processed by ECAP,” *Acta Mater.*, vol. 107, pp. 83–95, 2016.
- [80] A. Javaid and F. Czerwinski, “Progress in twin roll casting of magnesium alloys: A review,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 9, no. 2, pp. 362–391, 2021.
- [81] M. B. Yang, F. S. Pan, J. Zhang, and J. Zhang, “An analysis of the development and applications of current and new Mg-Al based elevated temperature magnesium alloys,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 488, pp. 923–926, 2005.
- [82] “SAE AS8049D: Performance Standard for Seats in Civil Rotorcraft, Transport

- Aircraft, and General Aviation Aircraft.” 2020.
- [83] M. O. Pekguleryuz and A. A. Kaya, “Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, no. 12, pp. 866–878, 2003.
- [84] G. Wu, C. Wang, M. Sun, and W. Ding, “Recent developments and applications on high-performance cast magnesium rare-earth alloys,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–20, 2021.
- [85] A. A. Luo, “Magnesium casting technology for structural applications,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 1, no. 1, pp. 2–22, 2013.
- [86] N. P. Papenberg, S. Gneiger, P. J. Uggowitzer, and S. Pogatscher, “Lean wrought magnesium alloys,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 15, pp. 1–30, 2021.
- [87] S. You, Y. Huang, K. U. Kainer, and N. Hort, “Recent research and developments on wrought magnesium alloys,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 5, no. 3, pp. 239–253, 2017.
- [88] A. Dziubińska, A. Gontarz, M. Dziubiński, and M. Barszcz, “The forming of magnesium alloy forgings for aircraft and automotive applications,” *Adv. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 31, pp. 158–168, 2016.
- [89] Z. Yang, J. P. Li, J. X. Zhang, G. W. Lorimer, and J. Robson, “Review on Research and Development of Magnesium Alloys,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 21, no. 5, pp. 313–328, 2008.
- [90] B. L. Mordike, “Creep-resistant magnesium alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 324, pp. 103–112, 2002.
- [91] H. J. Zhang, D. F. Zhang, C. H. Ma, and S. F. Guo, “Improving mechanical properties and corrosion resistance of Mg-6Zn-Mn magnesium alloy by rapid solidification,” *Mater. Lett.*, vol. 92, pp. 45–48, 2013.
- [92] T. Xu, Y. Yang, X. Peng, J. Song, and F. Pan, “Overview of advancement and development trend on magnesium alloy,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 7, no. 3, pp. 536–544, 2019.
- [93] Y. J. Feng, L. Wei, X. B. Chen, M. C. Li, Y. F. Cheng, and Q. Li, “Unexpected cathodic role of Mg<sub>41</sub>Sm<sub>5</sub> phase in mitigating localized corrosion of extruded Mg-Sm-Zn-Zr alloy in NaCl solution,” *Corros. Sci.*, vol. 159, no. May, p. 108133, 2019.
- [94] S. M. A. K. Mohammed, D. J. Li, X. Q. Zeng, and D. L. Chen, “Cyclic deformation behavior of a high zinc-containing cast magnesium alloy,” *Int. J. Fatigue*, vol. 125, no. January, pp. 1–10, 2019.
- [95] A. A. Luo, “Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 49, no. 1, pp. 13–30, 2004.
- [96] J. F. Nie, “Precipitation and hardening in magnesium alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 11, pp. 3891–3939, 2012.
- [97] P. Fu, L. Peng, H. Jiang, W. Ding, and C. Zhai, “Tensile properties of high strength cast Mg alloys at room temperature: A review,” *China Foundry*, vol. 11, no. 4, pp. 277–286, 2014.
- [98] P. Bakke, K. Pettersen, and D. Albright, “The influence of Sb, Si and Sn on the mechanical properties of Mg-Al alloys,” *Magnes. Technol. 2004*, no. January 2004, pp. 289–296, 2004.
- [99] M. Pekguleryuz and M. Celikin, “Creep resistance in magnesium alloys,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 55, no. 4, pp. 197–217, 2010.
- [100] M. Keyvani, R. Mahmudi, and G. Nayyeri, “Effect of Bi, Sb, and Ca additions on the hot hardness and microstructure of cast Mg-5Sn alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 29–30, pp. 7714–7718, 2010.
- [101] W. L. Cheng, S. S. Park, W. N. Tang, B. S. You, and B. H. Koo, “Influence of alloying elements on microstructure and microhardness of Mg-Sn-Zn-based

- alloys,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 20, no. 12, pp. 2246–2252, 2010.
- [102] K. Hagihara, Z. Li, M. Yamasaki, Y. Kawamura, and T. Nakano, “Strengthening mechanisms acting in extruded Mg-based long-period stacking ordered (LPSO)-phase alloys,” *Acta Mater.*, vol. 163, pp. 226–239, 2019.
- [103] Y. Huang, H. Dieringa, K. U. Kainer, and N. Hort, “Understanding effects of microstructural inhomogeneity on creep response - New approaches to improve the creep resistance in magnesium alloys,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 2, no. 2, pp. 124–132, 2014.
- [104] D. H. Kang, S. S. Park, and N. J. Kim, “Development of creep resistant die cast Mg-Sn-Al-Si alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 413–414, pp. 555–560, 2005.
- [105] M. S. Dambatta, S. Izman, B. Yahaya, J. Y. Lim, and D. Kurniawan, “Mg-based bulk metallic glasses for biodegradable implant materials: A review on glass forming ability, mechanical properties, and biocompatibility,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 426, pp. 110–115, 2015.
- [106] G. Liu, P. Gao, Z. Xue, Z. Tong, and M. Zhang, “Ultra-high strength Mg – Li based bulk metallic glasses : Preparation and performance research,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 24, pp. 7156–7160, 2011.
- [107] F. Cao, C. Zhao, J. You, J. Hu, D. Zheng, and G. L. Song, “The Inhibitive Effect of Artificial Seawater on Magnesium Corrosion,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 1–14, 2019.
- [108] F. Pan *et al.*, “A novel approach to melt purification of magnesium alloys,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 4, no. 1, pp. 8–14, 2016.
- [109] H. Z. Ye and X. Y. Liu, “Review of recent studies in magnesium matrix composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 9, pp. 6153–6171, 2004.
- [110] M. Godzierz, A. Olszówka-Myalska, N. Sobczak, R. Nowak, and P. Wrześniowski, “Bonding effect of liquid magnesium with open-celled carbon foam in interpenetrating phase composite,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 9, no. 1, pp. 156–165, 2021.
- [111] A. Gryc and T. Rzychoń, “Characterisation of Microstructure of We43 Magnesium Matrix Composites Reinforced with Carbon Fibres,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 61, no. 2, pp. 1075–1081, 2016.
- [112] K. N. Zhao, D. X. Xu, H. X. Li, J. S. Zhang, and D. L. Chen, “Microstructure and mechanical properties of Mg/Mg bimetal composites fabricated by hot-pressing diffusion and co-extrusion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 764, no. July, 2019.
- [113] Y. Xiang, X. Wang, H. Shi, X. Hu, C. Xu, and Q. Zhang, “Decipher the ultra-high strengthening and toughening efficiency of GNS-MgO/Mg layered composite with in-situ enhanced interface,” *Carbon N. Y.*, vol. 196, no. April, pp. 783–794, 2022.
- [114] N. Mo *et al.*, “Current development of creep-resistant magnesium cast alloys: A review,” *Mater. Des.*, vol. 155, pp. 422–442, 2018.
- [115] E. Baril, P. Labelle, and M. O. Pekguleryuz, “Elevated Temperature Mg-Al-Sr: Creep Resistance, Mechanical Properties, and Microstructure,” *Jom*, vol. 55, no. 11, pp. 34–39, 2003.
- [116] K. Majchrowicz, B. Adamczyk-Cieślak, W. Chromiński, P. Jóźwik, and Z. Pakieła, “Comparison of Microstructure, Texture, and Mechanical Properties of TZ61 and AZ61 Mg Alloys Processed by Differential Speed Rolling,” *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 3, pp. 1–13, 2022.
- [117] J. Jiang, Y. Wang, Y. Li, J. Qu, W. Shan, and S. Luo, “A double control forming technology combining die casting and forging for the production of Mg alloy components with enhanced properties,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 212, no.

- 5, pp. 1191–1199, 2012.
- [118] Y. Lu, Q. Wang, X. Zeng, W. Ding, C. Zhai, and Y. Zhu, “Effects of rare earths on the microstructure, properties and fracture behavior of Mg–Al alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 278, pp. 66–76, 2000.
- [119] F. Mert, A. Özdemir, K. U. Kainer, and N. Hort, “Influence of Ce addition on microstructure and mechanical properties of high pressure die cast AM50 magnesium alloy,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 23, no. 1, pp. 66–72, 2013.
- [120] T. Zhu, Z. W. Chen, and W. Gao, “Microstructure formation in partially melted zone during gas tungsten arc welding of AZ91 Mg cast alloy,” *Mater. Charact.*, vol. 59, no. 11, pp. 1550–1558, 2008.
- [121] V. Y. Gertsman, J. Li, S. Xu, J. P. Thomson, and M. Sahoo, “Microstructure and second-phase particles in low- and high-pressure die-cast magnesium alloy AM50,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 8, pp. 1989–1997, 2005.
- [122] J. Zhang *et al.*, “Effect of yttrium-rich misch metal on the microstructures, mechanical properties and corrosion behavior of die cast AZ91 alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 471, no. 1–2, pp. 322–330, 2009.
- [123] “PN-EN 1753:2020-01 - wersja angielska: Magnez i stopy magnezu - Gąski i odlewy ze stopów magnezu.”
- [124] S. Gavras, S. Zhu, M. A. Easton, M. A. Gibson, and H. Dieringa, “Compressive Creep Behavior of Aluminum-Containing Magnesium Alloys Developed for Elevated Temperature Applications,” *Front. Mater.*, vol. 6, no. October, pp. 1–9, 2019.
- [125] S. Zhu *et al.*, “Re-evaluation of the mechanical properties and creep resistance of commercial magnesium die-casting alloy AE44,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 9, no. 5, pp. 1537–1545, 2021.
- [126] F. Meng *et al.*, “Developing a die casting magnesium alloy with excellent mechanical performance by controlling intermetallic phase,” *J. Alloys Compd.*, vol. 795, pp. 436–445, 2019.
- [127] L. Y. Wei, G. L. Dunlop, and H. Westengen, “Development of microstructure in cast Mg-Al-rare earth alloys,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 9, pp. 741–750, 1996.
- [128] H. Mao *et al.*, “Microstructures and High-Temperature Properties of Sm-Modified Mg-4Al-4RE Alloy,” *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 135, pp. 1–14, 2022.
- [129] M. S. Dargusch, Z. Shi, H. Zhu, A. Atrens, and G. L. Song, “Microstructure modification and corrosion resistance enhancement of die-cast Mg-Al-Re alloy by Sr alloying,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 9, no. 3, pp. 950–963, 2021.
- [130] N. Kömpel, A. Lohmüller, A. Krause, and R. F. Singer, “Comparison of conventional magnesium alloys with Mg-Al-Ca-Zn and Mg-Al-Sr-Zn alloys processed by injection molding,” *Proc. 8th Int. Conf. Magnes. Alloy. their Appl. Weimar, 26.-29. Oct.*, vol. 30, no. October, pp. 8–13, 2009.
- [131] “ASTM B94-18: Standard Specification for Magnesium-Alloy Die Castings,” 2018.
- [132] S. Zhu *et al.*, “Evaluation of Magnesium Die-Casting Alloys for Elevated Temperature Applications: Microstructure, Tensile Properties, and Creep Resistance,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 8, pp. 3543–3554, 2015.
- [133] A. A. Luo, M. P. Balogh, and B. O. B. R. Powell, “Creep and Microstructure of Magnesium-Aluminum-Calcium Based Alloys,” vol. 33, no. March, pp. 567–574, 2002.

- [134] Y. Mori, Y. Terada, and T. Sato, "Microstructure stability and creep strength in a die-cast AX52 magnesium alloy," *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 8, pp. 1749–1752, 2005.
- [135] Y. Chen, Y. Feng, L. Wang, L. Wang, G. Jia, and E. Guo, "Effect of cooling rate and Al content on solidification behavior and microstructure evolution of as-cast Mg–Al–Ca–Sm alloys," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 135, no. 4, pp. 2237–2246, 2019.
- [136] G. L'Espérance, P. Plamondon, M. Kunst, and A. Fischersworing-Bunk, "Characterization of intermetallics in Mg-Al-Sr AJ62 alloys," *Intermetallics*, vol. 18, no. 1, pp. 1–7, 2010.
- [137] M. Kunst, A. Fischersworing-Bunk, G. L'Espérance, P. Plamondon, and U. Glatzel, "Microstructure and dislocation analysis after creep deformation of die-cast Mg-Al-Sr (AJ) alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 510–511, no. C, pp. 387–392, 2009.
- [138] E. Evangelista, E. Gariboldi, O. Lohne, and S. Spigarelli, "High-temperature behaviour of as die-cast and heat treated Mg-Al-Si AS21X magnesium alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 387–389, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 41–45, 2004.
- [139] P. Zhang, "Creep behavior of the die-cast Mg-Al alloy AS21," *Scr. Mater.*, vol. 52, no. 4, pp. 277–282, 2005.
- [140] H. Kumar and G. P. Chaudhari, "Creep behavior of AS41 alloy matrix nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 607, pp. 435–444, 2014.
- [141] J. Miao, W. Sun, A. D. Klarner, and A. A. Luo, "Interphase boundary segregation of silver and enhanced precipitation of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Phase in a Mg-Al-Sn-Ag alloy," *Scr. Mater.*, vol. 154, pp. 192–196, 2018.
- [142] A. A. Luo, P. Fu, L. Peng, X. Kang, Z. Li, and T. Zhu, "Solidification microstructure and mechanical properties of cast magnesium-aluminum-tin alloys," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 360–368, 2012.
- [143] R. Rajeshkumar, J. Jayaraj, A. Srinivasan, and U. T. S. Pillai, "Investigation on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Sb and Mg-Sb-Si alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 81–88, 2017.
- [144] J. Xie *et al.*, "Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 9, no. 1, pp. 41–56, 2021.
- [145] K. Bryła *et al.*, "Improvement of strength and ductility of an EZ magnesium alloy by applying two different ECAP concepts to processable initial states," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 737, no. September, pp. 318–327, 2018.
- [146] A. Kiełbus, D. Kuc, and T. Rzychoń, "Stopy magnezu - mikrostruktura, właściwości i zastosowanie," in *Nowoczesne materiały metaliczne - terażniejszość i przyszłość*, W. Szkliniarz, Ed. Katowice: Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej, 2009, pp. 61–102.
- [147] "ASTM B80-23: Standard Specification for Magnesium-Alloy Sand Castings," 2023.
- [148] R. Ding, C. Chung, Y. Chiu, and P. Lyon, "Effect of ECAP on microstructure and mechanical properties of ZE41 magnesium alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 16–17, pp. 3777–3784, 2010.
- [149] F. Khan and S. K. Panigrahi, "Age hardening, fracture behavior and mechanical properties of QE22 Mg alloy," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 3, no. 3, pp. 210–217, 2015.
- [150] G. Barucca, R. Ferragut, D. Lussana, P. Mengucci, F. Moia, and G. Riontino, "Phase transformations in QE22 Mg alloy," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 15, pp.

- 4416–4425, 2009.
- [151] X. Zhao, Z. Li, A. Zhang, L. Hao, H. Chen, and J. F. Nie, “Atomic-scale investigation of precipitate phases in QE22 Mg alloy,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 177, pp. 114–127, 2024.
- [152] A. Kielbus, “Structure and mechanical properties of casting MSR-B magnesium alloy,” *Artic. J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, no. June, 2006.
- [153] C. Antion, P. Donnadieu, F. Perrard, A. Deschamps, C. Tassin, and A. Pisch, “Hardening precipitation in a Mg-4Y-3RE alloy,” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 18, pp. 5335–5348, 2003.
- [154] H. S. Jiang *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of WE43 magnesium alloy fabricated by direct-chill casting,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 684, no. November 2016, pp. 158–164, 2017.
- [155] A. Kielbus, “Microstructure and Properties of Casting Magnesium Alloys Designed to Work in Elevated Temperature,” in *Magnesium Alloys - Selected Issue*, T. Tański, W. Borek, and M. . Król, Eds. London: IntechOpen, 2018.
- [156] B. Lei *et al.*, “Effect of Nd addition on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Gd-Zr alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 816, no. December 2020, p. 141320, 2021.
- [157] S. Liu, G. Yang, and W. Jie, “Microstructure, microsegregation, and mechanical properties of directional solidified Mg-3.0Nd-1.5Gd alloy,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 27, no. 6, pp. 1134–1143, 2014.
- [158] M. Bobby Kannan, W. Dietzel, C. Blawert, A. Atrens, and P. Lyon, “Stress corrosion cracking of rare-earth containing magnesium alloys ZE41, QE22 and Elektron 21 (EV31A) compared with AZ80,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 480, no. 1–2, pp. 529–539, 2008.
- [159] K. Gu, X. Q. Zeng, B. Chen, and Y. X. Wang, “Effect of double aging on mechanical properties and microstructure of EV31A alloy,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 31, no. 9, pp. 2606–2614, 2021.
- [160] Magnesium Elektron UK (A Luxfer Group Company), “Elektron ® 21” *Datasheet 455*.
- [161] F. Qi, X. Zhang, G. Wu, W. Liu, X. He, and W. Ding, “High cycle fatigue behavior and mechanical performance of a novel sand-cast Mg-Nd-Gd alloy: Effect of heat treatment,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 813, no. March, p. 141172, 2021.
- [162] D. Casari *et al.*, “ $\alpha$ -Mg primary phase formation and dendritic morphology transition in solidification of a Mg-Nd-Gd-Zn-Zr casting alloy,” *Acta Mater.*, vol. 116, no. October 2017, pp. 177–187, 2016.
- [163] J. Zhang, S. Liu, R. Wu, L. Hou, and M. Zhang, “Recent developments in high-strength Mg-RE-based alloys: Focusing on Mg-Gd and Mg-Y systems,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 6, no. 3, pp. 277–291, 2018.
- [164] M. Li *et al.*, “The research of microstructure and mechanical properties of Mg-7Gd-3Y-1Nd-0.5Zn-0.5Zr (wt%) alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 626, pp. 415–422, 2015.
- [165] H. Si, Y. Jiang, Y. Tang, and L. Zhang, “Stable and metastable phase equilibria in binary Mg-Gd system: A comprehensive understanding aided by CALPHAD modeling,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 7, no. 3, pp. 501–513, 2019.
- [166] Z. Wei *et al.*, “Effects of zn content on hot tearing susceptibility of Mg-7Gd-5Y-0.5Zr alloy,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 3, 2020.

- [167] F. Von Buch, J. Lietzau, B. L. Mordike, A. Pisch, and R. Schmid-Fetzer, "Development of Mg-Sc-Mn alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 263, no. 1, pp. 1–7, 1999.
- [168] J. F. Nie, "Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys," *Scr. Mater.*, vol. 48, no. 8, pp. 1009–1015, 2003.
- [169] J. D. Robson and M. R. Barnett, "The Effect of Precipitates on Twinning in Magnesium Alloys," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 1–10, 2019.
- [170] J. D. Robson, N. Stanford, and M. R. Barnett, "Effect of precipitate shape on slip and twinning in magnesium alloys," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 5, pp. 1945–1956, 2011.
- [171] N. Hort, Y. Huong, and K. U. Kainer, "Intermetallics in magnesium alloys," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–240, 2006.
- [172] D. Duly, J. P. Simon, and Y. Brechet, "On the competition between continuous and discontinuous precipitations in binary MgAl alloys," *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, no. 1, pp. 101–106, 1995.
- [173] J. Y. Kim and J. W. Byeon, "Quantitative relation of discontinuous and continuous Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> precipitates with corrosion rate of AZ91D magnesium alloy," *Mater. Charact.*, vol. 174, no. February, p. 111015, 2021.
- [174] M. Fatmi, A. Djemli, A. Ouali, T. Chihi, M. A. Ghebouli, and H. Belhouchet, "Heat treatment and kinetics of precipitation of  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase in AZ91 alloy," *Results Phys.*, vol. 10, no. June, pp. 693–698, 2018.
- [175] X. Wu, C. Li, C. Guo, and Z. Du, "Thermodynamic re-assessment of the Mg–Y binary system coupling with the precipitation sequence during aging process," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 71, no. November, p. 102010, 2020.
- [176] X. Wu *et al.*, "Thermodynamic re-assessment of the Mg–Gd binary system coupling the microstructure evolution during ageing process," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 68, no. October 2019, p. 101712, 2020.
- [177] X. Wu, C. Li, C. Guo, and Z. Du, "Thermodynamic re-assessment of the Mg–Gd–Y ternary system coupling with the driving forces for phase precipitations during aging process," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 11, no. 7, pp. 2495–2517, 2023.
- [178] A. R. Natarajan, E. L. S. Solomon, B. Puchala, E. A. Marquis, and A. Van Der Ven, "On the early stages of precipitation in dilute Mg-Nd alloys," *Acta Mater.*, vol. 108, pp. 367–379, 2016.
- [179] J. Zheng, Z. Li, L. Tan, X. Xu, R. Luo, and B. Chen, "Precipitation in Mg-Gd-Y-Zr Alloy: Atomic-scale insights into structures and transformations," *Mater. Charact.*, vol. 117, pp. 76–83, 2016.
- [180] Q. Zhu *et al.*, "Unveiling precipitation behavior in Mg-Y based alloys," *Mater. Des.*, vol. 202, p. 109570, 2021.
- [181] Y. Zhang, W. Rong, Y. Wu, L. Peng, J. F. Nie, and N. Birbilis, "A detailed HAADF-STEM study of precipitate evolution in Mg–Gd alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 777, pp. 531–543, 2019.
- [182] K. Saito and K. Hiraga, "The structures of precipitates in an Mg-0.5at%Nd age-hardened alloy studied by HAADF-STEM technique," *Mater. Trans.*, vol. 52, no. 10, pp. 1860–1867, 2011.
- [183] Y. Matsuoka *et al.*, "Precipitation Sequence in the Mg - Gd - Y System Investigated by HRTEM and HAADF-STEM," vol. 55, no. 7, pp. 1051–1057, 2014.
- [184] J. F. Nie, N. C. Wilson, Y. M. Zhu, and Z. Xu, "Solute clusters and GP zones in

- binary Mg-RE alloys,” *Acta Mater.*, vol. 106, pp. 260–271, 2016.
- [185] M. Nishijima, K. Yubuta, and K. Hiraga, “Characterization of  $\beta'$  precipitate phase in Mg-2at% Y alloy aged to peak hardness condition by high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM),” *Mater. Trans.*, vol. 48, no. 1, pp. 84–87, 2007.
- [186] M. Nishijima, K. Hiraga, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, “Characterization of precipitates in Mg-Sm alloy aged at 200°C, studied by high-resolution transmission electron microscopy and high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy,” *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 7, pp. 1747–1752, 2009.
- [187] J. F. Nie and B. C. Muddle, “Characterisation of strengthening precipitate phases in a Mg-Y-Nd alloy,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 8, pp. 1691–1703, 2000.
- [188] P. Mengucci *et al.*, “Structure evolution of a WE43 Mg alloy submitted to different thermal treatments,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 479, no. 1–2, pp. 37–44, 2008.
- [189] X. Gao, S. M. He, X. Q. Zeng, L. M. Peng, W. J. Ding, and J. F. Nie, “Microstructure evolution in a Mg-15Gd-0.5Zr (wt.%) alloy during isothermal aging at 250 °C,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 431, no. 1–2, pp. 322–327, 2006.
- [190] P. Mengucci *et al.*, “Structure evolution of a WE43 Mg alloy submitted to different thermal treatments,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 479, no. 1–2, pp. 37–44, 2008.
- [191] M. X. Zhang and P. M. Kelly, “Morphology and crystallography of Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub> precipitate in Mg-Y alloy,” *Scr. Mater.*, vol. 48, no. 4, pp. 379–384, 2003.
- [192] Magnesium Elektron UK (A Luxfer Group Company), “Elektron ® WE43” *Datasheet 467*, 2019.
- [193] Magnesium Elektron UK (A Luxfer Group Company), “Elektron ® WE54” *Datasheet 466*, 2019.
- [194] Y. Su, B. M. Gable, B. C. Muddle, and J. F. Nie, “Secondary Precipitation in the Magnesium Alloy WE54,” in *Magnesium. Proceedings of the 7th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications*, 2007, p. 447.
- [195] G. Grube, “Über die Legierungen des Magnesiums mit Kadmium, Zink, Wismut und Antimon,” *Zeitschrift für Anorg. Chemie*, vol. 49, no. 1902, pp. 72–92, 1906.
- [196] T. T. Sasaki, T. Ohkubo, and K. Hono, “Precipitation hardenable Mg-Bi-Zn alloys with prismatic plate precipitates,” *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 1, pp. 72–75, 2009.
- [197] H. Somekawa and A. Singh, “Superior room temperature ductility of magnesium dilute binary alloy via grain boundary sliding,” *Scr. Mater.*, vol. 150, pp. 26–30, 2018.
- [198] T. Guo *et al.*, “Influence of Coarse Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> Particles on Deformation Behaviors of Mg-Bi Alloys,” *Front. Mater.*, vol. 8, no. February, pp. 1–11, 2021.
- [199] H. Yu *et al.*, “A comprehensive study of dynamic recrystallization behavior of Mg alloy with 3 wt.% Bi addition,” *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 5, 2021.
- [200] Y. hui Liu, W. li Cheng, Y. Zhang, X. feng Niu, H. xia Wang, and L. fei Wang, “Microstructure, tensile properties, and corrosion resistance of extruded Mg-1Bi-1Zn alloy: The influence of minor Ca addition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 815, p. 152414, 2020.
- [201] W. L. Cheng, Y. H. Liu, S. C. Ma, L. F. Wang, H. X. Wang, and X. F. Niu, “Microstructural Characteristics, Mechanical and Corrosion Properties of an Extruded Low-Alloyed Mg-Bi-Al-Zn Alloy,” *Front. Mater.*, vol. 7, no. March, pp. 1–13, 2020.
- [202] W. li Cheng, S. chao Ma, Y. Bai, Z. qin Cui, and H. xia Wang, “Corrosion



- behavior of Mg-6Bi-2Sn alloy in the simulated body fluid solution: The influence of microstructural characteristics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 731, pp. 945–954, 2018.
- [203] S. ming Cheng *et al.*, “Discharge properties of low-alloyed Mg–Bi–Ca alloys as anode materials for Mg–air batteries: Influence of Ca alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 823, p. 153779, 2020.
- [204] Y. hang Chen *et al.*, “Discharge performance of extruded Mg-Bi binary alloys as anodes for primary Mg-air batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 886, p. 161271, 2021.
- [205] Y. hao Luo *et al.*, “Achieving high strength-ductility synergy in a novel Mg–Bi–Sn–Mn alloy with bimodal microstructure by hot extrusion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 834, no. September 2021, p. 142623, 2022.
- [206] Q. Wang *et al.*, “Novel Mg-Bi-Mn wrought alloys: The effects of extrusion temperature and Mn addition on their microstructures and mechanical properties,” *J. Magnes. Alloy.*, no. xxxx, 2021.
- [207] Y. Liu *et al.*, “Effect of alloyed Ca on the microstructure and corrosion behavior of extruded Mg-Bi-Al-based alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 163, no. March, p. 110292, 2020.
- [208] J. Go, S. C. Jin, H. Kim, H. Yu, and S. H. Park, “Novel Mg–Bi–Al alloy with extraordinary extrudability and high strength,” *J. Alloys Compd.*, vol. 843, p. 156026, 2020.
- [209] S. C. Jin, J. W. Cha, J. H. Bae, H. Yu, and S. H. Park, “Effects of Al addition on microstructure and mechanical properties of extruded Mg–3Bi alloy,” *J. Magnes. Alloy.*, 2020.
- [210] S. C. Jin, J. W. Cha, J. H. Lee, T. Lee, S. H. Han, and S. H. Park, “Improvement in tensile strength of extruded Mg–5Bi alloy through addition of Sn and its underlying strengthening mechanisms,” *J. Magnes. Alloy.*, no. xxxx, 2021.
- [211] <https://materialsproject.org/materials/mp-569018/>.
- [212] T. R. Chang *et al.*, “Realization of a Type-II Nodal-Line Semimetal in Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>,” *Adv. Sci.*, vol. 6, p. 1800897, 2019.
- [213] M. Paliwal and I. H. Jung, “Thermodynamic modeling of the Mg–Bi and Mg–Sb binary systems and short-range-ordering behavior of the liquid solutions,” *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 33, no. 4, pp. 744–754, 2009.
- [214] H. Yu *et al.*, “Microstructural evolution and mechanical properties of binary Mg–xBi (x = 2, 5, and 8 wt%) alloys,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 9, no. 3, pp. 983–994, 2021.
- [215] Y. H. Sun and B. Z. Sun, “Investigation of structure, morphology and orientation of precipitates in Mg–Bi alloy,” *Mater. Charact.*, vol. 140, no. March, pp. 129–133, 2018.
- [216] B. H. Toby, “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?,” *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, 2006.
- [217] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, pp. 1272–1276, 2011.
- [218] “Norma BN-65/4051-08: Badania technologiczne metali nieżelaznych - Próba leżności.”
- [219] “PN-EN ISO 6892-1:2016-09: Metale - Próba rozciągania - Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej.”
- [220] “PN-EN ISO 6507-1:2018-05: Metale - Pomiar twardości sposobem Vickersa - Część 1: Metoda badania.”

- [221] Thermo-Calc Software, “TCS Mg-based Alloys Database ( TCMG6 ),” 2021.
- [222] <https://thermocalc.com/products/thermo-calc/scheil-solidification-simulations/>.
- [223] <https://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html>.
- [224] J. Buha, “Mechanical properties of naturally aged Mg-Zn-Cu-Mn alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 489, no. 1–2, pp. 127–137, 2008.
- [225] B. C. Zhou, S. L. Shang, Y. Wang, and Z. K. Liu, “Diffusion coefficients of alloying elements in dilute Mg alloys: A comprehensive first-principles study,” *Acta Mater.*, vol. 103, pp. 573–586, 2016.
- [226] M. Mezbahul-Islam, A. O. Mostafa, and M. Medraj, “Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data,” *J. Mater.*, vol. 2014, pp. 1–33, 2014.
- [227] D. H. Stjohn, M. A. Easton, M. Qian, and J. A. Taylor, “Grain refinement of magnesium alloys: A review of recent research, theoretical developments, and their application,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 7, pp. 2935–2949, 2013.
- [228] Q. Hua, D. Gao, H. Zhang, Y. Zhang, and Q. Zhai, “Influence of alloy elements and pouring temperature on the fluidity of cast magnesium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 444, no. 1–2, pp. 69–74, 2007.
- [229] A. V. Koltygin *et al.*, “Influence of Zr and Mn additions on microstructure and properties of Mg—2.5wt%Cu—Xwt%Zn (X = 2.5, 5 and 6.5) alloys,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 29, no. 9, pp. 1733–1745, 2022.
- [230] T. Rzychoń, A. Kiełbus, and M. Serba, “The influence of pouring temperature on the microstructure and fluidity of Elektron 21 and WE54 magnesium alloys,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 55, no. 1, pp. 7–13, 2010.
- [231] M. Celikin, A. A. Kaya, and M. Pekguleryuz, “Microstructural investigation and the creep behavior of Mg-Sr-Mn alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 550, no. January 2019, pp. 39–50, 2012.
- [232] T. Zhang, J. Shen, J. X. Sang, Y. Li, and P. P. He, “Effects of Sn Addition on the Microstructures and Mechanical Properties of Mg-6Zn-3Cu-xSn Magnesium Alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 8, pp. 3732–3743, 2015.
- [233] Y.-J. Li *et al.*, “Enhanced strength-ductility synergy achieved through twin boundary pinning in a bake-hardened Mg-2Zn-0.5Ca alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 831, p. 142239, 2022.
- [234] Y. Z. Du, X. G. Qiao, M. Y. Zheng, D. B. Wang, K. Wu, and I. S. Golovin, “Effect of microalloying with Ca on the microstructure and mechanical properties of Mg-6 mass%Zn alloys,” *Mater. Des.*, vol. 98, pp. 285–293, 2016.
- [235] Q. Wang *et al.*, “Novel Mg-Bi-Mn wrought alloys: The effects of extrusion temperature and Mn addition on their microstructures and mechanical properties,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 10, no. 9, pp. 2588–2606, 2022.
- [236] T. T. Sasaki, K. Oh-ishi, T. Ohkubo, and K. Hono, “Enhanced age hardening response by the addition of Zn in Mg-Sn alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 55, no. 3, pp. 251–254, 2006.