

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
Wydział Mechaniczny Technologiczny

mgr inż. Krzysztof Matus

PRACA DOKTORSKA

*Charakterystyka stopów magnezu modyfikowanych
tlenkami metali ziem rzadkich*

Promotor:
dr hab. inż. Klaudiusz Gołombek, prof. Pol. Śl.
Promotor pomocniczy:
dr hab. inż. Mirosława Pawlyta, prof. Pol. Śl.

Gliwice 2024

*Pragnę serdecznie podziękować Panu
dr. hab. inż. **Klaudiuszowi Gołombkowi**, prof. PŚ za opiekę naukową,
życzliwość, wyrozumiałość, poświęcony czas oraz nieskończoną cierpliwość.
Dziękuję Pani dr. hab. inż. **Mirosławie Pawlycie**, prof. PŚ za mentoring
i długie godziny spędzone przy transmisyjnym mikroskopie elektronowym
oraz liczne uwagi naukowe.*

Spis treści

1. Wstęp	2
2. Przegląd piśmiennictwa	3
2.1 Magnez	3
2.2. Stopy magnezu	8
2.3 Stopy bazowe AZ31 i AZ91	16
2.4. Stopowanie pierwiastkami ziem rzadkich stopów AZ31 i AZ91	22
2.5 Techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej stosowane do identyfikacji fazowej i analizy granic międzyfazowych	31
2.6. Wpływ połączenia między fazą ceramiczną i metaliczną na własności mechaniczne stopów	39
3. Geneza, cel i teza pracy	44
4. Materiał do badań	45
5. Metodyka badań	46
6. Wyniki badań oraz ich dyskusja	50
6.1. Wyniki badań z zastosowaniem uniwersalnego analizatora i symulatora metalurgicznego	50
6.2. Wyniki badań metalograficznych	67
6.3 Wyniki badań XRD	112
6.4 Wyniki badań korozyjnych	121
6.5 Wyniki badań twardości	123
6.6 Wyniki badań trybologicznych	124
6.7 Wyniki badań TEM	132
7. Podsumowanie	154
8. Wnioski	157
Streszczenie	165
Abstract	166

1. Wstęp

Rozwój nauki o materiałach, postęp technologiczny oraz rosnące wymagania dotyczące wydajności, trwałości i zrównoważonego rozwoju produktów napędzają intensywne badania nad nowymi materiałami inżynierskimi. Szczególnie duże zainteresowanie budzą stopy metali lekkich wzmocnione cząstkami ceramicznymi. Powszechnie wiadomo, że mikrostruktura materiału, a zwłaszcza charakter granic międzyfazowych, ma duże znaczenie dla jego własności. Dlatego też jednym z głównych celów badań nad stopami metali lekkich wzmocnionych cząstkami ceramicznymi jest uzyskanie silnych i spójnych granic międzyfazowych, które zapewnią optymalne połączenie między fazą metaliczną a ceramiczną.

Dodatek pierwiastków ziem rzadkich, takich jak cer, lantan i neodym, do stopów magnezu znacząco poprawia ich odporność na korozję. Mechanizm tego zjawiska związany jest z tworzeniem się bariery ochronnej na powierzchni materiału. Choć wysoki koszt czystych pierwiastków stanowi ograniczenie, zastosowanie ich tlenków może pozwolić na uzyskanie podobnych efektów przy znacznie niższych kosztach. Dodatkowo, dyfuzja atomów ziem rzadkich do matrycy metalicznej prowadzi do powstania dodatkowych faz, które również przyczyniają się do zwiększenia odporności na korozję.

Celem prezentowanych badań była ocena możliwości zastosowania tlenków ceru, lantanu i neodymu jako modyfikatorów struktury stopów. Badania skupiły się na analizie mikrostruktury stopów magnezu AZ31 i AZ91, modyfikowanych poprzez dodatek sprasowanych proszków tlenków ceru, lantanu i neodymu do stopionego metalu. W szczególności analizowano wpływ tych tlenków na procesy dyfuzji i tworzenie się granic międzyfazowych. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem kompleksowego zestawu technik mikroskopii elektronowej, co umożliwiło szczegółową identyfikację faz obecnych w stopach oraz analizę ich mikrostruktury. Ponadto, niezbyt liczne doniesienia na temat wykorzystania tlenków ziem rzadkich, takich jak CeO_2 , La_2O_3 i Nd_2O_3 , w stopach magnezu świadczą o oryginalności podjętej tematyki i potencjalnych nowych zastosowaniach tych materiałów.

2. Przegląd piśmiennictwa

2.1 Magnez

Dostępność magnezu

Rozwój procesu recyklingu i łatwa dostępność do naturalnych zasobów magnezu sprawiają, że zyskuje on na popularności jako materiał w różnych dziedzinach przemysłu. Magnez (Mg) stanowi około 2,74% masy skorupy ziemskiej, co czyni go ósmym co do częstości występowania pierwiastkiem. W grupie metali ziem alkalicznych zajmuje drugie miejsce. Co więcej, 3,7% globalnych zasobów magnezu stanowią sole rozpuszczone w wodzie morskiej. Twardość wody jest często wynikiem obecności związków magnezu i wapnia. Chociaż istnieje blisko 200 minerałów zawierających magnez, tylko nieliczne z nich mają znaczenie dla przemysłu [1,22,23]. W przemyśle znaczenie mają przede wszystkim następujące minerały zawierające magnez: dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), który jest jednym z najważniejszych źródeł magnezu, wykorzystywany głównie w przemyśle metalurgicznym oraz do produkcji materiałów budowlanych; magnezyt (MgCO_3), będący głównym źródłem magnezu do produkcji magnezu metalicznego i jego związków, stosowany także w przemyśle ceramicznym oraz jako surowiec do produkcji materiałów ogniotrwałych; brucyt ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), używany głównie jako źródło magnezu do produkcji chemikaliów, materiałów ogniotrwałych oraz w produkcji papieru i tworzyw sztucznych; karnalit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), stosowany w przemyśle chemicznym do produkcji magnezu metalicznego oraz jako źródło potasu w rolnictwie; oraz oliwin (Mg_2SiO_4), wykorzystywany jako materiał ogniotrwały oraz w produkcji cementu i betonu. Minerale te mają największe znaczenie gospodarcze ze względu na wysoką zawartość magnezu i stosunkowo łatwe metody ich przetwarzania [1,2,22,23].

Otrzymywanie magnezu

Otrzymywanie magnezu odbywa się głównie na dwa sposoby: elektrolizę i redukcję termiczną tlenku magnezowego. Proces elektrolizy odbywa się w elektrolizerach, gdzie jako elektrolit stosuje się topioną sól magnezu, zwykle chlorek magnezu. Elektrolizer jest wyposażony w anodę (zwykle wykonaną z grafitu lub tytanu) i katodę (zwykle wykonaną ze stali nierdzewnej lub innego materiału odpornego na korozję). W trakcie elektrolizy prąd elektryczny przepływa przez topioną sól w temperaturze około 700-800°C, powodując dysocjację chlorku magnezu na jony magnezu i chlorkowe. Jony magnezu są przyciągane do katody, gdzie ulegają redukcji do metalicznego magnezu. Chlorek magnezu używany w tym procesie często pochodzi z wody

morskiej lub solanek, a same elektrody narażone są na korozję, co wymaga stosowania inhibitorów korozji [1,4,22].

Produkcja magnezu przez redukcję termiczną tlenku magnezu (MgO) to druga metoda. Proces ten zwykle odbywa się w piecach elektrycznych lub piecach łukowych i polega na redukcji MgO przy użyciu reduktora, najczęściej krzemu (Si) lub aluminium (Al). Jednym z najczęściej stosowanych procesów jest proces Pidgeona, w którym tlenek magnezu redukuje się przy użyciu krzemu w temperaturze około 1200°C w atmosferze próżniowej lub w obecności gazu obojętnego, takiego jak argon. Proces Pidgeona jest szczególnie opłacalny w regionach o niskich kosztach energii elektrycznej oraz dużej dostępności surowców [1,23].

Innymi metodami są: proces Dow, który polega na otrzymywaniu magnezu z wody morskiej i proces redukcji karbotermicznej. W procesie Dow magnez jest wytrącany w postaci wodorotlenku magnezu (Mg(OH)₂) poprzez dodanie wapna gaszonego (Ca(OH)₂) do wody morskiej, która zawiera rozpuszczone sole magnezu. Wodorotlenek magnezu następnie reaguje z kwasem solnym (HCl), tworząc chlorek magnezu (MgCl₂). W dalszym etapie chlorek magnezu jest poddawany elektrolizie w celu uzyskania czystego magnezu. Z kolei proces redukcji karbotermicznej to metoda, w której MgO jest redukowany węglem (C) w wysokiej temperaturze. Powstający w wyniku tej reakcji magnez w formie gazowej jest skraplany, a następnie zbierany w postaci czystego metalu. Proces redukcji karbotermicznej jest stosowany głównie przy produkcji magnezu z minerałów takich jak dolomit czy magnezyt, a nie bezpośrednio z wody morskiej, jak w procesie Dow [22-24].

Magnez może być pozyskiwany również z recyklingu, co pozwala na efektywne wykorzystanie surowców wtórnych. Proces ten obejmuje odzyskiwanie metalu z odpadów przemysłowych oraz złomu, co przyczynia się do ochrony zasobów naturalnych i redukcji emisji CO₂.

Recykling magnezu

Recykling magnezu jest procesem opłacalnym zarówno z perspektywy ekonomicznej, jak i ekologicznej. Proces produkcji pierwotnej magnezu jest energochłonny i wiąże się z wysokimi emisjami CO₂. Pozwala na redukcję zużycia energii nawet o 95% w porównaniu z produkcją z surowców pierwotnych, co przekłada się na zmniejszenie śladu węglowego. Jest opłacalny finansowo, ponieważ magnez można odzyskiwać z różnych odpadów, takich jak złom odlewniczy, odpady pochodzące z produkcji stopów magnezowych oraz zużyte produkty konsumenckie. Wysoki wskaźnik odzysku tego metalu umożliwia znaczące obniżenie kosztów

produkcji, a także zmniejszenie zależności od dostępu do zasobów naturalnych, co jest istotne z punktu widzenia stabilności dostaw. W związku z rosnącym zapotrzebowaniem na lekkie materiały w przemyśle oraz coraz bardziej restrykcyjnymi regulacjami dotyczącymi ochrony środowiska, rozwój technologii recyklingu magnezu staje się ważny dla zrównoważonego rozwoju sektora przemysłowego [5,6, 22-24].

Recykling magnezu można przeprowadzać za pomocą trzech głównych metod: mechanicznej, hydrometalurgicznej oraz termicznej. Recykling mechaniczny polega na fizycznym przetwarzaniu odpadów magnezowych, takich jak wióry czy złom, bez zmiany ich struktury chemicznej. Proces ten obejmuje etapy takie jak segregacja, kruszenie i topienie w specjalnych piecach, a następnie odlewanie stopionego magnezu w formy. Jest to metoda efektywna kosztowo, umożliwiająca odzysk metalu o wysokiej czystości, jednak wymaga skutecznej segregacji odpadów w celu minimalizacji zanieczyszczeń. Druga metoda, recykling hydrometalurgiczny, polega na rozpuszczaniu magnezu za pomocą roztworów chemicznych, takich jak kwasy lub zasady, a następnie wytrącaniu go w postaci związków chemicznych, które są przekształcane w metaliczny magnez. Proces ten pozwala na selektywny odzysk magnezu z odpadów zawierających różne metale, jednak jest bardziej skomplikowany i kosztowny w porównaniu do metod mechanicznych. Trzecią metodą jest recykling termiczny, zwany również pirometalurgicznym, który polega na podgrzewaniu odpadów magnezowych w wysokiej temperaturze. Pozwala na odparowanie zanieczyszczeń i odzyskanie czystego magnezu w formie stopionej. Jest to proces wymagający wysokich nakładów energii i związany z emisją szkodliwych substancji, ale umożliwiający integrację z innymi procesami przemysłowymi, np. produkcją stali, gdzie możliwe jest wykorzystanie ciepła innego procesu technologicznego. Każda z przedstawionych metod ma specyficzne zastosowania, a wybór odpowiedniej zależy od rodzaju i jakości surowca wejściowego oraz wymogów ekonomicznych i środowiskowych [7,23-25].

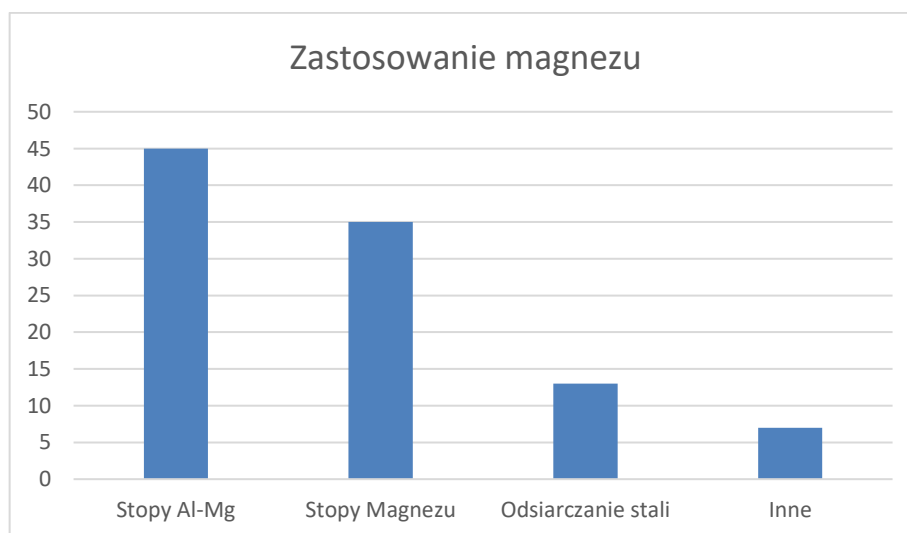
Istnieją również alternatywne metody, takie jak prasowanie brykietów, umożliwiające użycie wiórów jako materiału stopowego dla aluminium. Brunel Centre for Advanced Solidification Technologies opracowało proces Melt Conditioned High Pressure Die Casting, który pozwala na uzyskanie wysokiej jakości komponentów magnezowych.

Własności magnezu uzyskanego metodami recyklingu mogą różnić się od magnezu wytwarzanego innymi metodami, co często wymaga dodatkowych etapów oczyszczania i modyfikacji struktury, aby spełniał wymagania dotyczące zastosowań przemysłowych.

Najważniejszymi własnościami, które mogą ulec pogorszeniu, są wytrzymałość mechaniczna oraz plastyczność. Utrata wytrzymałości może skutkować obniżeniem jakości finalnych produktów, ograniczając ich zastosowanie w konstrukcjach narażonych na wysokie obciążenia. Z kolei pogorszenie plastyczności utrudnia procesy obróbki plastycznej, co wpływa na trudności w kształtowaniu i formowaniu odzyskanego magnezu [1,7, 26-28].

Zastosowanie magnezu

Czysty magnez, dzięki swojej wyjątkowej lekkości, doskonałej przewodności elektrycznej oraz zdolności do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego, znalazł szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu (Rys. 1). Jego najważniejsze aplikacje obejmują produkcję elementów w przemyśle elektronicznym, gdzie wykorzystuje się go do wytwarzania obudów dla urządzeń przenośnych, takich jak laptopy, smartfony czy aparaty fotograficzne. Wysoka przewodność elektryczna sprawia, że magnez jest używany do produkcji elementów wchodzących w skład akumulatorów oraz innych urządzeń magazynujących energię. Ponadto, ze względu na swoją zdolność do absorpcji wibracji i drgań, znajduje zastosowanie w produkcji instrumentów muzycznych oraz w przemyśle motoryzacyjnym do wytwarzania elementów redukujących hałas i wibracje, takich jak osłony akustyczne. Magnez, dzięki własnościom ekranowania przed promieniowaniem, jest również stosowany w przemyśle telekomunikacyjnym oraz obronnym, gdzie służy do produkcji obudów i komponentów chroniących przed zakłóceniami elektromagnetycznymi. Choć czysty magnez jest rzadziej stosowany niż jego stopy ze względu na swoją kruchość, wciąż znajduje niszowe, ale istotne zastosowania w różnych gałęziach przemysłu [1,7, 22-24].



Rys. 1 Zastosowanie magnezu procentowo w przemyśle [29]

Własności magnezu

- **Własności fizyczne**

Magnez jest jednym z najlżejszych metali o szaro-białym kolorze i niskiej gęstości, wynoszącej $1,738 \text{ g/cm}^3$ w temperaturze pokojowej. Jest to metal o strukturze krystalicznej typu A3 (heksagonalnie zwartej), z parametrami sieci krystalicznej $a = 0,32092 \text{ nm}$ i $c = 0,52105 \text{ nm}$. Magnez charakteryzuje się stosunkowo niską temperaturą topnienia wynoszącą 650°C oraz temperaturą wrzenia równą 1090°C . Przewodnictwo cieplne magnezu wynosi $156 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, przewodnictwo elektryczne wynosi $22,4 \text{ MS/m}$, co jest wartością niższą niż w przypadku miedzi, ale zadowalającą w niektórych zastosowaniach technicznych. Współczynnik rozszerzalności cieplnej magnezu wynosi $25,2 \mu\text{m/(m}\cdot\text{K)}$ w zakresie temperatur $20\text{--}100^\circ\text{C}$, co należy uwzględnić przy projektowaniu elementów, które będą poddawane zmiennym temperaturom [24,33].

- **Własności chemiczne**

Magnez jest metalem wysoce reaktywnym chemicznie. W warunkach atmosferycznych pokrywa się cienką warstwą tlenku magnezu, która pełni funkcję pasywacyjną, chroniąc metal przed dalszą korozją. Jednakże, warstwa ta nie jest tak skuteczna jak w przypadku aluminium, co sprawia, że magnez jest bardziej podatny na korozję, szczególnie w obecności wody i chlorków [8,9].

Magnez intensywnie reaguje z kwasami, wytwarzając wodór. Reakcja z kwasami organicznymi, takimi jak kwas octowy, przebiega spokojniej niż z kwasami nieorganicznymi, takimi jak kwas solny. Reakcja z wodą w temperaturze pokojowej jest stosunkowo powolna, jednakże przy podwyższonej temperaturze przebiega gwałtownie, prowadząc do powstania Mg(OH)_2 oraz wydzielania wodoru [8,9,14].

Zasady, takie jak wodorotlenek sodu, reagują z magnezem, ale znacznie wolniej niż kwasy. Z kolei obecność soli, zwłaszcza chlorków, przyspiesza proces korozji magnezu, tworząc lokalne ogniwa galwaniczne. W celu zwiększenia odporności na korozję, magnez często jest poddawany modyfikacjom powierzchniowym, takim jak anodowanie, nakładanie powłok fosforanowych czy organicznych [10,11,13].

- **Własności mechaniczne**

Własności mechaniczne magnezu w czystej formie są stosunkowo niskie, z wytrzymałością na zerwanie $R_m = 90\text{--}110$ MPa w stanie lanym oraz około 250 MPa w stanie prasowanym. Moduł Younga (E) wynosi 45 GPa, moduł Kirchhoffa (G) równy jest 17 GPa, a współczynnik Poissona (ν) wynosi 0,290. Plastyczność i ciągliwość magnezu zwłaszcza w temperaturze obniżonej są ograniczone, co wynika z jego heksagonalnej struktury krystalicznej [50]. Wzrost temperatury zwiększa jego plastyczność, umożliwiając łatwiejsze formowanie. Ze względu na swoją heksagonalną strukturę krystaliczną magnez wykazuje anizotropowe własności mechaniczne, co oznacza, że jego wytrzymałość i plastyczność zależą od kierunku obciążenia [1,33].

Twardość magnezu wynosi około 50–60 HB (w skali Brinella), co wskazuje na jego relatywnie małą odporność na zarysowania i ścieranie. Z tego względu, magnez i jego stopy są często stosowane w aplikacjach, gdzie niska masa ma większe znaczenie niż twardość powierzchniowa. Odporność na zużycie można poprawić poprzez zastosowanie odpowiednich powłok ochronnych. Najważniejsze własności magnezu zebrano w tabelicy 1 [22-24].

Tabela 1. Wykaz najważniejszych własności magnezu [22].

<i>Własności</i>	<i>Symbol</i>	<i>Jednostka</i>	<i>Wartość</i>
<i>Gęstość</i>	ρ	g/cm^3	1,738
<i>Temperatura topnienia</i>	T_t	$^{\circ}\text{C}$	650
<i>Moduł sprężystości Younga</i>	E	GPa	45
<i>Wytrzymałość na rozciąganie</i>	R_m	MPa	165–220
<i>Umowna granica plastyczności</i>	$R_{p0,2}$	MPa	70–140
<i>Twardość</i>	HB		30–45

2.2. Stopy magnezu

Stopy magnezu można klasyfikować na podstawie metod produkcji (stopy odlewnicze, stopy do obróbki plastycznej), składu chemicznego (dwuskładnikowe, wieloskładnikowe, z metalami ziem rzadkich) i zastosowania (przemysł motoryzacyjny: elementy karoserii, koła, obudowy silników; przemysł lotniczy: konstrukcje lekkie, elementy wyposażenia wnętrz; elektronika: obudowy urządzeń, chłodzenie elementów elektronicznych; medycyna: implanty, narzędzia chirurgiczne; energetyka: elementy ogniw paliwowych). Warto zauważyć, że istnieje osobna klasyfikacja dla stopów nowej generacji, takich jak stopy wytwarzane metodą szybkiego krzepnięcia (RSP), ultralekkie stopy magnezu z litem (Mg-Li), stopy amorficzne, kompozyty metalowe. W badaniach laboratoryjnych coraz większą rolę odgrywają ultralekkie stopy Mg-

Li [41]. Dwa główne typy stopów magnezu to stopy odlewnicze i stopy do obróbki plastycznej [1,7].

Stopy odlewnicze

Stopy odlewnicze magnezu, podobnie jak czysty magnez, charakteryzują się niską gęstością i wysokim stosunkiem wytrzymałości do masy, co czyni je atrakcyjnymi w przemyśle, szczególnie tam, gdzie istotne jest zmniejszenie masy konstrukcji. Ponieważ magnez jako materiał bazowy jest stosunkowo kruchy i podatny na korozję, dlatego do stopów odlewniczych dodaje się różnorodne pierwiastki stopowe w celu poprawy ich własności mechanicznych, odporności na korozję oraz stabilności termicznej. Główne dodatki stopowe w tych stopach obejmują aluminium, cynk, mangan, cyrkon, pierwiastki ziem rzadkich oraz cynę. Aluminium jest jednym z najważniejszych dodatków, ponieważ zwiększa wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na korozję, a także poprawia lejność stopów i zmniejsza ich gęstość. Cynk również zwiększa wytrzymałość mechaniczną oraz twardość, a także poprawia lejność, tworząc w połączeniu z aluminium twarde fazy międzymetaliczne. Mangan jest dodawany w celu poprawy odporności na korozję, ponieważ neutralizuje szkodliwe zanieczyszczenia, takie jak żelazo i miedź, które mogą powodować powstawanie ogniw korozyjnych. Cyrkon działa jako modyfikator struktury krystalicznej, powodując, że ziarna w stopie stają się drobniejsze, co skutkuje poprawą wytrzymałości mechanicznej i odporności na pękanie. Pierwiastki ziem rzadkich, takie jak cer, neodym i itr, poprawiają odporność na pełzanie, stabilność termiczną oraz wytrzymałość mechaniczną w wysokich temperaturach, a także zwiększają odporność na korozję i stabilność mikrostruktury w trudnych warunkach eksploatacyjnych. Cynę dodaje się, aby poprawić odporność na korozję oraz wytrzymałość na pełzanie, a także zwiększyć stabilność stopu w wysokich temperaturach poprzez tworzenie faz międzymetalicznych z aluminium. Każdy z wymienionych pierwiastków pełni specyficzną funkcję, a ich odpowiedni dobór oraz proporcje pozwalają na optymalizację własności stopów odlewniczych magnezu w zależności od wymagań aplikacyjnych [23,25,31,33,41].

Stopy do obróbki plastycznej

Własności stopów magnezu do obróbki plastycznej umożliwiają ich formowanie przez procesy takie jak walcowanie, tłoczenie, wyciskanie czy kucie. Stopy do obróbki plastycznej są bardziej elastyczne i wykazują większą podatność na obróbkę plastyczną na gorąco niż na zimno. Obróbka plastyczna stopów odbywa się najczęściej w zakresie temperatur 300-500°C. Stopy

te, w przeciwieństwie do stopów odlewniczych, muszą charakteryzować się dobrą plastycznością oraz odpowiednimi własnościami mechanicznymi, aby możliwe było ich skuteczne kształtowanie w podwyższonych temperaturach. W celu poprawy tych własności do magnezu dodawane są pierwiastki stopowe, które modyfikują mikrostrukturę i własności mechaniczne materiału. Główne dodatki stopowe w stopach magnezu do obróbki plastycznej to aluminium, cynk, mangan, cyrkon, cyna oraz pierwiastki ziem rzadkich.

Aluminium, podobnie jak w stopach odlewniczych, zwiększa wytrzymałość i odporność na korozję oraz poprawia plastyczność stopu. Udział tego pierwiastka wynosi zazwyczaj od 3 do 6%, co sprzyja formowaniu stabilnych faz międzymetalicznych i zwiększa granice plastyczności. Cynk również pełni podobną rolę jak w stopach odlewniczych, podnosząc wytrzymałość oraz twardość, jednak w stopach do obróbki plastycznej jego zawartość jest ograniczona do 1%, aby zapobiec nadmiernemu tworzeniu twardych faz, które mogłyby utrudniać procesy kształtowania. Mangan, który zwiększa odporność na korozję i przeciwdziała negatywnemu wpływowi zanieczyszczeń takich jak żelazo, w stopach plastycznych występuje w stężeniach do 1%. Jego obecność korzystnie wpływa na plastyczność, szczególnie w podwyższonych temperaturach. Cyrkon natomiast, stosowany w stopach bez aluminium (np. stopy serii ZK), poprawia mikrostrukturę, co sprzyja lepszym własnościom mechanicznym i plastycznym materiału podczas obróbki na gorąco. Pierwiastki ziem rzadkich, takie jak cer, neodym, itr czy gadolin, w obu rodzajach stopów wpływają na stabilność termiczną i wytrzymałość na pełzanie, jednak w stopach do obróbki plastycznej są szczególnie cenione za poprawę stabilności mikrostruktury w warunkach wysokotemperaturowych. Cyna, dodawana w celu zwiększenia odporności na pełzanie oraz poprawy stabilności wymiarowej, również pełni podobną rolę, ale jej stężenie jest precyzyjnie kontrolowane, aby zapewnić odpowiednią plastyczność materiału. Podsumowując, dodatki stopowe stosowane w stopach magnezu do obróbki plastycznej pełnią podobne funkcje jak w stopach odlewniczych, jednak różnią się proporcjami i wpływem na mikrostrukturę, co jest istotne dla zapewnienia odpowiednich własności materiału w procesach kształtowania na gorąco. [23,24,33,41].

Zastosowania stopów magnezu

- **W przemyśle lotniczym i kosmonautyce**

Stopy magnezu zyskują coraz większe uznanie w przemyśle lotniczym i kosmonautycznym, głównie ze względu na ich unikalne własności, takie jak niski ciężar właściwy, wysoka wytrzymałość mechaniczna oraz doskonała podatność na obróbkę. Redukcja masy jest

kluczowym czynnikiem w konstrukcjach lotniczych, gdzie nawet niewielkie zmniejszenie wagi elementów prowadzi do istotnych oszczędności paliwa oraz poprawy osiągnięć maszyn. W związku z tym stopy magnezu stanowią doskonałą alternatywę dla tradycyjnie stosowanych materiałów, takich jak stopy aluminium i tytanu. Zastosowanie ich w konstrukcjach takich jak ramy, osłony oraz elementy strukturalne w samolotach i pojazdach kosmicznych pozwala nie tylko na obniżenie masy, ale także na poprawę stosunku wytrzymałości do masy, co jest kluczowe dla optymalizacji osiągnięć lotniczych [29,30].

Wzrost zainteresowania stopami magnezu jest również bezpośrednio związany z postęпами w technologii odlewniczej. Tradycyjne metody odlewania magnezu, takie jak odlewanie grawitacyjne, są stopniowo zastępowane nowoczesnymi technikami, w tym odlewaniem ciśnieniowym, które pozwalają na precyzyjne formowanie skomplikowanych elementów o wysokiej integralności mechanicznej. Dodatkowo rozwój technologii odlewania próżniowego i odlewania półciągnętego przyczynia się do poprawy jakości powierzchni oraz redukcji wad odlewniczych, co jest niezwykle istotne w kontekście wymagań stawianych przez przemysł lotniczy.

Nie bez znaczenia są również inicjatywy branżowe, takie jak technologiczna mapa drogowa opracowana przez Amerykańskie Stowarzyszenie Odlewnicze, która wskazuje najważniejsze kierunki badań i rozwoju w zakresie stopów magnezu. Dokument ten identyfikuje obszary o największym potencjale innowacyjnym, takie jak zastosowanie nowych metod modyfikacji mikrostruktury, rozwój technologii zintegrowanego przetwarzania oraz opracowanie nowoczesnych metod spawania i łączenia elementów z magnezu z innymi materiałami. Szczególnie istotne jest również zastosowanie zaawansowanych technologii analitycznych i symulacyjnych, które umożliwiają dokładne modelowanie zachowania materiałów w ekstremalnych warunkach, typowych dla środowiska kosmicznego [42,43].

Perspektywy zastosowań stopów magnezu w przemyśle lotniczym i kosmonautycznym są zatem obiecujące. Ich rozwój i komercjalizacja są jednak w dużym stopniu uzależnione od pokonania wyzwań związanych z korozją oraz ograniczoną odpornością na wysokie temperatury. Prowadzone są intensywne badania nad nowymi metodami obróbki powierzchniowej oraz nad stopami magnezu o ulepszonych właściwościach termicznych i mechanicznych, co może w przyszłości przyczynić się do znacznego zwiększenia ich udziału w konstrukcjach lotniczych i kosmicznych. Tym samym, innowacje technologiczne w zakresie stopów magnezu mogą odegrać kluczową rolę w przyszłym rozwoju przemysłu lotniczego, skutkując budową lżejszych, bardziej efektywnych i wytrzymałych konstrukcji [29,30,42]

- **W medycynie**

Stopy magnezu znajdują coraz szersze zastosowanie w medycynie, zwłaszcza w kontekście nowoczesnych implantów biomedycznych. Ich unikalna zdolność do biodegradacji, czyli stopniowego rozpuszczania się w organizmie, otwiera nowe możliwości terapeutyczne, eliminując potrzebę chirurgicznego usuwania implantu po zakończeniu jego funkcji. Biodegradowalne stopy magnezu, po spełnieniu swojej roli, ulegają rozkładowi na naturalne składniki, takie jak jony magnezu, które są łatwo metabolizowane przez organizm, co znacząco minimalizuje ryzyko powikłań związanych z długoterminową obecnością obcych materiałów [44].

Stopy magnezu cechują się dobrą biozgodnością, co sprawia, że są idealnym materiałem do zastosowań w medycynie, zwłaszcza jako implanty i narzędzia chirurgiczne. Pożądaną cechą tych materiałów jest ich zdolność do stymulacji regeneracji kości, dzięki czemu mogą wspierać proces gojenia i integracji z tkanką kostną. Wprowadzenie stopów magnezu do chirurgii stwarza nowe szanse w projektowaniu zaawansowanego instrumentarium chirurgicznego, takiego jak noże, kleszcze czy szczypce, które nie tylko spełniają wysokie wymagania mechaniczne, ale również oferują potencjalne korzyści biologiczne. Co więcej, stopy magnezu mogą być stosowane jako implanty uwalniające leki, zapewniając kontrolowane dostarczanie substancji terapeutycznych bez konieczności dodatkowych interwencji chirurgicznych, co znacząco zwiększa komfort i bezpieczeństwo pacjentów[48,49].

W porównaniu do tradycyjnie stosowanych materiałów, takich jak polimery, stopy tytanu czy stale nierdzewne, stopy magnezu posiadają zalety, które czynią je atrakcyjną alternatywą. Przede wszystkim, dzięki zbliżonemu do kości modułowi sprężystości, stopy magnezu redukują ryzyko wystąpienia zjawiska zwanego „stressem tarczowym” (stress shielding), które może prowadzić do resorpcji kości wokół implantu. Co więcej, ich własności mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie i odporność na korozję w środowisku fizjologicznym, są na tyle dobre, że stopy te mogą być stosowane w konstrukcji implantów ortopedycznych, takich jak śruby, płytki czy pręty stabilizujące złamania [45].

Kolejnym istotnym aspektem jest radiologiczna widoczność stopów magnezu, która umożliwia łatwe monitorowanie stanu implantu za pomocą standardowych metod obrazowania, takich jak RTG czy tomografia komputerowa. Dzięki temu lekarze mogą dokładnie śledzić proces biodegradacji oraz regeneracji tkanek wokół implantu, co ma duże znaczenie w kontekście planowania dalszego leczenia i oceny skuteczności terapii [44].

Warto również podkreślić, że badania nad stopami magnezu koncentrują się na opracowywaniu nowych stopów i metod modyfikacji powierzchni, które mają na celu poprawę ich biokompatybilności oraz kontrolę tempa biodegradacji. Stosowanie powłok ochronnych, takich jak hydroksyapatyt czy warstwy tlenkowe, pozwala na precyzyjne dostosowanie szybkości korozji do indywidualnych potrzeb pacjenta, co jest niezwykle istotne w kontekście implantów ortopedycznych, naczyniowych czy kardiochirurgicznych [36].

Pomimo obiecujących rezultatów, rozwój i komercjalizacja stopów magnezu w medycynie napotyka na pewne wyzwania. Istotna jest kontrola nad procesem korozji oraz zapewnienie odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej w warunkach obciążeń fizjologicznych. Prowadzone są intensywne badania nad optymalizacją składu chemicznego stopów oraz nowoczesnymi metodami obróbki cieplnej, które mają na celu poprawę ich własności użytkowych [37,38].

- **W przemyśle motoryzacyjnym**

W przemyśle motoryzacyjnym stopy magnezu, obok innych zaawansowanych materiałów, takich jak aluminium, stale o wysokiej wytrzymałości oraz kompozyty z włókien węglowych, odgrywają coraz większą rolę w procesie projektowania i produkcji pojazdów. Kombinacja własności, takie jak niska gęstość, wysoka wytrzymałość mechaniczna, dobra obrabialność, wysoka lejućność, dobra tłoczność oraz dobra odporność na korozję, czynią stopy magnezu atrakcyjnym rozwiązaniem, zwłaszcza w kontekście dążenia do redukcji masy pojazdów. Lżejsze komponenty przyczyniają się do zwiększenia efektywności energetycznej oraz zmniejszenia emisji spalin, co ma duże znaczenie w spełnianiu rygorystycznych norm środowiskowych, takich jak dyrektywy europejskie dotyczące emisji CO₂ [30,32,33].

W motoryzacji stopy magnezu są wykorzystywane przede wszystkim do produkcji elementów konstrukcyjnych, takich jak obudowy skrzyń biegów, ramy foteli, komponenty układów kierowniczych, a także elementy nadwozi samochodów [47].

Jednym z głównych wyzwań związanych z zastosowaniem stopów magnezu w motoryzacji jest ich podatność na korozję, zwłaszcza w środowisku narażonym na działanie soli drogowej i wilgoci. Problem ten jest jednak stopniowo rozwiązywany dzięki zastosowaniu powłok ochronnych, takich jak anodowanie, pokrycia polimerowe czy nanokompozytowe powłoki ceramiczne. Dodatkowo, rozwój nowych stopów magnezu o zmodyfikowanym składzie

chemicznym, zawierających pierwiastki takie jak cynk, cyrkon czy wapń, umożliwia poprawę ich własności mechanicznych i odporności na korozję, co poszerza zakres ich potencjalnych zastosowań [30,35].

Drugim wyzwaniem są koszty produkcji części z magnezu, które są wyższe niż z aluminium ze względu na bardziej skomplikowany proces technologiczny i trudności w odlewnictwie. Jednakże niższa masa pojazdu, jaką można osiągnąć dzięki zastosowaniu magnezu, prowadzi do zmniejszenia zużycia paliwa i redukcji emisji spalin, co z czasem może zrekompensować początkowe nakłady finansowe. Ostatecznie, długoterminowe oszczędności wynikające z mniejszego zużycia paliwa oraz zmniejszonej emisji mogą sprawić, że inwestycja w stopy magnezu stanie się opłacalna dla producentów pojazdów, szczególnie w przypadku rosnących wymagań środowiskowych i regulacji dotyczących emisji [47].

Polskie odlewnie specjalizujące się w technologiach odlewania ciśnieniowego odgrywają istotną rolę w dostarczaniu wysokiej jakości komponentów ze stopów magnezu do globalnych koncernów motoryzacyjnych. Dzięki nowoczesnym technologiom odlewniczym możliwe jest produkowanie skomplikowanych elementów o złożonych kształtach i wysokiej precyzji, co odpowiada na rosnące wymagania sektora motoryzacyjnego [33].

Dodatkowo, wprowadzenie nowoczesnych technik analizy i symulacji komputerowej pozwala na precyzyjne modelowanie zachowania stopów magnezu w różnych warunkach eksploatacyjnych, co jest niezbędne do optymalizacji projektów konstrukcyjnych i zwiększenia bezpieczeństwa użytkowania pojazdów. Dzięki temu, stopy magnezu mogą być z powodzeniem wykorzystywane w ważnych elementach pojazdów, gdzie oprócz niskiej masy, wymagana jest wysoka wytrzymałość i niezawodność [35,46].

Inne zastosowania

Stopy magnezu są również używane w przemyśle zbrojeniowym, gdzie własności mechaniczne i termiczne są wykorzystywane do produkcji lekkich i wytrzymałych elementów opancerzenia. Duża zdolność absorpcji energii kinetycznej sprawia, że stopy magnezu są skuteczne w zastosowaniach wymagających wysokiej odporności na uderzenia oraz doskonale nadają się do produkcji strukturalnych komponentów pojazdów opancerzonych i osłon balistycznych [24]. Ponadto, ich niska masa wpływa na zwiększenie mobilności i zwinności pojazdów wojskowych, co jest kluczowe w operacjach taktycznych.

Stopy magnezu są również badane jako potencjalne materiały do zastosowań w branżach związanych z odnawialnymi źródłami energii. Dzięki takim własnościom jak lekkość i wytrzymałość, mogą być wykorzystywane do produkcji elementów turbin wiatrowych, co przyczynia się do zwiększenia efektywności pracy tych urządzeń. Zastosowanie stopów magnezu w konstrukcji łopat turbin wiatrowych może znacząco zmniejszyć ich masę, a tym samym zmniejszyć siły odśrodkowe działające na konstrukcję, co zwiększa trwałość i niezawodność całego systemu [22, 23].

Niska masa jest szczególnie korzystna w przypadku elementów robotów, takich jak zrobotyzowane ramiona, które wymagają wysokiej precyzji i mobilności. Zmniejszenie masy elementów ruchomych pozwala na zwiększenie dynamiki ruchów oraz precyzji pozycjonowania, co jest istotne w operacjach wymagających wysokiej dokładności, takich jak montaż mikromechaniczny czy manipulacja delikatnymi przedmiotami. Ponadto, własności tłumiące stopów magnezu mogą być wykorzystane do absorpcji wibracji i tłumienia hałasu, co jest ważne w środowiskach wymagających cichej pracy i wrażliwych na wibracje, takich jak laboratoria medyczne czy produkcja półprzewodników. Badania sugerują również, że zastosowanie stopów magnezu może prowadzić do obniżenia mocy napędów o 30%, co powoduje zmniejszenie zużycia energii o 30% w porównaniu do stopów aluminium [32].

Tradycyjnie, stal nierdzewna dominowała w przemyśle spożywczym ze względu na swoje własności antykorozyjne. Jednakże, obserwujemy rosnącą popularność stopów magnezu, które coraz częściej zastępują stal nierdzewną w konstrukcji robotów wykorzystywanych w produkcji żywności. Magnezowe elementy konstrukcyjne mogą być pokrywane warstwami ochronnymi, które dodatkowo zwiększają ich odporność na korozję, jednocześnie zachowując lekkość i wytrzymałość. W rezultacie, zastosowanie stopów magnezu w konstrukcji robotów przemysłowych nie tylko obniża ich masę i zużycie energii, ale również zwiększa ich zdolność do wykonywania precyzyjnych i stabilnych operacji, co jest niezbędne w różnych branżach przemysłu [39, 40].

Mimo licznych zalet, stopy magnezu wykazują pewne istotne ograniczenia, które wpływają na ich zastosowanie. Jednym z najbardziej znaczących ograniczeń jest stosunkowo niski moduł sprężystości, wynoszący około 45 GPa. Oznacza to, że pod wpływem obciążeń mechanicznych elementy wykonane ze stopów magnezu mogą ulegać odkształceniom, co ogranicza ich zastosowanie w konstrukcjach wymagających wysokiej sztywności. Ponadto stopy magnezu są

bardziej podatne na korozję w porównaniu do aluminium i stali, co wymaga stosowania specjalnych powłok ochronnych lub dodatków stopowych, takich jak cynk czy aluminium [33].

2.3 Stopy bazowe AZ31 i AZ91

Układ równowagi fazowej Mg-Al

Rysunek 2 przedstawia układ równowagi fazowej Mg-Al. Aluminium ma wysoką rozpuszczalność w magnezie w stanie stałym. W temperaturze 437°C rozpuszczalność aluminium wynosi aż 18%. Jest to istotne, ponieważ wysoka rozpuszczalność aluminium w magnezie w stanie stałym oznacza, że stop może być formowany w szerokim zakresie temperatur, co ułatwia procesy wytwórcze. Rozpuszczalność aluminium w magnezie maleje wraz ze spadkiem temperatury, osiągając wartość zerową w temperaturze pokojowej. To oznacza, że w niższych temperaturach mogą wydzielać się fazy międzymetaliczne z osnowy magnezu, które mogą wpływać na własności mechaniczne i odporności korozyjną stopu [23,51,52].

W układzie równowagi fazowej Mg-Al występują trzy główne fazy międzymetaliczne: $Mg_{17}Al_{12}$, Al_3Mg_2 i $Al_{30}Mg_{23}$ (Tablica 2). Faza $Mg_{17}Al_{12}$ krystalizuje w układzie regularnym, gdzie parametr a wynosi 1,055 nm. Faza Al_3Mg_2 krystalizuje w układzie regularnym, gdzie parametr a wynosi 2,83 nm. Natomiast faza międzymetaliczna $Al_{30}Mg_{23}$ ma strukturę romboedryczną o stałych sieciowych $a = 1.2825$ nm i $c = 2.1748$ nm.

Każda z tych faz wpływa na mikrostrukturę i własności mechaniczne stopów układu Mg-Al. Na przykład faza $Mg_{17}Al_{12}$ jest pożądana ze względu na poprawę odporności na korozję. Ponadto obecność tej fazy obniża temperaturę topnienia eutektyki, co wpływa na proces odlewania i spawania. Odgrywa również decydującą rolę dla własności mechanicznych stopów, w szczególności typu AZ91, umożliwiając umocnienie stopu, co zwiększa jego odporność na pełzanie w temperaturach do 120°C. Należy jednak zauważyć, że przy temperaturach pełzania powyżej tego progu, wydzielenia $Mg_{17}Al_{12}$ ulegają koalescencji, co prowadzi do zjawiska znanego jako pełzanie przyspieszone [54].

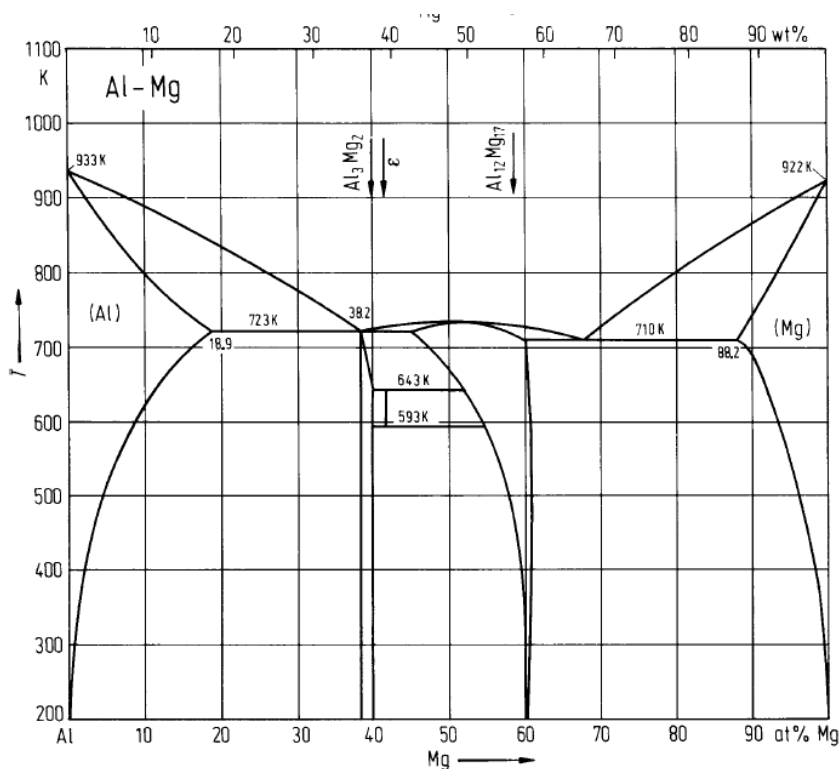
Faza Al_3Mg_2 charakteryzuje się bardzo mocnym wpływem na tworzenie się w osnowie dużej ilości błędów ułożenia, osłabiając przy tym odporność na korozję. Faza $Al_{30}Mg_{23}$ choć

występująca rzadziej, jest zazwyczaj niepożądana ze względu na swoją wysoką kruchość. Niemniej jednak, może znaleźć zastosowanie w niektórych specyficznych obszarach [23,51,52]

Tablica 2. Dane dotyczące struktury krystalicznej faz występujących w stopach Mg-Al [51].

Faza	Numer grupy przestrzennej	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej [nm; °]	ref
Al	225	Fm-3m	0,4049	53
Mg	194	P63/mmc	0,32092, 0,52105	53
$Al_{30}Mg_{23}$ (ϵ)	148	R -3 h	1,2825; 1,2825; 2,1748; 90; 90; 90	53
Al_3Mg_2 (β)	227	F d -3 mm	2,8300	53
$Mg_{17}Al_{12}$ (γ)	217	I -4 3 m	1,0544	53

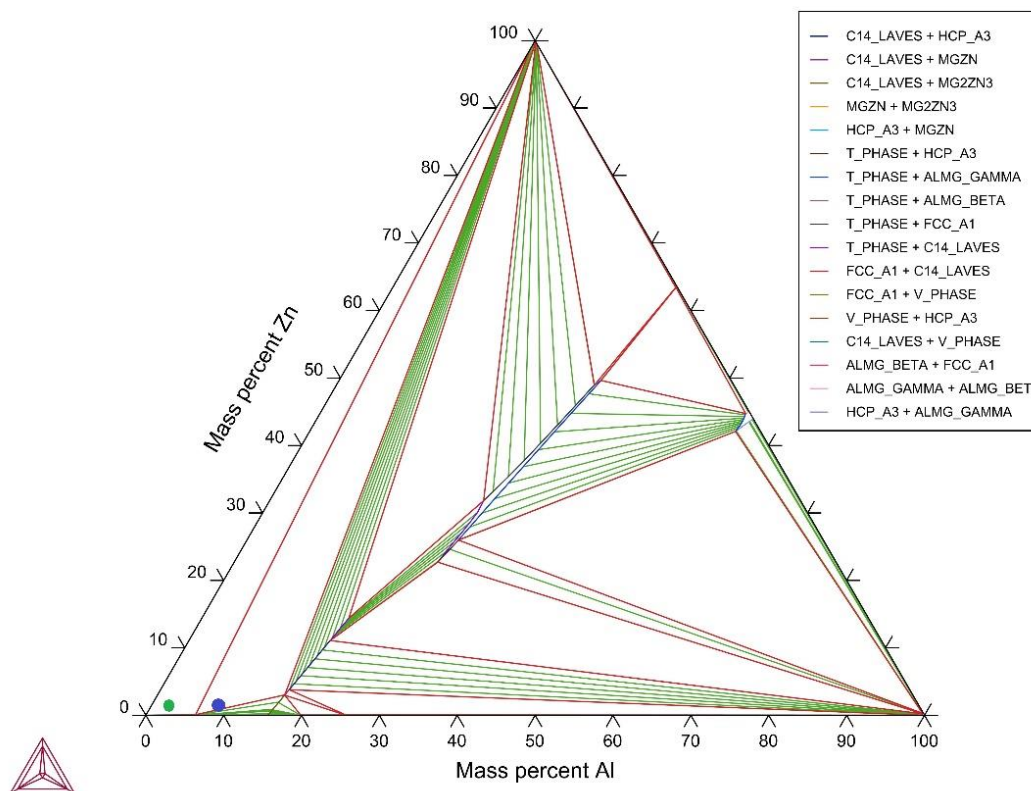
Trwała faza międzymetaliczna $Al_{30}Mg_{23}$ wydzieliła się w przedziale temperatury 350-370°C, przy zawartości 58% stężenia atomowego magnezu. W temperaturze 437°C z ciekłego stopu Mg-Al przy stężeniu 38,2% atomowo powstaje eutektyka, czyli mieszanina roztworu stałego aluminium w magnezie i fazy $Mg_{17}Al_{12}$.



Rys. 2 Wykres równowagi fazowej Mg-Al. [53]

Charakterystyka stopów AZ91 i AZ31

Z szerokiej gamy stopów magnezu i aluminium, kilka stopów znalazło szczególne uznanie w przemyśle. Dwa najważniejsze to stop AZ91 i AZ31. AZ91 to najbardziej znany i najczęściej stosowany stop z tej grupy. Charakteryzuje się wysoką wytrzymałością, dobrą obrabialnością i łatwością odlewania. Znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym (produkcja lekkich elementów karoserii, felg), lotniczym (elementy konstrukcyjne samolotów), elektronicznym (obudowy urządzeń) oraz w produkcji sprzętu sportowego. Stop AZ31 ma nieco niższą zawartość aluminium i cynku niż AZ91. Charakteryzuje się lepszą plastycznością, co ułatwia jego obróbkę plastyczną. Często stosowany jest do produkcji blach i elementów wytłaczanych. Na izotermicznym wykresie równowagi fazowej dla układu Mg-Al-Zn (Rys. 3) zieloną i niebieską kropką oznaczono punkty odpowiadające w temperaturze 20°C składowi stopów AZ 31 i AZ91. Znajdują się one w obszarze dwufazowym składającym się z faz α -Mg i $Mg_{17}Al_{12}$.



Rys. 3 Potrójny wykres równowagi fazowej układu: Mg-Al-Zn; Zieloną kropką oznaczono skład stopu AZ31, niebieską – stopu AZ91 [thermocalc]

- **Stop bazowy AZ91**

Głównymi dodatkami stopowymi stopu AZ91 są aluminium, cynk i mangan. Stężenie procentowy poszczególnych pierwiastków przedstawiono w Tabelicy 3. Podstawowym składnikiem jest Mg, nadający stopowi charakterystyczne własności, takie jak niska gęstość i dobra obrabialność. Zawartość Al wynosi około 9%, co znacząco wpływa na wytrzymałość stopu, zwiększając jego twardość i odporność na zużycie. Dzięki zawartości około 9% wagowych aluminium, na powierzchni stopu wytwarza się warstwa tlenków, która skutecznie chroni go przed korozją. Zawartość Zn jest znacznie mniejsza niż aluminium i wynosi około 1%. Cynk poprawia płynność stopu podczas odlewania oraz wpływa na jego mikrostrukturę. Dodatek manganu poprawia własności mechaniczne stopu, zwiększając jego wytrzymałość na rozciąganie i odporność na pełzanie.

Tablica 3. Dane dotyczące składu chemicznego stopów AZ31 i AZ91 [ASTM B93/B93M]

	Al (%)	Zn (%)	Mn (%)	Fe (%)	Cu (%)	Si (%)
AZ31	2,5-3,5	0,6-1,4	0,2-1,0	0,005	0,05	0,1
AZ91	8,5-9,5	0,45-0,9	0,17-0,40	0,004	0,025	0,08

Stop magnezu AZ91 jest jednym z najbardziej popularnych stopów magnezu, cenionym za swoje wyjątkowe połączenie niskiej gęstości i stosunkowo wysokiej wytrzymałości. Ze względu na swoje własności znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach inżynierii. Jego stosunkowo niska temperatura topnienia ułatwia proces odlewania. Wprowadzenie aluminium do osnowy AZ91 ma pozytywny wpływ na charakterystyki mechaniczne, w tym wytrzymałość na rozciąganie, twardość oraz wydłużenie przy zerwaniu. Ponadto, obecność aluminium zwiększa lejność i redukuje skurcz odlewniczy. Niemniej jednak, zwiększa to również predyspozycję do formowania mikroporowatości, co jest szczególnie problematyczne w odlewach. Dobra wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze pokojowej, sprawiają, że jest to materiał wybierany do wielu zastosowań inżynierskich. Można go łatwo obrabiać za pomocą tradycyjnych metod. Stosunek wytrzymałości do masy jest bardzo korzystny, co czyni go atrakcyjnym materiałem konstrukcyjnym. Jednym z istotnych atutów stopu AZ91 jest jego stabilność wymiarowa. Oznacza to, że elementy wykonane ze stopu są odporne na deformacje pod wpływem różnych warunków, takich jak zmiany temperatury czy obciążenia mechaniczne. Stabilność jest szczególnie ważna w aplikacjach, gdzie wymagana jest wysoka precyzja i niezawodność, na przykład w przemyśle lotniczym czy motoryzacyjnym. Co więcej, stop AZ91 wykazuje znakomitą odporność na korozję, zwłaszcza w środowisku morskim.

- **Stop bazowy AZ31**

Stopy magnezowe z podobnym składem chemicznym (Mg-Al-Zn), ale z mniejszą zawartością aluminium (od 1 do 8% wagowych), są zwykle zalecane do obróbki plastycznej. Obejmuje to procesy jak wyciskanie, kucie czy gięcie, co pozwala na uzyskanie elementów o bardziej złożonych kształtach i różnorodnych własnościach mechanicznych. Wśród wspomnianych stopów magnezu istotne miejsce zajmuje stop AZ31. Jego niska gęstość czyni go interesującym materiałem dla konstrukcji o zminimalizowanej masie. Pomimo pewnych analogii do stopu AZ91, różnice w składzie chemicznym wpływają na odmienność własności, co determinuje jego specyficzne zastosowania. Porównanie składów chemicznych stopów AZ31 i AZ91 przedstawiono w tabelicy 2. W przeciwieństwie do stopu AZ91, który charakteryzuje się wyższą zawartością aluminium (około 9%), AZ31 zawiera go mniej, bo około 3%, co sprawia, że ma lepsze własności w procesach obróbki plastycznej. Stop ten jest stosowany głównie w formowaniu plastycznym, takim jak walcowanie, wyciskanie, tłoczenie i gięcie, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie elementów o bardziej skomplikowanych kształtach i kontrolowanej mikrostrukturze. Własności mechaniczne AZ31, takie jak wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie, są niższe niż w przypadku AZ91, jednak stop ten wyróżnia się znacznie lepszą podatnością na kształtowanie, co pozwala na tworzenie cienkościennych elementów o złożonej geometrii. Ze względu na niższą zawartość aluminium, stop AZ31 charakteryzuje się również mniejszą twardością i wyższą udarnością, co sprawia, że jest bardziej odporny na pękanie podczas obciążeń dynamicznych. Odporność korozyjna AZ31 jest nieco niższa niż AZ91, głównie ze względu na niższą zawartość aluminium, co oznacza mniejszą ilość ochronnej warstwy tlenkowej na powierzchni. Mimo to, stop ten nadal znajduje zastosowanie w środowiskach narażonych na działanie czynników atmosferycznych, zwłaszcza po zastosowaniu odpowiednich powłok ochronnych.

Obróbka cieplna stopów AZ31 i AZ91

Zarówno stop AZ91, jak i AZ31 mogą być poddane obróbce cieplnej w celu utwardzenia wydzieleniowego. Jednakże, ze względu na niższą zawartość aluminium, stop AZ31 wykazuje mniejszą efektywność tego procesu w porównaniu do AZ91 i stopów aluminium. Ogranicza to możliwość znaczącego poprawienia własności mechanicznych po przesycaniu i starzeniu. Niemniej jednak stop AZ31 nadal zachowuje korzystny stosunek wytrzymałości do wagi oraz

dobrą stabilność wymiarową, co czyni go odpowiednim wyborem do zastosowań, w których kluczowa jest niska masa i dobra obrabialność [23,25,33,41].

W stopach magnezu z aluminium (Mg-Al), takich jak AZ31 czy AZ91, proces wydzielania jest modulowany przez dwa podstawowe parametry: temperaturę starzenia i koncentrację defektów strukturalnych, w tym wakancji. W sieci krystalicznej tych stopów, liczba miejsc zarodkowania wydzielen jest funkcją ilości dostępnych defektów. W obrębie ziaren obserwuje się różnorodność defektów, takich jak wakancje, atomy międzywęzłowe, dyslokacje i błędy ułożenia. Defekty są niezbędne nie tylko dla inicjacji procesu wydzielania, ale również odgrywają główną rolę w mechanizmach dyfuzji. W stopach (materiałach polikrystalicznych) wyróżniamy dwa główne mechanizmy dyfuzji: dyfuzję na granicach ziaren i dyfuzję objętościową. Mechanizm dyfuzji na granicach ziaren związany jest z ruchem atomów wzdłuż granic między ziarnami, gdzie struktura jest bardziej zaburzona i atomy mają większą swobodę ruchu. Mechanizm dyfuzji objętościowej polega na ruchu atomów przez wnętrza ziaren. W tym przypadku atomy przeskakują między węzłami sieci krystalicznej. Proces ten wymaga znacznej energii aktywacji, ponieważ atomy muszą pokonać siły wiązania z sąsiadami. Dyfuzja objętościowa zwykle jest wolniejsza niż dyfuzja na granicach ziaren, zwłaszcza w niższych temperaturach i znacząco przyspiesza wraz ze wzrostem temperatury. Dyfuzja na granicach ziaren również przyspiesza wraz ze wzrostem temperatury, ale w mniejszym stopniu niż dyfuzja objętościowa. W sytuacji, gdy mechanizmem dominującym jest dyfuzja na granicach ziaren obserwuje się formowanie wydzielen nieciągłych. Natomiast w przypadku, gdy zaczyna dominować dyfuzja objętościowa, jak ma miejsce podczas schładzania przesyconego roztworu stałego, obserwuje się wydzielenia ciągłe [23,25,33,41].

W przypadku stopów AZ91, mechanizm wydzielania jest opisywany jako ciągły i związany z dyfuzją wakansów. Jest to związane z faktem, że średnice atomów aluminium i magnezu są porównywalne, co sprzyja dyfuzji wakansów jako dominującego mechanizmu [23,25,33,41].

W porównaniu do AZ91, w stopie AZ31 mechanizm dyfuzji wakansów nie jest dominujący ze względu na mniejszą ilość zarodków faz wydzielonych, co prowadzi do bardziej heterogenicznego rozmieszczenia wydzielen. W wyniku tego, podczas starzenia obserwuje się mniejszą liczbę wydzielen ciągłych oraz bardziej wyraźny wpływ granic ziaren na procesy wydzielania. Dyfuzja przez granice ziaren ma większy udział w inicjacji wydzielen w stopie AZ31, a w efekcie dochodzi do formowania wydzielen nieciągłych [23,25,33,41].

2.4. Stopowanie pierwiastkami ziem rzadkich stopów AZ31 i AZ91

Metody stopowania pierwiastkami ziem rzadkich

Stopowanie pierwiastkami ziem rzadkich (REE) stopów magnezu, takich jak AZ31 i AZ91, to proces polegający na dodawaniu niewielkich ilości tych pierwiastków w celu znaczącego poprawienia własności mechanicznych i odporności na korozję otrzymanych stopów. REE wprowadzane są do stopów magnezu zazwyczaj w procesie metalurgii ciekłego stanu, gdzie odpowiednio dobrane proporcje pierwiastków są precyzyjnie mieszane w stopionym magnezie. Najczęściej metoda ta polega na dodaniu REE w postaci czystych metali lub jako stopów zawierających REE [69,70]. Proces wymaga precyzyjnego kontrolowania parametrów, takich jak temperatura topnienia (zwykle w zakresie 650–750°C) oraz czas mieszania, aby zapewnić równomierne rozproszenie atomów REE w strukturze krystalicznej magnezu. W zależności od metody stosowanej w danej hucie, zakładzie produkcyjnym lub laboratorium stopowanie może obejmować [15-21,31,33,41]:

- **Dodawanie REE w czasie procesu odlewniczego**

Magnez wraz z innymi składnikami stopu (np. aluminium, cynk) jest podgrzewany do temperatury powyżej jego punktu topnienia (około 650-700°C). Proces ten zazwyczaj zachodzi w piecach indukcyjnych lub oporowych. Pierwiastki ziem rzadkich są dodawane do magnezu w stanie ciekłym. REE mogą być wprowadzane w postaci czystych metali (np. lantanu, ceru, neodymu) lub jako gotowe stopy zawierające te pierwiastki (np. stopy magnezu z REE). Dodawanie odbywa się w odpowiednio dobranych proporcjach, zazwyczaj w ilościach rzędu kilku procent masowych. Aby zapewnić równomierne rozprowadzenie REE w całym stopie, ciekły metal jest intensywnie mieszany. Mieszanie odbywa się mechanicznie lub przy użyciu gazu obojętnego (np. argonu) w celu zapobiegania utlenianiu i zapewnienia homogeniczności składu chemicznego. Po uzyskaniu jednorodnego stopu, mieszanina jest odlewana do form. Często stosuje się procesy odlewania kokilowego, odlewania ciśnieniowego lub odlewania do form piaskowych, w zależności od zastosowania. Po odlewaniu stopy magnezu z REE mogą podlegać dalszej obróbce cieplnej, aby zoptymalizować ich własności mechaniczne [15-21, 31,33,41].

- **Powierzchniowe modyfikacje REE**

Choć pierwiastki ziem rzadkich są zazwyczaj dodawane do ciekłego stopu, istnieją również techniki, w których REE są aplikowane powierzchniowo już po zakończeniu procesu odlewniczego. Takie podejścia stosuje się, aby poprawić odporność na korozję lub własności tribologiczne stopów. W niektórych przypadkach stosuje się techniki naparowywania warstw REE na powierzchnię stopu magnezu. Może to obejmować obróbkę plazmową, w której REE są nanoszone na powierzchnię w postaci cienkiej warstwy, lub wykorzystanie metod fizycznego osadzania z fazy gazowej. Metody te są zazwyczaj wykorzystywane w bardziej zaawansowanych zastosowaniach, gdzie najważniejsze są własności powierzchni. Inną techniką jest dyfuzyjne nasycanie powierzchni stopu magnezu REE w wysokich temperaturach. Proces ten polega na aplikacji pasty lub proszku REE na powierzchnię metalu, a następnie podgrzaniu materiału w atmosferze kontrolowanej, co prowadzi do dyfuzji pierwiastków w głąb powierzchni metalu. Powierzchniowe modyfikacje są zazwyczaj stosowane w specjalnych przypadkach, gdzie nie jest wystarczająca tylko poprawa własności mechanicznych, ale również jest wymagana dodatkowa ochrona powierzchni (np. przed korozją) [15-21,31,33,41].

Wprowadzenie REE do stopów magnezu przyczynia się do powstania drobnokrystalicznej struktury, co przekłada się na wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz poprawę własności zmęczeniowych. Dodatkowo, REE wpływają na tworzenie się ochronnych warstw powierzchniowych, znacznie zwiększając odporność stopu na korozję w agresywnych środowiskach. Pierwiastki wprowadzane są do stopów magnezu w ściśle określonych proporcjach. Proces stopowania wymaga precyzyjnego kontrolowania warunków, takich jak temperatura i czas, aby zapewnić równomierne rozproszenie atomów REE w strukturze krystalicznej magnezu [33,58-60].

Pierwiastki ziem rzadkich najczęściej stosowane do stopowania

Cer, lantan i neodym to przykłady pierwiastków ziem rzadkich, które odgrywają istotną rolę w poprawie własności stopów magnezu, takich jak AZ31 i AZ91. Każdy z nich wnosi charakterystyczne korzyści [33,58-60]:

1. Cer jest jednym z najczęściej stosowanych pierwiastków ziem rzadkich w stopach magnezu. Jego dodanie prowadzi do zmniejszenia wielkości ziarna, co poprawia wytrzymałość mechaniczną stopów. W stopach magnezu cer wiąże się z innymi pierwiastkami, takimi jak aluminium, tworząc stabilne związki, które pomagają w stabilizacji mikrostruktury stopu podczas eksploatacji. Dzięki cerowi zwiększa się

- odporność na pełzanie oraz poprawia się plastyczność, co jest kluczowe w zastosowaniach, gdzie stop musi być wytrzymały, a jednocześnie lekki.
2. Lantan działa podobnie jak cer, skutkując zwiększeniem drobnokrystaliczności stopu i zmniejszeniu wielkości ziarna. Jego obecność w stopach magnezu wpływa również na zwiększenie odporności na korozję, ponieważ sprzyja tworzeniu się bardziej jednorodnych, gęstych warstw ochronnych na powierzchni metalu. Lantan, w połączeniu z cerem, tworzy międzywęzłowe fazy międzymetaliczne, które wzmacniają stop, zwiększając jego wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie.
 3. Neodym jest szczególnie ceniony za swoje własności magnetyczne, jednak w kontekście stopów magnezu jego rola polega głównie na wzmacnianiu własności mechanicznych i poprawie odporności na wysokie temperatury. Neodym wchodzi w skład międzymetalicznych faz, które zwiększają stabilność strukturalną stopu, co prowadzi do zwiększenia jego wytrzymałości, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach. Neodym, podobnie jak cer i lantan, przyczynia się także do poprawy odporności korozyjnej, szczególnie w środowiskach bogatych w chlorki.

Wpływ dodatku pierwiastków ziem rzadkich na własności stopów AZ31 i AZ91

Wprowadzenie pierwiastków ziem rzadkich do stopów magnezu wpływa na ich strukturę mikroskopową i procesy zachodzące podczas obróbki cieplnej i odkształcania plastycznego. Główne efekty stopowania to poprawa odporności na korozję, zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie oraz wzrost stabilności termicznej.

- **Poprawa odporności na korozję.**

W dotychczasowych badaniach nad stopami magnezu poddawanych laserowemu topieniu powierzchniowemu, naukowcy skupiali się na analizie wpływu powstających faz na odporność korozyjną [14]. Jia i wsp. [15] analizowali stop AZ91 z dodatkiem lantanu i ceru, wykazując, że powstające w wyniku obróbki fazy Al_8Mn_4Ce oraz $Mg_{17}Al_{12}$ są kluczowe dla poprawy odporności na korozję. Podobne obserwacje przedstawili Liu i wsp. [16], potwierdzając korzystny wpływ ceru i lantanu na własności korozyjne stopów magnezu z grupy AZ. Zaobserwowali występowanie fazy α (Mg), stanowiącej podstawę stopu, intermetalicznej fazy β ($Mg_{17}Al_{12}$), wpływającej na własności elektrochemiczne stopu, oraz nowej fazy, bogatej w

REE i Al, która, tworząc drobne igiełki, może wpływać na wytrzymałość i odporność na korozję.

Z kolei Wenjuan i wsp. [17] w artykule zbadali wpływ dodatku ceru i lantanu na zachowanie korozyjne stopu magnezu AM60. Próbkę stopu z różnymi stężeniami tych pierwiastków poddano testom zanurzeniowym oraz elektrochemicznym, aby ocenić szybkość korozji w roztworze NaCl o stężeniu 3,5%. Badania wykazały, że dodatek pierwiastków ziem rzadkich znacznie poprawia odporność korozyjną stopu, co wynikało z mniejszej ilości fazy β ($Mg_{17}Al_{12}$) oraz tworzenia się nowej fazy γ , zawierającej wyższe stężenia Ce i Al. Te nowe fazy, w połączeniu z powłokami produktów korozji bogatymi w pierwiastki REE, przyczyniły się do zmniejszenia mikroogniw galwanicznych i zahamowania dalszej korozji. Zauważono, że zarówno Ce, jak i La zmniejszają gęstość prądów korozyjnych, przy czym najlepsze wyniki uzyskano dla stężenia 0,82% wag. Ce i 0,59% wag. La, co skutkowało najwyższą odpornością korozyjną badanych stopów.

Michiaki i wsp. [18] wykonali badania stopów magnez-cynk, potwierdzając pozytywny wpływ lantanu i iterbu. Powszechnym wnioskiem z tych badań jest to, że dodatek pierwiastków ziem rzadkich, takich jak lantan i cer, prowadzi do poprawy odporności korozyjnej stopów magnezu.

Zhao Dingzang i wsp. przeprowadzili szczegółowe badania struktury i własności powłoki konwersyjnej na bazie neodymu formującej się na powierzchni stopu magnezu AZ31. Proces powstawania takiej powłoki składa się z trzech etapów: rozpuszczania, formowania i odpadania. Najważniejszą warstwą jest tzw. warstwa pierwotna, zbudowana głównie z tlenku neodymu i tlenku magnezu, która zapewnia skuteczną ochronę przed korozją. Dodatkowa obróbka pozwala na modyfikację własności tej powłoki, zwiększając jej uniwersalność w zastosowaniach przemysłowych [9].

Tao Zhang i wsp. [64] przeprowadzili badania nad wpływem neodymu na odporność na korozję stopu AZ91. Autorzy wykazali, że dodatek Nd prowadzi do istotnych zmian w mikrostrukturze, takich jak zmniejszenie ilości defektów krystalograficznych. Ponadto, powstająca faza Al_3Nd odgrywa kluczową rolę w procesie korozji. Chociaż przyspiesza ona korozję w niektórych obszarach, to jednocześnie spowalnia proces redukcji na powierzchni, prowadząc do ogólnego zmniejszenia szybkości korozji. Wyniki badań wskazują, że neodym jest skutecznym elementem stopowym poprawiającym odporność korozyjną stopów magnezu.

Warto zwrócić uwagę na dwie publikacje, dotyczące stopowania innych stopów. Lin i wsp. [60] przeprowadzili badania nad powłokami konwersyjnymi z cerem i lantanem na stopie magnezu AZ63. Autorzy wykazali, że obecność jonów Ce^{3+} i La^{3+} w pęknięciach powłoki prowadzi do utworzenia bardziej zwartej struktury i poprawy odporności na korozję. Z kolei Liang Chenghao i wsp. [61] badali wpływ dodatku ceru i lantanu na mikrostrukturę i własności korozyjne stopu AM60. Wyniki wskazują, że dodatek tych pierwiastków prowadzi do modyfikacji mikrostruktury, tworzenia nowych faz, takich jak Al_2Ce i $Al_{11}La_3$, oraz poprawy odporności na korozję poprzez zmniejszenie gęstości prądu korozji i przesunięcie potencjału korozji w kierunku bardziej szlachetnym. Oba badania potwierdzają, że metale ziem rzadkich poprzez modyfikację mikrostruktury i tworzenie barier ochronnych skutecznie poprawiają odporność korozyjną stopów magnezu.

W artykule [70] przeanalizowano wpływ korozyjnego środowiska na wytrzymałość resztkową stopu magnezu AZ91 z dodatkiem 1,0% wag. ceru. Próbki stopu poddano korozji w 3,5% roztworze NaCl przez różne okresy czasu, od 12 do 468 godzin, a następnie przeprowadzono testy wytrzymałości na rozciąganie oraz analizę powierzchni złomów za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM). Badania wykazały, że korozja wżerowa była głównym czynnikiem powodującym spadek wytrzymałości resztkowej stopu, która zmniejszyła się z 189 MPa do 137 MPa w ciągu 468 godzin. Wyniki wykazały, że cer powodował spowolnienie procesu korozji poprzez stabilizację warstwy tlenków na powierzchni stopu. Fraktografia wykazała, że naprężenia koncentrowały się w pobliżu wżerów, co dodatkowo przyczyniało się do spadku wytrzymałości materiału, a korozyjne produkty pokrywały powierzchnię złomu, co miało wpływ na dalsze osłabienie mechaniczne materiału.

- **Zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie**

Dodatek pierwiastków ziem rzadkich do stopów magnezu powoduje znaczące zmiany mikrostruktury, które z kolei wpływają na wzrost wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie. Gao i inni wykazali znaczący wzrost wytrzymałości na rozciąganie magnezu z dodatkiem 4,6% iterbu z 40 do 90 MPa [20]. Guo-fu i inni przeprowadzili analizę wpływu erbu na własności wytrzymałościowe stopu Al_6Zn_2Mg . Uzyskany przez nich stop, wykonany za pomocą tradycyjnego odlewu, charakteryzował się większą wytrzymałością spowodowaną mechanizmami wzmacniania poprzez wydzielenie faz i drobieniem ziarna [19]. Badania skupiające się na wpływie dodatku neodymu i gadolinu na mikrostrukturę i własności mechaniczne stopu magnezu AZ80, szeroko stosowanego głównie w przemyśle lotniczym

(ramy samolotów, elementy silników), motoryzacyjnym (kołpaki kół, panele drzwi) i biomedycznym (wszczepy), przedstawiono w artykule Jiang Nan [62]. Dodatek neodymu znacząco wpłynął na poprawę mikrostruktury stopu, prowadząc do wyraźnego rozdrobnienia i zwiększenia dyspersji fazy β -Mg₁₇Al₁₂. Ponadto zaobserwowano wydzielenie się nowej fazy w postaci wydłużonych wydzieleń Al₁₁Nd₃ i drobnych wydzieleń fazy z układu Al-Nd-Mn. Wprowadzenie gadolinu do stopu z neodymem doprowadziło do powstania nowych faz typu Al₂RE, które dodatkowo wpływają na własności mechaniczne. Ostatecznie, stop AZ80 z dodatkiem 0,6% wag. Nd i 0,6% wag. Gd wykazał optymalne własności mechaniczne wśród badanych stężeń, z wytrzymałością na rozciąganie wynoszącą 215 MPa, granicą plastyczności 145 MPa i wydłużeniem 8,33%.

Publikacja [21] wykazuje korzystny wpływ dodatku ceru na własności mechaniczne, tribologiczne i wytrzymałościowe stopu ZA104. W tym przypadku obecność cząstek bogatych w cer w strukturze dendrytycznej oraz w przestrzeniach między dendrytycznych skutkuje zwiększeniem granicy plastyczności, osiągając wartość 99 MPa przy 3,5% mas. ceru, co przewyższa wartość dla stopu AZ91D o 11%.

W artykule [63] przeanalizowano wpływ dodatku ceru (Ce) na mikrostrukturę i własności mechaniczne stopu AZ31, ze szczególnym uwzględnieniem efektów walcowania i wyżarzania. Badania wykazały, że dodatek Ce prowadzi do formowania fazy Al₁₁Ce₃, która odgrywa kluczową rolę w procesie wzmocnienia stopu. Mikrostruktura uległa znaczącej poprawie po wyżarzaniu, co wskazuje na korzystny wpływ Ce na dynamiczną rekrytalizację materiału. Chociaż rekrytalizacja nie wystąpiła bezpośrednio po procesie walcowania, została zaobserwowana po wyżarzaniu w temperaturze 350°C przez godzinę. Dodatek Ce poprawia własności mechaniczne stopu, a najlepsze parametry uzyskano przy zawartości 1,05% wag. Ce. W stanie walcowanym stop osiągnął wytrzymałość na rozciąganie 321 MPa i wydłużenie 6,9%, natomiast po wyżarzaniu wartości te zmniejszyły się do odpowiednio 259 MPa i 21,8%, co oznacza znaczną poprawę plastyczności materiału. Wyżarzanie doprowadziło do wytrącania fazy Mg₁₇Al₁₂, która powoduje dalsze wzmocnienie stopu poprzez zatrzymywanie dyslokacji wokół cząstek Al₁₁Ce₃.

W artykule [69] przeanalizowano wpływ dodatku neodymu na mikrostrukturę i własności mechaniczne stopu magnezu AZ31. Dodanie Nd spowodowało utworzenie związków międzymetalicznych Al₂Nd oraz Mg₁₂Nd, które znajdowały się zarówno na granicach ziarn, jak i w osnowie stopu Mg. Badania wykazały, że absorpcja Nd osiągnęła 95%, co spowodowało

znaczną rafinację mikrostruktury stopu AZ31 i poprawy jego własności mechanicznych. Wyniki testów wytrzymałościowych wykazały, że stop AZ31 z dodatkiem Nd osiągnął wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 245 MPa, granicę plastyczności 171 MPa oraz wydłużenie wynoszące 9%. W porównaniu do stopu bez Nd, mikrostruktura była znacznie bardziej rozdrobiona, co przyczyniło się do zwiększenia liczby nowych zarodków podczas krystalizacji. Dodatkowo, związki Al_2Nd i Mg_{12}Nd , powstające podczas krzepnięcia, działały jako dodatki zarodkujące, co dalej wspomagało rafinację struktury stopu. Ponadto analiza SEM wykazała, że po dodaniu Nd w stopie pojawiły się nowe białe fazy igłowe i cząstki. Badanie metodą EDS potwierdziło, że fazy te zawierały znaczące ilości Nd, co wskazuje na powstanie związków Al-Nd oraz Mg-Nd. Zredukowana ilość fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ oraz obecność nowych cząstek międzyfazowych przyczyniły się do poprawy własności mechanicznych poprzez mechanizmy umocnienia roztworowego i dyspersyjnego. Podsumowując, poprawa własności stopu AZ31 po dodaniu Nd wynikała z trzech mechanizmów: umocnienia przez rafinację ziarn, umocnienia roztworowego oraz umocnienia przez wydzielenia.

W artykule [71] zbadano wpływ rosnącej zawartości lantanu na mikrostrukturę, własności mechaniczne oraz zachowanie podczas pękania stopu AZ91. Dodatek La znacząco rafinował mikrostrukturę stopu, zmniejszając rozmiar ziarna z 160,2 μm w czystym AZ91 do 60,3 μm w stopie AZ91 z 1,5% masowego udziału La. Dyspersyjne wydzielenia Al_3La oraz zmniejszona ruchliwość granic ziarn ograniczyły powstawanie ciągłych i nieciągłych wydzielen $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, co poprawiło wytrzymałość mechaniczną stopu. Badania wykazały, że z większą zawartością La, wytrzymałość na rozciąganie stopu wzrosła o 54,8%, z 225,5 MPa dla AZ91 do 349,0 MPa. Jednocześnie, wydłużenie wzrosło, co przypisano wzmocnieniu struktury przez Al_3La . Analiza fraktograficzna wykazała, że stopy AZ91-La wykazywały przewagę pękania ciągliwego, w którym zaobserwowano więcej głębokich zagłębień i mniejszą liczbę quasi-płaszczyzn przelomowych. Najlepsze własności mechaniczne oraz potencjał do zastosowań przemysłowych wykazał stop AZ91-1,0% La, który charakteryzował się zrównoważoną wytrzymałością oraz ciągliwością, co czyni go atrakcyjnym do produkcji cienkościennych komponentów.

- **Wzrost stabilności termicznej**

Chen Yanfei przeprowadził szczegółową analizę wpływu obecności pierwiastków ziem rzadkich oraz stabilnych termicznie faz utworzonych przez nie z magnezem i aluminium na kształt i wielkość strefy wpływu ciepła [58]. Jego badania skupiały się na zrozumieniu jak

obecność tych pierwiastków i faz wpływa na proces obróbki laserowej oraz na własności powstałych struktur. Przeprowadzone eksperymenty dostarczyły cennych informacji dotyczących zmian w kształcie strefy wpływu ciepła w zależności od składu chemicznego materiału i parametrów obróbki laserowej. Analiza mikrostruktury i składu chemicznego wykazała, że metal bazowy składał się z kryształów o równych rozmiarach (300-400 μm) i różnych rodzajach wydzielen, głównie eutektycznych $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ i MgZn_2 . W strefie złącza ziarna przekształciły się w dendryty o szerokości ramion 2-5 μm , z mikroskopijnymi cząstkami na ich krawędziach, które wpływały na twardość. Strefa wpływu cieplnego była mała (100-200 μm), a cykl cieplny podczas procesu spawania wpływał na wydzielenia, zmieniając ich strukturę. Testy mikrotwardości potwierdziły korzystny wpływ wydzielen dla własności mechaniczne. Wykonane eksperymenty wykazały, że wydzielenia ziem rzadkich są termodynamicznie stabilne i utrzymują twardość stopów nawet po rozpuszczeniu konwencjonalnych wydzielen, co jest istotne dla złączy spawanych pracujących w warunkach cyklicznych zmian termicznych [59].

W artykule [67] przeanalizowano wpływ mikro domieszkowania Ca, Sr i Ce na mikrostrukturę oraz zachowanie plastyczne stopu AZ31 w podwyższonych temperaturach. Badania wykazały, że dodatek tych pierwiastków prowadzi do powstania stabilnych termicznie faz wtórnych, które wykorzystywane są do rafinacji i stabilizacji struktury ziarn oraz znacznie poprawiają formowalność stopu AZ31 w wysokich temperaturach. Przeprowadzono testy rozciągania w temperaturach 300°C, 400°C i 450°C oraz przy różnych prędkościach odkształcenia. Największą poprawę plastyczności zaobserwowano przy 450°C i najniższej prędkości odkształcenia (0,0003 s^{-1}), gdzie wydłużenie wzrosło z 347% dla stopu bazowego do 552% dla stopu mikrodomieszkowanego Ca, Sr i Ce. Dodatek tych pierwiastków spowalniał wzrost ziaren, promował poślizg granic ziarn i opóźniał lokalizację odkształcenia oraz powstawanie kawitacji, co skutkowało poprawą własności mechanicznych stopu w podwyższonych temperaturach.

W artykule [68] zbadano wpływ dodatku REE oraz wapnia na własności mechaniczne stopu magnezu AZ31 przetworzonego metodą Equal Channel Angular Pressing (ECAP), szczególnie w podwyższonych temperaturach (423 K, 473 K i 523 K). Stopy poddano 4-krotnemu procesowi ECAP z rotacją próbek o 90° po każdym przejściu. Badania wykazały, że dodatek RE i Ca zapobiega nadmiernemu wzrostowi ziaren. Przeprowadzone testy rozciągania wykazały, że stop AZ31-0,6% RE osiągnął najwyższą ciągliwość wynoszącą 198% przy prędkości odkształcenia 10^{-4}s^{-1} w temperaturze 523 K. Wyniki te były znacząco wyższe niż

dla czystego AZ31, który wykazał niższą plastyczność i wytrzymałość. Siła przepływu (flow stress) dla stopu AZ31 bez dodatków była wyraźnie wyższa niż dla stopu przetworzonego metodą ECAP, co przypisano efektom teksturalnym wywołanym procesem ECAP. Na przykład, dla prędkości odkształcenia 10^{-4} s^{-1} siła przepływu dla czystego AZ31 była o około 1,5 razy wyższa niż dla stopu przetworzonego metodą ECAP.

Wyzwania i potencjał modyfikowania pierwiastkami ziem rzadkich stopów AZ31 i AZ91

Stopowanie pierwiastkami ziem rzadkich w stopach magnezu, takich jak AZ31 i AZ91, niesie ze sobą zarówno wyzwania, jak i potencjał technologiczny. Jednym z głównych wyzwań jest koszt pierwiastków ziem rzadkich, który jest znacząco wyższy niż w przypadku tradycyjnych pierwiastków stopowych, co ogranicza ich szerokie zastosowanie w przemyśle masowym. Ponadto, kontrolowanie równomiernego rozproszenia pierwiastków REE w matrycy stopu wymaga precyzyjnego sterowania procesem odlewania i obróbki cieplnej, co może zwiększać złożoność produkcji. Trudności mogą pojawić się również podczas recyklingu materiałów zawierających pierwiastki ziem rzadkich, ze względu na ich specyficzne właściwości chemiczne i trudność oddzielenia od innych składników stopu [65].

Jednak potencjał stopowania pierwiastkami ziem rzadkich jest znaczący. Dodatek REE prowadzi do znacznej poprawy własności mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie, zmęczenie i pełzanie, szczególnie w podwyższonych temperaturach.

Poprawa odporności na korozję, wynikająca z tworzenia stabilnych warstw tlenkowych na powierzchni stopu, sprawia, że materiały te są bardziej atrakcyjne w zastosowaniach w środowiskach agresywnych chemicznie, takich jak przemysł morski czy lotniczy. Dzięki tym właściwościom, stopy AZ31 i AZ91 z pierwiastkami ziem rzadkich mają potencjał, by stać się kluczowymi materiałami w zaawansowanych aplikacjach technologicznych, zwłaszcza w przemyśle motoryzacyjnym i energetyce, gdzie liczy się redukcja masy i zwiększenie efektywności energetycznej [65,66].

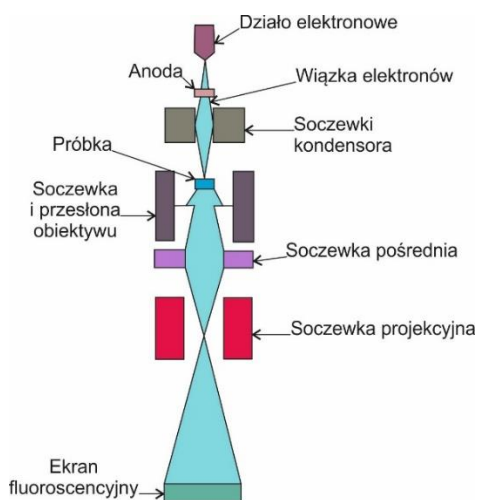
2.5 Techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej stosowane do identyfikacji fazowej i analizy granic międzyfazowych

Podstawy transmisyjnej mikroskopii elektronowej

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) to potężne narzędzie do badania materiałów na poziomie atomowym. Wiązka elektronów przechodząca przez cienki preparat umożliwia uzyskanie obrazów o wysokiej rozdzielczości. Dzięki temu można badać zarówno strukturę krystaliczną, jak i skład chemiczny materiałów. Dla uzyskania informacji o próbce badanej w TEM istotne są mechanizmy kontrastu. Wyróżniamy cztery rodzaje kontrastu:

- kontrast masowy: powstaje w wyniku różnic w gęstości materiału,
- kontrast fazowy: wynika z interferencji fal elektronowych,
- kontrast dyfrakcyjny: zależy od struktury krystalicznej i orientacji próbki,
- kontrast chemiczny: powstaje w wyniku różnic w liczbie atomowej.

Kontrast chemiczny jest często używany w połączeniu z technikami analizy spektroskopowej, takimi jak spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz spektroskopia strat energii elektronów (EELS). Schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawiono na rysunku 4 [72,76]. Współczesne transmisyjne mikroskopy elektronowe często pracują równolegle w dwóch trybach: transmisyjnym TEM, w który wiązka elektronowa jest szeroka i stacjonarna oraz skanująco-dyfrakcyjnym STEM, w którym wiązka jest zbieżna do punktu i skanuje powierzchnię preparatu. W trybie STEM do akwizycji rozproszonych elektronów stosowane są detektory, takie jak HAADF (High-Angle Annular Dark Field) czy BF (Bright Field).



Rys. 4 Schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego [72,73]

Dyfrakcja elektronów w TEM

Dyfrakcja elektronów to zjawisko fizyczne, które pozwala na szczegółową analizę struktury krystalicznej materiałów. Powstaje ono w wyniku oddziaływania wiązki elektronów z uporządkowanym układem atomów w próbce. Elektrony rozproszone sprężyste na płaszczyznach atomowych ulegają interferencji, tworząc charakterystyczne wzory dyfrakcyjne, które dostarczają informacji o rozmieszczeniu atomów w próbce (o strukturze próbki). Prawo Bragga opisuje matematyczny warunek konieczny do zaobserwowania dyfrakcji:

$$n\lambda=2d\cdot\sin\theta \quad (1)$$

gdzie: n -rząd ugięcia, λ - długość fali, d - odległość między płaszczyznami, θ - kąt ugięcia wiązki.

Oznacza to, że dyfrakcja następuje tylko wtedy, gdy długość fali elektronów oraz kąt padania spełniają powyższe równanie. W transmisyjnej mikroskopii elektronowej zastosowanie wysokich napięć przyspieszających (rzędu 200-300 kV) prowadzi do znacznego skrócenia długości fali elektronów. W konsekwencji, dyfrakcja elektronów zachodzi głównie na płaszczyznach atomowych ułożonych niemal równolegle do kierunku padającej wiązki. To ograniczenie kąta dyfrakcji sprawia, że na obrazach dyfrakcyjnych widoczne są jedynie refleksy pochodzące od płaszczyzn prawie równoległych do wiązki pierwotnej [73,76].

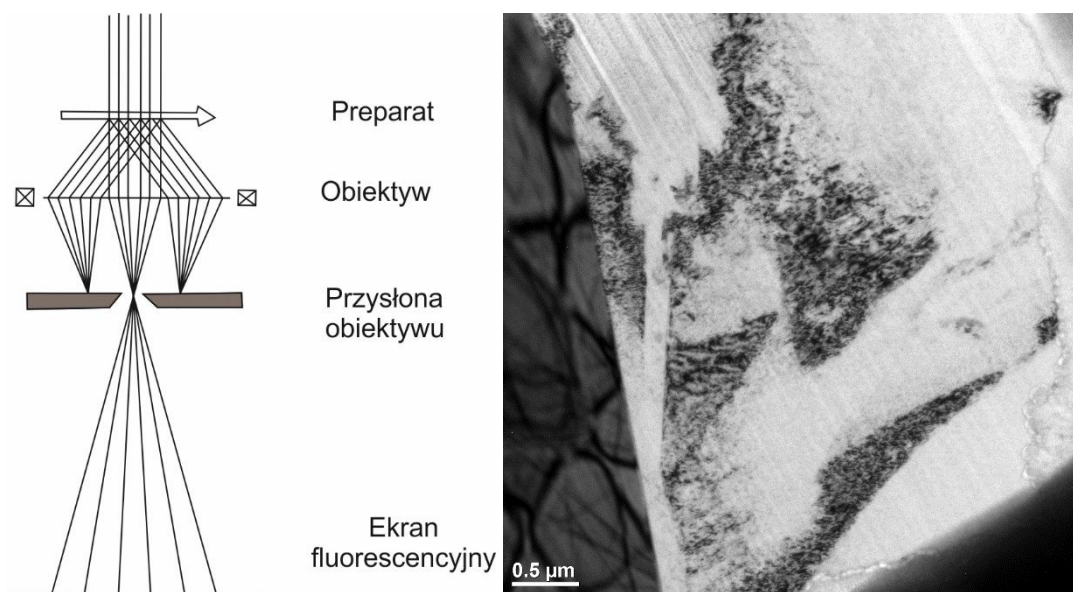
Sfera Ewalda to geometryczna konstrukcja używana do wizualizacji warunków dyfrakcji w transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Jest to sfera w przestrzeni odwrotnej, której promień zależy od energii elektronów. Sfera Ewalda pozwala na intuicyjne zrozumienie, które płaszczyzny krystaliczne przyczyniają się do powstania obserwowanych refleksów dyfrakcyjnych. Dyfrakcja zachodzi, gdy węzeł sieci odwrotnej znajduje się na powierzchni sfery Ewalda. Innymi słowy, gdy wektor rozproszenia (różnica między wektorem fali padającej i ugiętej) jest równy wektorowi sieci odwrotnej. W TEM, ze względu na wysoką energię elektronów, sfera Ewalda jest duża i przecina wiele punktów sieci odwrotnej, odpowiadających płaszczyznom krystalograficznym. To prowadzi do pojawienia się licznych refleksów dyfrakcyjnych na obrazach [73,76].

- **Rodzaje obrazów w TEM**

W badaniach materiałowych często wykorzystywane są **obrazy w jasnym i ciemnym polu**. Obraz struktury jest tworzony przez wiązkę nieugiętą, natomiast za kontrast odpowiadają

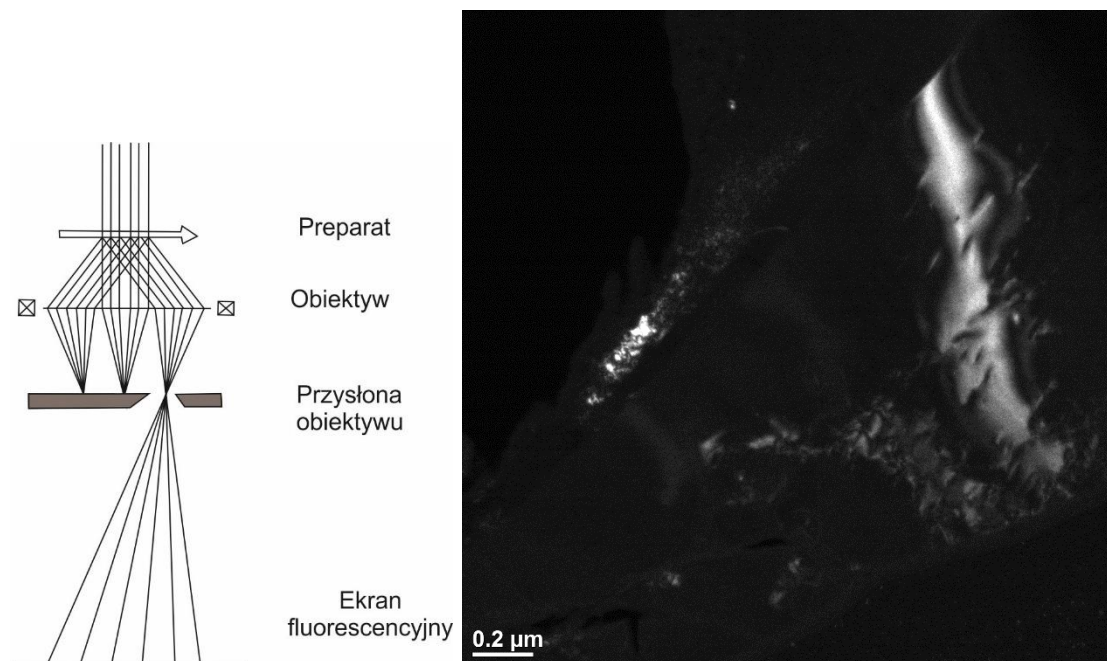
wiązki ugięte, które zostały zatrzymane przez aperturę obiektywu i nie biorą udziału w tworzeniu obrazu. Obraz jest następnie powiększany przez soczewkę pośrednią i projekcyjną. W czasie badań materiałów krystalicznych istotne jest wykorzystanie goniometru, który umożliwia zmianę pochylenia preparatu względem wiązki elektronów, co powoduje zmianę warunków ugięcia elektronów na płaszczyznach atomowych i w konsekwencji wpływa na zmianę kontrastu. Drogę elektronów w czasie obrazowania w polu jasnym przedstawiono na rysunku 5 [73,76].

Do obserwacji w polu ciemnym wykorzystuje się jedną z wiązek ugiętych. Wybrana wiązka ugięta jest przepuszczana przez aperturę obiektywu, natomiast pozostałe wiązki ugięte oraz wiązka nieugięta są przez nią zatrzymane i nie biorą udziału w tworzeniu obrazu. Wybór wiązki ugiętej przez przesłonę obiektywu może zostać zrealizowany przez elektromagnetyczne odchylenie wiązki pierwotnej w taki sposób, aby wiązka ugięta była osiowa z obiektywem lub przez przesunięcie apertury przesłony obiektywu na wybrany refleks. Druga metoda jest obarczona większym błędem z uwagi na nieosiowość wiązki ugiętej i obiektywu). [74-76].



Rys. 5 Droga elektronów w obrazowaniu w polu jasnym oraz przykładowe zdjęcie w tym trybie [67,68]

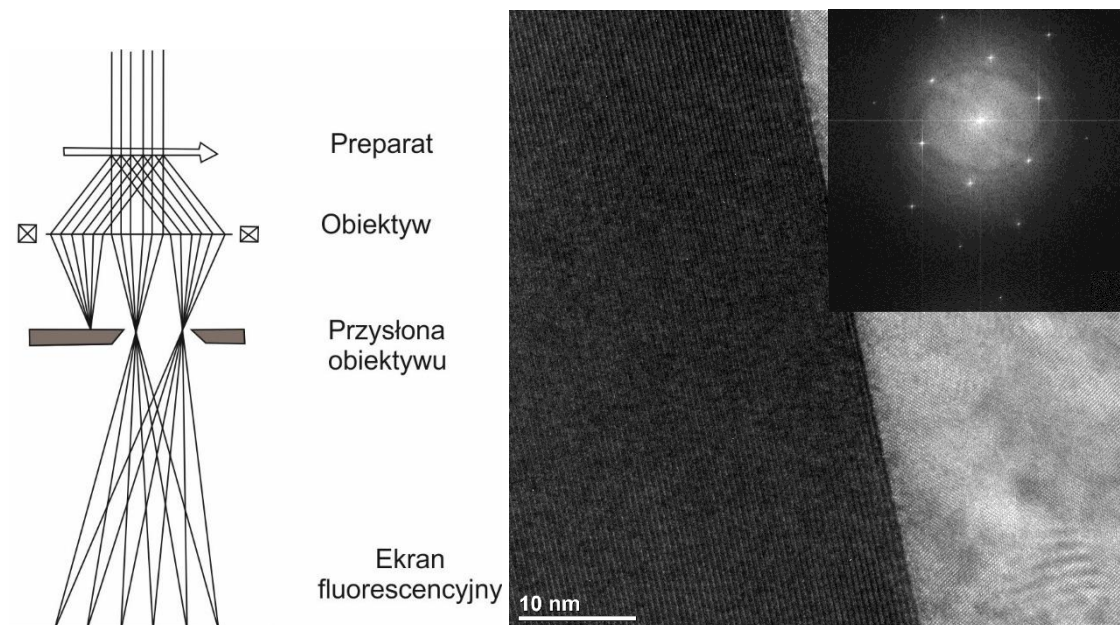
Wykorzystanie obserwacji w polu ciemnym pozwala na wskazanie obszarów o określonej orientacji i odległościach międzypłaszczyznowych. Obrazy w polu ciemnym charakteryzują się bardzo wysokim kontrastem. Na czarnym tle, widoczne są jedynie białe obszary, które zostały utworzone przez wiązkę ugiętą. Drogę elektronów w czasie obrazowania w polu ciemnym przedstawiono na rysunku 6 [74-76].



Rys. 6 Droga elektronów w obrazowaniu w polu ciemnym z przesunięciem przesłony obiektywu oraz przykładowe zdjęcie w tym trybie [67,68]

W trybie STEM obrazy w jasnym i ciemnym polu uzyskiwane są dzięki zastosowaniu detektorów (kołowych lub pierścieniowych) umożliwiających akwizycję elektronów pod odpowiednim kątem.

Obraz wysokorozdzielczy (HRTEM) powstaje w wyniku interferencji wiązki elektronowej przechodzącej przez próbkę. Elektrony, oddziałując z regularnym ułożeniem atomów w próbce, ulegają dyfrakcji. Interferencja fal elektronowych, zarówno nieugiętych, jak i ugiętych na płaszczyznach atomowych, prowadzi do powstania charakterystycznego wzoru interferencyjnego, który jest bezpośrednio związany ze strukturą atomową próbki. W najprostszym przypadku, interferencja wiązki pierwotnej z jedną wiązką ugiętą prowadzi do powstania obrazu w postaci równoległych linii, odpowiadających odległościom między płaszczyznami atomowymi. Jednak w rzeczywistości obserwuje się interferencję z wieloma wiązkami ugiętymi, co prowadzi do bardziej złożonych wzorów interferencyjnych. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie bezpośredniego obrazu struktury krystalicznej na poziomie atomowym, włącznie z obserwacją pojedynczych atomów. Schematyczny przebieg wiązki elektronów w mikroskopie HRTEM oraz powstający obraz interferencyjny są przedstawione na rysunku 7.



Rys. 7 Droga elektronów w obrazowaniu HRTEM oraz przykładowe zdjęcie w tym trybie i wynik analizy FFT [76,77]

Aby uzyskać bardziej szczegółowe informacje o strukturze krystalicznej badanej próbki, często wyznacza się szybką transformatę Fouriera (FFT) obrazu uzyskanego w trybie HRTEM. FFT umożliwia przejście z przestrzeni rzeczywistej, w której widoczna jest struktura atomowa, do przestrzeni odwrotnej, gdzie informacje o strukturze są przedstawione w postaci częstotliwości przestrzennych. Obraz HRTEM jest dwuwymiarową mapą intensywności, w której każdy piksel odpowiada liczbie elektronów zarejestrowanych przez detektor po przejściu przez próbkę. Różnice w intensywności pikseli odzwierciedlają zmiany w grubości próbki, obecność defektów strukturalnych oraz różnice w orientacji sieci krystalicznej. Przeprowadzenie transformacji Fouriera (FFT) na obrazie umożliwia uzyskanie reprezentacji w przestrzeni odwrotnej, gdzie każdy punkt odpowiada określonej płaszczyźnie krystalograficznej próbki. Analiza obrazu FFT pozwala na precyzyjne określenie parametrów sieci krystalicznej, orientacji ziaren oraz obecności defektów w badanej próbce [72-77].

Techniki EDS i EELS stosowane w transmisyjnej mikroskopii elektronowej umożliwiają badanie składu pierwiastkowego i struktury elektronowej, ale działają na nieco innych zasadach i dostarczają komplementarnych informacji [72-77].

- **Spektroskopia Dyspersji Energii Promieniowania Rentgenowskiego**

Spektroskopia EDS polega na detekcji promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez próbkę w wyniku bombardowania jej elektronami. W trakcie analizy TEM, wysokoenergetyczne elektrony oddziałują z atomami w próbce, wybijając elektrony z ich

wewnętrznych powłok (np. K, L, M). Kiedy elektron z wyższej powłoki energetycznej przeskakuje, aby zapełnić to miejsce, nadmiar energii uwalniany jest w postaci promieniowania rentgenowskiego o charakterystycznej energii, zależnej od rodzaju atomu.

Detektor EDS mierzy energię tych promieni X, co pozwala na identyfikację obecnych pierwiastków. Jest to technika ilościowa, dzięki której można określić stężenie poszczególnych pierwiastków. Jednak EDS ma swoje ograniczenia – detekcja lekkich pierwiastków (np. litu, boru) jest trudniejsza ze względu na niską energię emitowanego promieniowania rentgenowskiego [73,76].

Zastosowanie TEM do identyfikacji fazowej mikro- i nanowydzielen

Jednym z istotnych zastosowań TEM jest identyfikacja fazowa wydzielen o wielkościach mikro- i nanometrycznych, co ma ważne znaczenie w badaniach strukturalnych, zwłaszcza w przypadku analizy materiałów wielofazowych, takich jak stopy, kompozyty czy materiały wieloskładnikowe [74,76].

Wykorzystanie metod dyfrakcyjnych w TEM umożliwia analizę struktury krystalicznej badanego materiału oraz identyfikację jego faz. Podstawowe techniki dyfrakcyjne stosowane w TEM to: dyfrakcja z przesłoną selekcyjną (SAED - Selected Area Electron Diffraction), dyfrakcja z wiązką zbieżną (CBED - Convergent Beam Electron Diffraction) i nanodyfrakcja [74,76].

Identyfikacja faz w materiale na podstawie obrazów dyfrakcyjnych (ang. diffraction patterns) uzyskanych w transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) to proces wieloetapowy, polegający na analizie obrazów dyfrakcyjnych [74,76]. Proces identyfikacji można podzielić na następujące etapy:

1. Zbieranie danych:

- Za pomocą przesłony selekcyjnej (SAED) wybierany jest obszar próbki, z którego ma być uzyskany obraz dyfrakcyjny.
- Obraz dyfrakcyjny jest rejestrowany za pomocą kamery.
- Dla tego samego obszaru wyznaczany jest również skład chemiczny technikami spektroskopowymi.

2. Analiza obrazu dyfrakcyjnego:

- W przypadku materiałów polikrystalicznych obserwuje się koncentryczne pierścienie, które odpowiadają różnym odległościom między płaszczyznami atomowymi. W tym przypadku pierwszy etap analizy obejmuje pomiar ich średnic.
 - W przypadku materiałów monokrystalicznych na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są pojedyncze, regularnie ułożone refleksy, związane z konkretnymi płaszczyznami atomowymi. W tym przypadku pierwszy etap analizy obejmuje pomiar odległości i kątów.
3. Obliczenie odległości międzypłaszczyznowych na podstawie położenia refleksów lub promieni pierścieni za pomocą wzoru Bragga.
 4. Identyfikacja faz polega na porównaniu uzyskanych obrazów dyfrakcyjnych z danymi zawartymi w bazach danych faz krystalograficznych. Każdemu refleksowi lub pierścieniowi przypisuje się odpowiednie indeksy Millera (hkl). Zgodność obliczonych parametrów z danymi bazowymi pozwala na identyfikację potencjalnych faz obecnych w próbce. W przypadku materiałów monokrystalicznych dodatkowo określa się orientację kryształu poprzez wyznaczenie osi pasa. Ostatecznym etapem analizy jest symulacja komputerowa wzoru dyfrakcyjnego dla zidentyfikowanych faz. Porównanie symulacji z eksperymentalnym obrazem dyfrakcyjnym, pod względem zarówno odległości między refleksami, jak i kątów między nimi (w przypadku monokryształów), potwierdza lub wyklucza proponowane identyfikacje.

Zastosowanie TEM do analizy granic międzyczłonowych

Granice międzyczłonowe odgrywają kluczową rolę w mikrostrukturze materiałów, wpływając na ich własności mechaniczne, elektryczne i chemiczne. Transmisyjna mikroskopia elektronowa umożliwia szczegółową analizę tych granic z rozdzielczością atomową. Dzięki szerokiemu wachlarzowi technik dostępnych w TEM, możliwe jest uzyskanie informacji zarówno o strukturze krystalicznej, jak i składzie chemicznym na granicy międzyczłonowej [76,77].

W klasycznym trybie TEM, obrazowanie granic międzyczłonowych opiera się na uzyskiwaniu kontrastu dyfrakcyjnego, który powstaje w wyniku różnic w orientacji krystalograficznej i współczynnika absorpcji elektronów między sąsiadującymi fazami.

Rozdzielczość przestrzenna tej techniki może sięgać rzędu 0,1 nm, co pozwala na szczegółową analizę atomowych położań przy granicach międzyfazowych. Jednakże, ze względu na możliwość nakładania się sygnałów pochodzących z obu faz, dokładna interpretacja kontrastu może być trudna [76,77].

Tryb STEM stanowi rozwinięcie klasycznego TEM, oferując nowe możliwości obrazowania granic międzyfazowych. Szczególnie przydatny jest detektor HAADF, zbierający elektrony rozproszone pod dużymi kątami, ponieważ pozwala uzyskać kontrast chemiczny proporcjonalny do liczby atomowej (Z-contrast). Dzięki temu możliwe jest wyraźne rozróżnienie faz o różnych liczbach atomowych, co jest istotne w analizie granic międzyfazowych, gdzie mogą występować materiały o zróżnicowanym składzie chemicznym [76,77].

TEM oferuje również techniki analizy składu chemicznego, które mogą być stosowane do badania granic międzyfazowych. Jedną z najbardziej powszechnych technik jest spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, która pozwala na określenie lokalnego składu chemicznego na poziomie mikroobszarów. Wysoka rozdzielczość przestrzenna TEM w połączeniu z EDS umożliwia badanie zmian składu chemicznego wzdłuż granicy międzyfazowej, a także wykrywanie ewentualnych domieszek i segregacji pierwiastków na granicy [72,76].

W kontekście analizy granic międzyfazowych szczególnie przydatna jest technika EELS. Umożliwia ona badanie lokalnej struktury elektronowej oraz stanu chemicznego atomów na granicy międzyfazowej. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie informacji o stanach walencyjnych, wiązań chemicznych oraz procesach dyfuzyjnych zachodzących na granicach. Technika ta jest szczególnie cenna w badaniu granic międzyfazowych w materiałach o skomplikowanej strukturze, takich jak stopy metali czy materiały ceramiczne, gdzie lokalne różnice w strukturze elektronowej mogą znacząco wpływać na własności materiałów [76,77].

Granice międzyfazowe w wielu materiałach charakteryzują się różnicami w budowie krystalograficznej oraz własnościach chemicznych. TEM, dzięki kombinacji trybów obrazowania i technik spektroskopowych, pozwala na uzyskanie kontrastu zarówno strukturalnego, jak i chemicznego. W trybie jasnego pola uzyskuje się obrazowanie oparte na elektronach, które przeszły przez próbkę i zostały rozproszone pod małymi kątami. Ten rodzaj obrazowania jest szczególnie przydatny do analizy struktury krystalicznej na granicy międzyfazowej, pozwalając na wykrycie różnic w orientacji krystalograficznej między

sąsiadującymi fazami. Z kolei w trybie ciemnego pola można uzyskać obrazowanie z elektronów rozproszonych pod dużymi kątami, co daje możliwość wykrycia defektów na granicy międzyfazowej, takich jak dyslokacje czy wakancje [76,77].

Techniki wysokorozdzielczej mikroskopii pozwalają na bezpośrednie obrazowanie płaszczyzn atomowych w pobliżu granic międzyfazowych, co umożliwia badanie położenia atomów i ewentualnych defektów w sieci krystalicznej. Analiza granic międzyfazowych za pomocą HRTEM jest szczególnie ważna w kontekście badania własności mechanicznych materiałów, ponieważ defekty na granicach międzyfazowych mogą znacząco wpływać na wytrzymałość i plastyczność materiału [77].

Dzięki technikom obrazowania i spektroskopii dostępnym w transmisyjnej mikroskopii elektronowej, TEM stanowi nieocenione narzędzie w analizie granic międzyfazowych. Wysoka rozdzielczość przestrzenna, zdolność do analizy składu chemicznego oraz możliwość badania lokalnej struktury elektronowej pozwalają na uzyskanie szczegółowych informacji na temat natury granic międzyfazowych, co ma kluczowe znaczenie w badaniach nad zaawansowanymi materiałami [77].

2.6. Wpływ połączenia między fazą ceramiczną i metaliczną na własności mechaniczne stopów

W materiałach, które łączą fazy metaliczne i ceramiczne, relacja między tymi dwiema fazami odgrywa ważną rolę w kształtowaniu własności mechanicznych. O ile poprawa takich własności, jak twardość, odporność na zużycie, czy wytrzymałość na wysokie temperatury, może wynikać z obecności samej fazy ceramicznej, to istotnym czynnikiem decydującym o funkcjonalnych parametrach stopu jest jakość połączenia między fazami [78,79].

Ze względu na różnice w strukturach krystalicznych, energii powierzchniowej i własnościach fizycznych składników, połączenie faz może przyjmować różne formy, a jego jakość w znacznym stopniu zależy od własności fazy ceramicznej i metalicznej, procesu wytwarzania, wielkości i kształtu cząstek ceramicznych oraz ich orientacji [78,79].

Można wyróżnić dwa podstawowe typy połączeń fazy ceramicznej i metalicznej: chemiczne i mechaniczne. Połączenia chemiczne między fazą ceramiczną i metaliczną są wynikiem tworzenia związków międzyfazowych na granicy ziaren, które tworzą trwałe wiązania między

fazami. W stopach, gdzie ceramiczne cząstki są osadzone w metalicznej osnowie, powstanie takich związków jest istotne dla zwiększenia wytrzymałości i stabilności mechanicznej materiału. Wiązania chemiczne pomiędzy atomami na granicy faz mogą przyjmować różną naturę w zależności od składu chemicznego obu faz oraz temperatury obróbki cieplnej. Silne wiązania jonowe lub kowalencyjne pomiędzy atomami fazy ceramicznej i metalicznej pozwalają na efektywne przenoszenie naprężeń z osnowy metalicznej do twardszych cząstek ceramicznych, co wzmacnia materiał. Takie połączenia zapobiegają odrywaniu się cząstek ceramicznych od osnowy pod wpływem obciążenia, co znacznie poprawia wytrzymałość na ściskanie i odporność na ścieranie. Jednak zbyt intensywne reakcje chemiczne mogą prowadzić do tworzenia się związków międzyfazowych o niepożądanych właściwościach, np. związków kruchych, które osłabiają połączenie międzyfazowe i obniżają wytrzymałość stopu na rozciąganie oraz zwiększają podatność na pękanie [78-80].

Połączenia mechaniczne między fazami wynikają głównie z efektów geometrycznych i fizycznego zakotwiczenia cząstek ceramicznych w metalicznej osnowie. W takim przypadku adhezja międzyfazowa nie jest wynikiem wiązań chemicznych lecz sił van der Waalsa oraz zakotwiczenia fizycznego, które wynika z chropowatości powierzchni cząstek ceramicznych lub kształtu interfejsu. W przypadku połączeń mechanicznych, cząstki ceramiczne mogą działać jak mikrozakotwiczenia, które mechanicznie blokują odkształcenie osnowy metalicznej. Dzięki temu stopy wykazują zwiększoną odporność na odkształcenia i są mniej podatne na płynięcie pod wpływem obciążeń. Tego typu połączenia sprawdzają się szczególnie dobrze w warunkach, w których produkt narażony jest na ścieranie lub obciążenia dynamiczne, ponieważ pozwalają na efektywne rozpraszanie energii. Natomiast słabe zakotwiczenie cząstek ceramicznych może prowadzić do odklejania się cząstek od osnowy metalicznej pod wpływem cyklicznych obciążeń, co skutkuje degradacją właściwości mechanicznych, zmniejszoną twardością i odpornością na zużycie [79,80].

Jednym z aspektów wpływających na jakość połączenia międzyfazowego są naprężenia generowane na granicy faz. W przypadku połączeń metaliczno-ceramicznych takie naprężenia wynikają przede wszystkim z różnic współczynników rozszerzalności cieplnej między fazą ceramiczną a metaliczną. Ponieważ metale i ceramiki mają zazwyczaj bardzo różne wartości współczynników rozszerzalności cieplnej, obróbka cieplna lub chłodzenie materiału może prowadzić do powstawania znacznych naprężeń na interfejsie. Naprężenia mogą działać zarówno wzmacniająco, jak i degradacyjnie na właściwości mechaniczne stopu. Kompresyjne naprężenia w osnowie metalicznej, generowane przez mniejszą kurczliwość fazy ceramicznej,

mogą zwiększać twardość i odporność na pękanie, poprawiając zachowanie stopu w warunkach obciążeń dynamicznych. Z kolei naprężenia rozciągające, wynikające z większej kurczliwości metalicznej osnowy, mogą prowadzić do inicjacji mikropęknięć na interfejsie i szybszej degradacji materiału, zwłaszcza w warunkach cyklicznego obciążenia (zmęczenia materiału). Aby zminimalizować negatywne skutki naprężeń na granicy faz, w praktyce inżynierskiej stosuje się modyfikacje interfejsów, np. przez wprowadzanie warstw pośrednich lub dodatków stopowych, które zmniejszają różnice współczynników rozszerzalności cieplnej i poprawiają kompatybilność termiczną faz metalicznych i ceramicznych [78,81].

Zjawisko dyfuzji pierwiastków na granicy ziaren ma istotny wpływ na własności mechaniczne i chemiczne stopów metali zawierających fazy ceramiczne, w tym na ich trwałość i stabilność. Polega ono na migracji atomów między fazami w wyniku różnic stężeń pierwiastków w obrębie interfejsu, co prowadzi do istotnych zmian w mikrostrukturze i własnościach materiału. Proces ten może być zarówno korzystny, jak i szkodliwy, w zależności od kontrolowanych warunków, takich jak skład chemiczny, temperatura oraz czas eksploatacji materiału. W wyniku dyfuzji, na granicy między fazą metaliczną a ceramiczną mogą tworzyć się nowe związki międzyfazowe. Związki te, często będące wynikiem reakcji chemicznych zachodzących podczas eksploatacji materiału, mogą zarówno wzmocnić, jak i osłabić połączenie międzyfazowe [79,81].

Jednym z najważniejszych czynników determinujących trwałość stopów metali modyfikowanych dodatkiem faz ceramicznych w środowiskach agresywnych jest odporność na korozję. Dyfuzja może prowadzić do tworzenia warstw ochronnych na granicy faz, które skutecznie blokują dalszą reakcję materiału z czynnikami zewnętrznymi, takimi jak tlen, wilgoć czy substancje chemiczne [79,81]. W metalach, które są podatne na utlenianie (np. stopy na bazie magnezu, aluminium), dyfuzja tlenu może przyczyniać się do tworzenia pasywnych warstw tlenkowych, które zabezpieczają materiał przed dalszym korodowaniem. Takie warstwy mogą znacznie wydłużyć żywotność kompozytu, zwłaszcza w agresywnych środowiskach. Jednak niekontrolowana dyfuzja pierwiastków może prowadzić do powstania niejednorodności, które sprzyjają korozji elektrochemicznej, szczególnie w warunkach wilgotnych, przyspieszając degradację materiału.

Dyfuzja pierwiastków ma również istotny wpływ na zachowanie materiałów w wysokich temperaturach. Przy podwyższonych temperaturach intensyfikują się procesy dyfuzyjne, co prowadzi do zmian składu chemicznego i mikrostruktury przy granicy faz, co ma istotne

znaczenie dla materiałów pracujących w trudnych warunkach cieplnych, takich jak elementy silników lotniczych, turbin gazowych czy wymienników ciepła [80,81]. Dyfuzja może prowadzić do tworzenia się warstw o wysokiej stabilności termicznej, które zwiększają odporność materiału na działanie wysokich temperatur. Na przykład tlenki ochronne tworzące się na granicy faz mogą działać jako izolator cieplny, co zmniejsza przenikalność ciepła i poprawia efektywność termiczną materiału. Jednak w wysokich temperaturach może także prowadzić do degradacji połączeń międzyfazowych, szczególnie gdy tworzą się związki o niskiej stabilności cieplnej lub kruchym charakterze. Zmiany składu chemicznego na interfejsie mogą prowadzić do rozwarstwienia lub pojawienia się pęknięć, zwłaszcza przy cyklicznych obciążeniach cieplnych, co w dłuższej perspektywie obniża trwałość materiału i może prowadzić do jego uszkodzenia.

W materiałach metal-ceramika równomierne rozmieszczenie faz ceramicznych w osnowie metalicznej jest istotne dla zapewnienia stabilności mikrostrukturalnej i mechanicznej. Drobne, dobrze rozmieszczone cząstki ceramiczne mogą działać jako bariery dla propagacji pęknięć. Zdolność materiału do powstrzymania i rozpraszania energii mikropęknięć prowadzi do zwiększenia jego odporności na uszkodzenia mechaniczne [81]. Gdy mikropęknięcia powstają w materiale pod wpływem obciążenia, faza ceramiczna o odpowiednim rozmieszczeniu może [80] zatrzymać lub odchylić pęknięcia oraz rozpraszać energię pęknięcia.

Zdolność materiałów do wytrzymywania cyklicznych obciążeń, czyli ich odporność na zmęczenie, jest istotna w wielu zastosowaniach inżynierskich, zwłaszcza w branży lotniczej, motoryzacyjnej i energetycznej. Cykliczne obciążenia powodują stopniowe zmniejszenie wytrzymałości materiału, aż do momentu jego zniszczenia. W stopach metalicznych z dodatkami ceramicznymi, mikrostruktura interfejsu odgrywa fundamentalną rolę w kształtowaniu odporności na zmęczenie [79,81]. Regularna mikrostruktura, w której cząstki ceramiczne są równomiernie rozmieszczone i dobrze połączone z fazą metaliczną, zmniejsza koncentrację naprężeń i opóźnia inicjację oraz rozwój mikropęknięć, co z kolei poprawia odporność na zmęczenie poprzez zwiększenie liczby cykli, które materiał jest w stanie wytrzymać przed uszkodzeniem oraz zmniejsza ryzyko propagacji pęknięć w warunkach cyklicznych obciążeń, ponieważ cząstki ceramiczne mogą zatrzymywać lub ograniczać ruch pęknięć wzdłuż granicy fazy metalicznej [79,81].

W stopach metalicznych z dodatkami ceramicznymi, twardość i odporność na ścieranie zależą nie tylko od samej obecności twardych cząstek ceramicznych, ale również od jakości

połączenia między fazami. Połączenia te muszą być mocne, aby cząstki ceramiczne skutecznie pełniły swoją funkcję wzmacniającą w materiale, zwiększając jego odporność na mechaniczne uszkodzenia, takie jak zużycie czy pękanie [78]. Wprowadzenie cząstek ceramicznych do osnowy metalicznej [78,79] przynosi następujące korzyści:

- zwiększenie twardości stopu poprzez zablokowanie ruchu dyslokacji w osnowie metalicznej, co ogranicza możliwość odkształceń plastycznych. Cząstki ceramiczne działają jako naturalne przeszkody dla przemieszczania się defektów w strukturze krystalicznej, co skutkuje wyższą twardością i większą odpornością na zużycie.
- zwiększenie odporność na ścieranie, co jest szczególnie istotne w aplikacjach, w których materiał narażony jest na intensywne tarcie i obciążenia. Cząstki ceramiczne działają jako trwałe elementy wzmacniające, które minimalizują zużycie materiału pod wpływem długotrwałego tarcia.

Jednym z najlepszych przykładów jest zastosowanie twardych cząstek ceramicznych w materiałach narzędziowych czy powierzchniach łożysk, gdzie ważna jest trwałość i wytrzymałość w warunkach ściernych. Mocne połączenie ceramicznych wzmocnień z osnową metaliczną zapewnia, że cząstki te nie zostaną łatwo oderwane pod wpływem obciążeń mechanicznych, co znacząco zwiększa żywotność materiału [79].

3. Geneza, cel i teza pracy

Dodatek pierwiastków ziem rzadkich, takich jak cer, lantan oraz neodym, wpływa na własności stopów metali nieżelaznych, w tym magnezu i aluminium, np. poprawia odporność na korozję, zwiększa ich trwałość i wydłuża żywotność. Wprowadzenie tych pierwiastków do stopów powoduje m.in. rafinację ziarna oraz tworzenie stabilnych faz międzymetalicznych, takich jak Al_3La , $Al_{11}Ce_3$ czy $Mg_{12}Nd$. Fazy te wzmacniają osnowę stopów, zwiększając ich wytrzymałość na rozciąganie, odporność na pełzanie oraz poprawiając własności plastyczne. Dzięki temu materiały stają się bardziej wytrzymałe i odporne na obciążenia mechaniczne, co przekłada się na ich szersze zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym i lotniczym. Jednak barierą jest wysoki koszt pierwiastków ziem rzadkich w czystej postaci, co znacznie utrudnia powszechne wykorzystanie tej metody modyfikacji stopów. Możliwe jest rozwiązanie tego problemu, które pozwala zmniejszyć koszty. Polega ono na zastąpieniu czystych pierwiastków ich tlenkami, co umożliwia uzyskanie stopów o większej odporności na korozję i lepszych własnościach mechanicznych przy jednoczesnej redukcji kosztów.

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

Możliwa jest modyfikacja stopów magnezu z wykorzystaniem pierwiastków ziem rzadkich, takich jak cer, lantan i neodym poprzez redukcję ich tlenków CeO_2 , La_2O_3 i Nd_2O_3 w wyniku kontaktu z ciekłym stopem magnezu.

Celem naukowym przedstawionej pracy badawczej było zbadanie możliwości zastąpienia tradycyjnych pierwiastków metalicznych przez ich tlenki, takie jak CeO_2 , La_2O_3 i Nd_2O_3 oraz charakterystyka struktury i własności wybranych stopów magnezu modyfikowanych w/w tlenkami metali ziem rzadkich. Wykorzystanie tlenków jako substytutów dla pierwiastków metalicznych miało za zadanie m.in. znaczną redukcję kosztów wytwarzania materiałów.

Badania własne obejmowały:

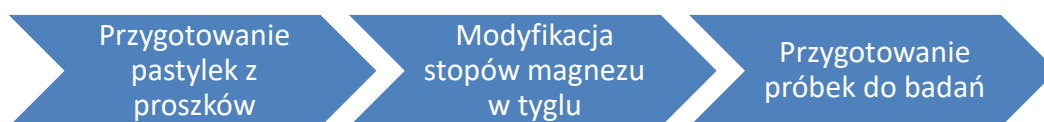
- wytworzenie stopów magnezu modyfikowanych CeO_2 , La_2O_3 i Nd_2O_3 ,
- analizę mikrostruktury i własności,
- wykorzystanie zaawansowanych technik mikroskopii elektronowej do identyfikacji fazowej i analizy granic międzyfazowych.

W ramach realizacji pracy zastosowano transmisyjną mikroskopię elektronową do zbadania morfologii wydzielen w zmodyfikowanych stopach magnezu oraz ich dokładnej identyfikacji.

Metoda TEM umożliwiła uzyskanie wysokorozdzielczych obrazów, co pozwoliło na dogłębną analizę struktury mikro- i nanoskali. Dodatkowo, wykorzystano spektroskopię strat energii elektronów (EELS), która dostarczyła cennych informacji na temat składu chemicznego granic między fazami.

4. Materiał do badań

Próbki do badań wytworzono w trzech etapach (rysunek 8). W pierwszym etapie wykonano pastylki z CeO_2 , La_2O_3 i Nd_2O_3 . Wykorzystano proszki CeO_2 (średnica 50-80nm), La_2O_3 (średnica 5-30 nm) i Nd_2O_3 (49-64 nm), o czystości 99,9%, dostarczone przez firmę Pol-Aura. Czystość proszków oraz ich rozmiary zostały podane przez producenta. Proszki sprasowano praską ręczną. Wytworzono 6 pastylek każdego proszku o średnicy 18 mm.



Rys. 8 Schemat wytworzenia materiału badawczego

W drugim etapie uzyskane pastylki zastosowano jako materiał wzmacniający w procesie modyfikacji ciekłych stopów magnezu AZ31 i AZ91. Na dole tygla umieszczono pastylkę, powyżej umieszczono fragment próbki ze stopu w kształcie walca o wymiarach $\phi=18\text{mm}$, $h=20\text{mm}$. Proces polegał na podgrzaniu stopów do temperatury 650, 700 i 750°C, w której materiał osiąga stan ciekły. W wyniku kontaktu ciekłego stopu z pastylkami, znajdującymi się poniżej walca, wzbogacał się on drogą dyfuzji w pierwiastki zawarte w pastylkach. Proces prowadzono przez 30 minut w ochronnej atmosferze argonu, aby zapobiec utlenianiu. Po nasyceniu stopu pierwiastkami obniżano jego temperaturę poprzez chłodzenie próbek nadmuchem sprężonego argonu z prędkością około 0,5°C na sekundę. Do kontroli procesu wykorzystano urządzenie UMSA (Universal Metallurgical Analyzer and Simulator), które umożliwia wykrywanie przemian fazowych i wydzieleniowych podczas krystalizacji stopu. Oznaczenia wytworzonych próbek przedstawiono w tabelicy 4.

Kolejnym etapem było przygotowanie złądów do badań strukturalnych i metalograficznych. Wycięto próbki przy użyciu przecinarki Secotom 50 firmy Struers. Następnie pobrane próbki zostały zainkludowane w żywicy chemoutwardzalnej i poddane szlifowaniu na szlifierko-polerce Tegramin 30, używając papierów ściernych o gradacji P220, P500 i P1200 (zgodnie z

normą PN-ISO 6344). Po wstępnym przygotowaniu, preparaty były mechanicznie polerowane na tarczach filcowych, używając zawiesin diamentowych o ziarnistości 3 μm i zawiesiny SiO_2 o ziarnistości 0,04 μm .

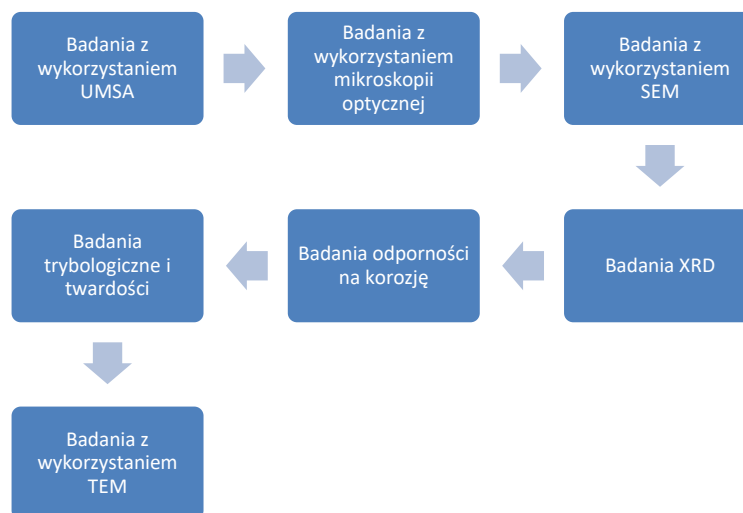
Tablica 4. Warianty wytworzonych próbek

Lp.	Oznaczenie próbki	Rodzaj proszku wykorzystanego do wytworzenia pastylki	Typ stopu	Temperatura modyfikacji	Opis
1	AZ31	-	AZ31	-	Próbka wzorcowa
2	AZ91	-	AZ91	-	Próbka wzorcowa
3	AZ31+Ce/650	Ce	AZ31	650	Próbka modyfikowana Ce
4	AZ31+Ce/700	Ce	AZ31	700	Próbka modyfikowana Ce
5	AZ31+Ce/750	Ce	AZ31	750	Próbka modyfikowana Ce
6	AZ31+La/650	La	AZ31	650	Próbka modyfikowana La
7	AZ31+La/700	La	AZ31	700	Próbka modyfikowana La
8	AZ31+La/750	La	AZ31	750	Próbka modyfikowana La
9	AZ31+Nd/650	Nd	AZ31	650	Próbka modyfikowana Nd
10	AZ31+Nd/700	Nd	AZ31	700	Próbka modyfikowana Nd
11	AZ31+Nd/750	Nd	AZ31	750	Próbka modyfikowana Nd
12	AZ91+Ce/650	Ce	AZ91	650	Próbka modyfikowana Ce
13	AZ91+Ce/700	Ce	AZ91	700	Próbka modyfikowana Ce
14	AZ91+Ce/750	Ce	AZ91	750	Próbka modyfikowana Ce
15	AZ91+La/650	La	AZ91	650	Próbka modyfikowana La
16	AZ91+La/700	La	AZ91	700	Próbka modyfikowana La
17	AZ91+La/750	La	AZ91	750	Próbka modyfikowana La
18	AZ91+Nd/650	Nd	AZ91	650	Próbka modyfikowana Nd
19	AZ91+Nd/700	Nd	AZ91	700	Próbka modyfikowana Nd
20	AZ91+Nd/750	Nd	AZ91	750	Próbka modyfikowana Nd

5. Metodyka badań

Dla realizacji założonego celu badawczego komplementarnie zastosowano metody: mikroskopowe – mikroskopię świetlną oraz skaningową mikroskopię elektronową z analizą spektroskopową (EDS), a także metody trybologiczne i pomiar twardości. Przeprowadzono

badania odporności na korozję oraz zastosowano wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM). Uzupełniono je o metody dyfrakcyjne, w tym dyfrakcję elektronów (SEAD) i rentgenowską (XRD). Schemat metodyki przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 9 Schemat metodyki badań.

- **Badania z zastosowaniem uniwersalnego analizatora i symulatora metalurgicznego**

Badania z wykorzystaniem uniwersalnego analizatora i symulatora metalurgicznego (UMSA) opierały się na kompleksowej analizie i symulacji procesów termicznych materiałów. Badania wykonano dla wszystkich próbek wymienionych w tabelicy 4. Procedura badawcza rozpoczynała się od przygotowania próbek w formie walców, co umożliwiało równomierne nagrzewanie i chłodzenie podczas symulacji. Powierzchnia próbek była starannie oczyszczana, aby uniknąć wpływu zanieczyszczeń na wyniki. Następnie, przy pomocy UMSA, próbki były nagrzewane, wygrzewane i chłodzone, co umożliwiało precyzyjną kontrolę parametrów, takich jak temperatura oraz szybkość nagrzewania i chłodzenia. W ten sposób odwzorowywano warunki występujące w procesach obróbki cieplnej.

W trakcie symulacji UMSA rejestrowano kluczowe zmienne, takie jak temperatura przemian fazowych oraz parametry procesów wydzieleniowych, co pozwalało na monitorowanie przemian strukturalnych w czasie rzeczywistym. W szczególności, analiza procesów zachodzących podczas chłodzenia umożliwiała precyzyjne określenie temperatury przejść fazowych oraz dynamiki procesów wydzieleniowych, mających wpływ na mikrostrukturę oraz własności mechaniczne otrzymanych stopów.

- **Badania z zastosowaniem mikroskopii świetlnej**

Obserwacje struktury badanych materiałów zostały przeprowadzone na mikroskopie świetlnym Zeiss Axio Observer przy powiększeniach 100, 200, 500 i 1000x, wykorzystując technikę obserwacji w polu jasnym dla wszystkich złądów.

- **Badania z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)**

Do badań morfologii i struktury złądów wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy SUPRA 35 firmy ZEISS, wyposażony w detektory elektronów wtórnych (Secondary Electrons, SE), elektronów wstecznie rozproszonych (Backscattered Electrons, BSE), a także spektrometr energii dyspersyjnej (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). Badania przeprowadzono przy zastosowaniu napięcia przyśpieszającego 20 kV. Rejestrowano obrazy BSE dla powiększeń 100x, 1000x 2500x. Wykonano mapy rozkładu pierwiastków oraz analizy punktowe.

- **Badania z zastosowaniem XRD**

Do analizy struktury krystalicznej badanych próbek zastosowano dyfrakcję rentgenowską (XRD). Pomiarów próbek dokonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Panalytical Xpert Pro z lampą Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Dyfraktogramy rejestrowano w zakresie kątów 2θ od 20° do 105° z krokiem $0,02^\circ/s$. Uzyskane dyfraktogramy posłużyły do identyfikacji faz krystalicznych oraz określenia parametrów sieciowych materiałów.

- **Badania odporności na korozję**

Do analizy odporności na korozję badanych złądów modyfikowanych w temperaturach 700 i 750 stopni zastosowano techniki elektrochemiczne, wykorzystując potencjostat/galwanostat ATLAS 0531 EU firmy Atlas-Sollich. Badania obejmowały pomiary potencjału swobodnego w czasie, aby monitorować naturalną stabilność powierzchni materiału, oraz polaryzację próbek stałym potencjałem lub prądem w określonym czasie, co umożliwiło ocenę reakcji elektrochemicznych zachodzących na powierzchni. Przeprowadzono także liniowe lub skokowe zmiany potencjału i prądu przy zdefiniowanym czasie narastania oraz osiągnięciu zadanej wartości docelowej, co pozwoliło analizować zachowanie materiału przy różnych parametrach. Eksperyment zakończono po spełnieniu dodatkowych warunków, takich jak osiągnięcie maksymalnej wartości potencjału lub prądu.

- **Badania zużycia ściernego**

Odporność na zużycie ściernie próbek ze stopu AZ31 i AZ91 modyfikowanych we wszystkich temperaturach zbadano przy pomocy testu trybologicznego „ball on disk” na urządzeniu Tribometer firmy CSM Instruments. Jako przeciwpróbkę zastosowano stalową (100Cr6) kulkę o średnicy 6mm. Bezpośrednio przed badaniem próbka oraz stalowa przeciwpróbka zostały

oczyszczone alkoholem izopropylowym. Podczas testu zastosowano stałą prędkość liniową 10cm/s, obciążenie 10N oraz dystans 100m. Kształt wytarcia oraz szybkość zużycia, a także chropowatość powierzchni zmierzono za pomocą profilometru kontaktowego Sutronic 25 firmy Taylor Hobson. Otrzymane ślady wytarcia poddano analizie w mikroskopie skaningowym Supra 35 firmy Zeiss.

- **Badania z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM)**

Lamele do badań TEM wykonano z wykorzystaniem techniki Focus Ion Beam (FIB) w skaningowym mikroskopie elektronowym. Lamele wycięto z wyselekcjonowanych na podstawie wcześniejszych badań próbek AZ31+Ce/700, AZ31+Ce/750 i AZ91+Ce/750.

Przed wprowadzeniem do kolumny mikroskopu elektronowego lamele poddano czyszczeniu plazmą w urządzeniu Plasma Cleaner.

Badania lamel przeprowadzono przy użyciu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego S/TEM TITAN 80-300, wyprodukowanego przez firmę FEI. Mikroskop ten został wyposażony w polowe działło elektronowe XFEG z emiternem Schottky'ego, system skanowania STEM, detektory skaningowo-transmisyjne pola jasnego, pola ciemnego oraz szerokokątowy detektor pola ciemnego HAADF, filtr energii elektronów, korektor aberracji sferycznej Cs, spektrometr strat energii EELS oraz spektrometr dyspersji energii EDS. Napięcie przyspieszające użyte do pomiarów wynosiło 300 kV. Obserwację struktury lametek przeprowadzono zarówno w trybie skaningowym o rozdzielczości przestrzennej 0,085 nm, jak i w trybie transmisyjnym o rozdzielczości przestrzennej 0,20 nm.

W trakcie przeprowadzonych badań zastosowano techniki obrazowania w trybie transmisyjnym oraz skaningowym, wykorzystując detektory pola jasnego, pola ciemnego oraz szerokokątowy detektor pola ciemnego. Uzupełniająco, przeprowadzono badania spektroskopowe z użyciem strat energii elektronów, koncentrując się głównie na mapowaniu składu chemicznego. Badania dyfrakcyjne przeprowadzono przy użyciu przesłony selekcyjnej. Do analizy cyfrowych obrazów struktury lametek wykorzystano oprogramowanie DigitalMicrograph firmy Gatan, które zawiera algorytm szybkiej cyfrowej transformacji Fouriera. Dyfraktogramy elektronowe zostały rozwiązane przy użyciu programu Crystal Maker, co umożliwiło dokładne określenie parametrów sieci krystalicznej.

6. Wyniki badań oraz ich dyskusja

6.1. Wyniki badań z zastosowaniem uniwersalnego analizatora i symulatora metalurgicznego

Badaniu analizą termiczno-derywacyjną poddano próbki ze stopów AZ31 i AZ91, o składzie chemicznym podanym w tablicy 3. Stopy te poddano modyfikacji tlenkami Ce, La i Nd (około 1 g) w postaci sprasowanej pastylki proszku. W celu określenia wszystkich przemian termodynamicznych występujących podczas procesu krystalizacji badanych próbek, wykorzystano platformę UMSA (ang. Universal Metallurgical Simulator and Analyzer) [82]. W eksperymencie wykorzystano trzy różne temperatury topnienia, w celu określenia wpływu temperatury na dyfuzję pierwiastków ziem rzadkich do obrabianego ciekłego stopu. Przygotowane stopy nagrzewano indukcyjnie do temperatury wytrzymania, tj. 650, 700 i 750 °C z wytrzymaniem przez czas 30 minut. W kolejnym kroku wszystkie testowane stopy schładzano do temperatury otoczenia z prędkością chłodzenia około 0,7 °C/s. Szybkość chłodzenia analizowanych stopów obliczono zgodnie z równaniem:

$$CR = \frac{T_{Liq} - T_{Sol}}{t_{Sol} - t_{Liq}} \left(\frac{^{\circ}C}{s} \right) \quad (2)$$

gdzie: CR – Cooling Rate (szybkość chłodzenia), T_{Liq} – Temperatura likwidus, T_{Sol} – Temperatura solidus, t_{Sol} – czas, w którym osiągnięto temperaturę *solidus*. t_{Liq} – czas, w którym osiągnięto temperaturę likwidus.

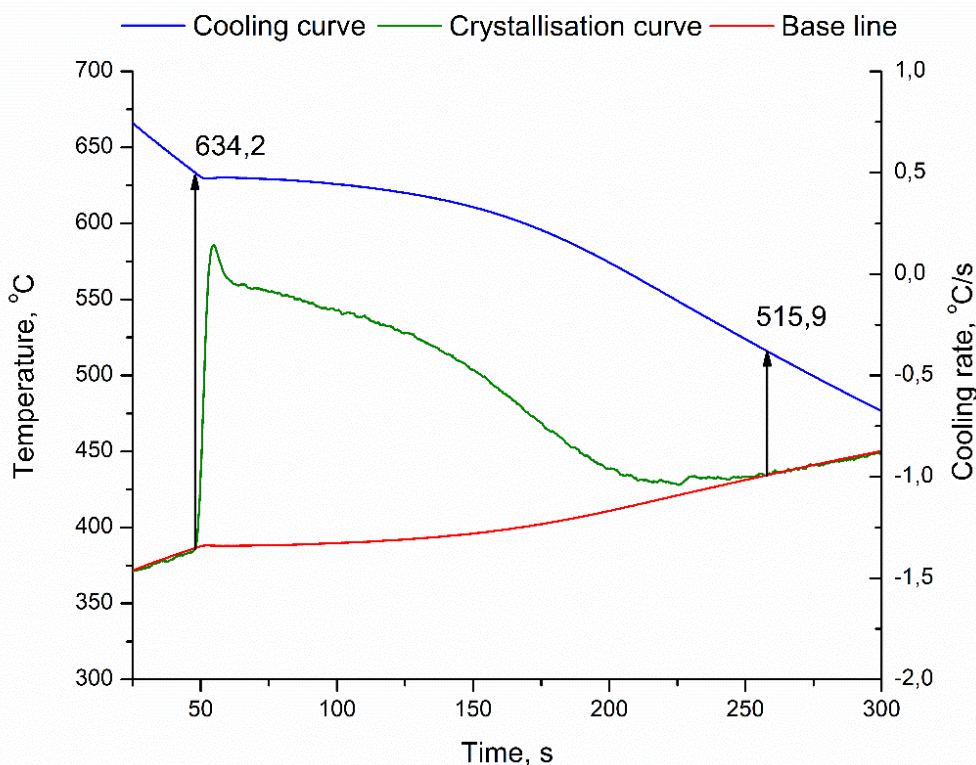
Termopara typu K została zanurzona w stopie od góry tygla. Zmiany temperatury podczas procesu krzepnięcia rejestrowano za pomocą szybkiego systemu akwizycji danych z częstotliwością 5 Hz. Aby zapobiec utlenianiu ciekłego stopu, jako atmosferę ochronną zastosowano gaz ochronny w postaci argonu. Do analizy krzywych – wyznaczenia linii bazowej zastosowano przybliżenie Newtona na podstawie wielomianu 6 stopnia, a do wygładzenia sygnału wykorzystano filtr Savitzky–Golay.

Krzywa bazowa odpowiada krzywej chłodzenia stopu, podczas krystalizacji którego nie zachodzą żadne przemiany fazowe. Na przedstawionych wykresach (Rys. 10 i 11) zaprezentowano krzywe termiczne, krystalizacji wraz z krzywymi bazowymi dla stopów magnezu AZ31 i AZ91 bez tlenkowych modyfikatorów. W obu przypadkach zaobserwowano różnice w zachowaniu stopów podczas krystalizacji. W przypadku stopu AZ31 proces

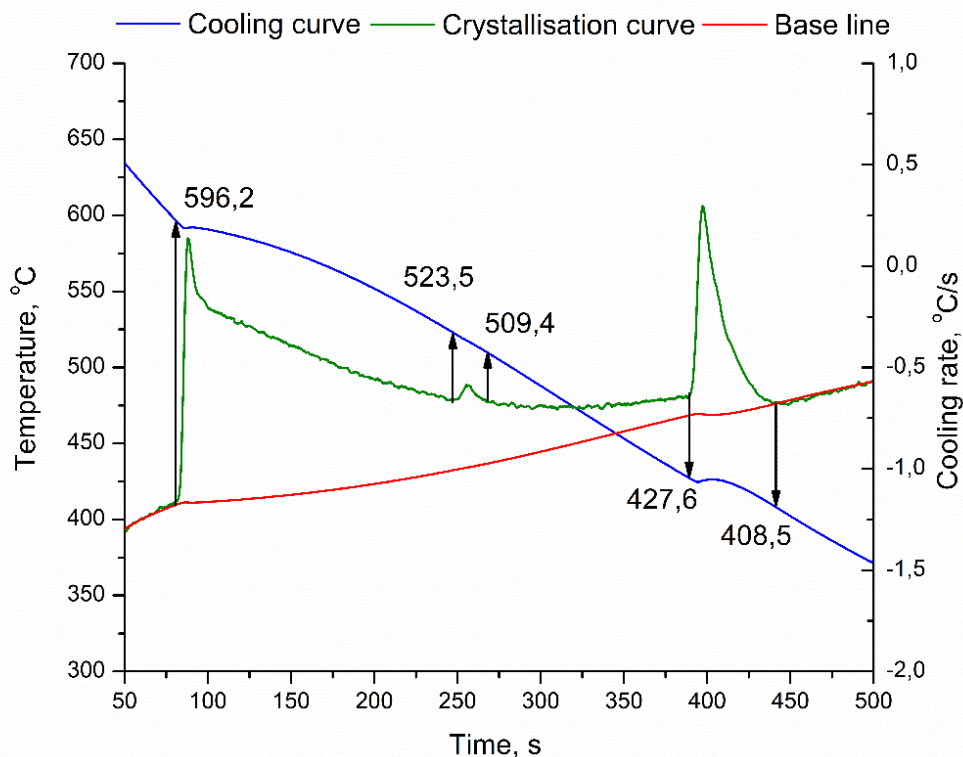
krystalizacji rozpoczyna się w temperaturze około 634,2°C. Natomiast dla stopu AZ91 temperatura początku krystalizacji wynosi 596,2°C, co sugeruje wyższą stabilność termiczną AZ31 w porównaniu do AZ91. Różnica ta wynika z różnej zawartości aluminium w składzie chemicznym badanych stopów, co wpływa na ich własności termiczne.

Proces krystalizacji kończy się w niższej temperaturze w przypadku stopu AZ31 – około 515,9°C. Stop AZ91 kończy krystalizację przy 408,5°C, co świadczy o węższym zakresie temperatury krystalizacji w porównaniu do AZ91. Krzywe chłodzenia obu stopów wykazują podobny ogólny przebieg, jednak krzywa dla AZ91 jest bardziej nachylona, co może sugerować szybszą krystalizację na poszczególnych etapach procesu.

Krzywa krystalizacji dla AZ91 wykazuje dwa wyraźne piki, w temperaturze około 523°C oznaczającą krystalizację Mg_2Si oraz 427°C krystalizacji eutektyki $\alpha+\beta(Mg_{17}Al_{12})$. W przypadku AZ31 zauważalny jest jedynie jeden intensywny pik na początku procesu, co może świadczyć o mniej złożonej strukturze fazowej tego stopu.



Rys. 10 Wyniki DTA próbki AZ31



Rys. 11 Wyniki DTA próbki AZ91

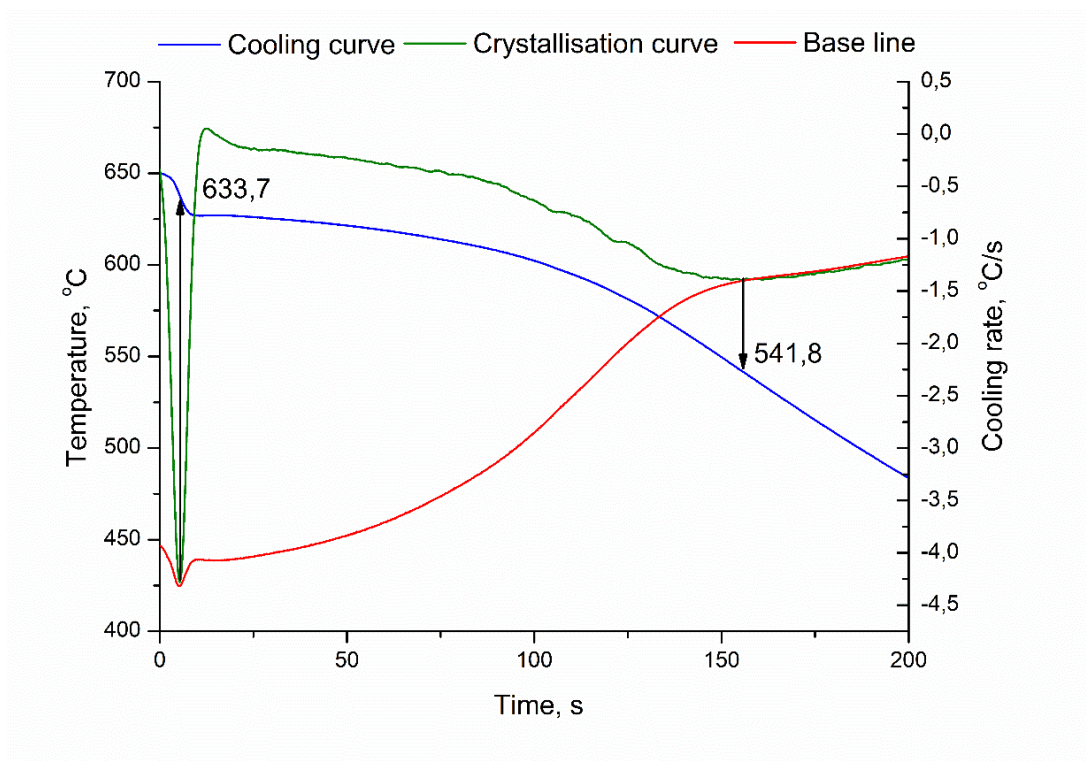
Dla stopu AZ31 modyfikowanego cerem w temperaturze 650°C (Rys. 12), proces krystalizacji rozpoczyna się przy stosunkowo niskiej temperaturze, co może wskazywać na obecność faz inicjujących krystalizację, takich jak faza $Al_8Ce_1Mn_4$, której zarodkowanie następuje w zakresie temperatur około 650-580°C. Temperatura 633,7°C wskazuje na początek procesu krystalizacji, natomiast wartość 541,8°C wskazuje na zakończenie głównego etapu krystalizacji lub wystąpienie przemiany fazowej.

W przypadku modyfikacji przy 700°C (Rys. 13), proces krystalizacji, na której widoczne są trzy istotne punkty: 658,8°C, 597,1°C oraz 544,8°C, odpowiadające różnym etapom przemian fazowych i wydzielaniu ciepła. Pierwszy szczyt, przy temperaturze 658,8°C, wskazuje na początek procesu krystalizacji fazy $\alpha(Mg)$. Kolejny punkt, przy 597,1°C, sugeruje wydzielanie fazy $Al_8Ce_1Mn_4$ i $Mg_{17}Al_{12}$. Temperatura 544,8°C jest końcowym etapem głównej krystalizacji z wydzieleniami $Al_{11}Ce_3$.

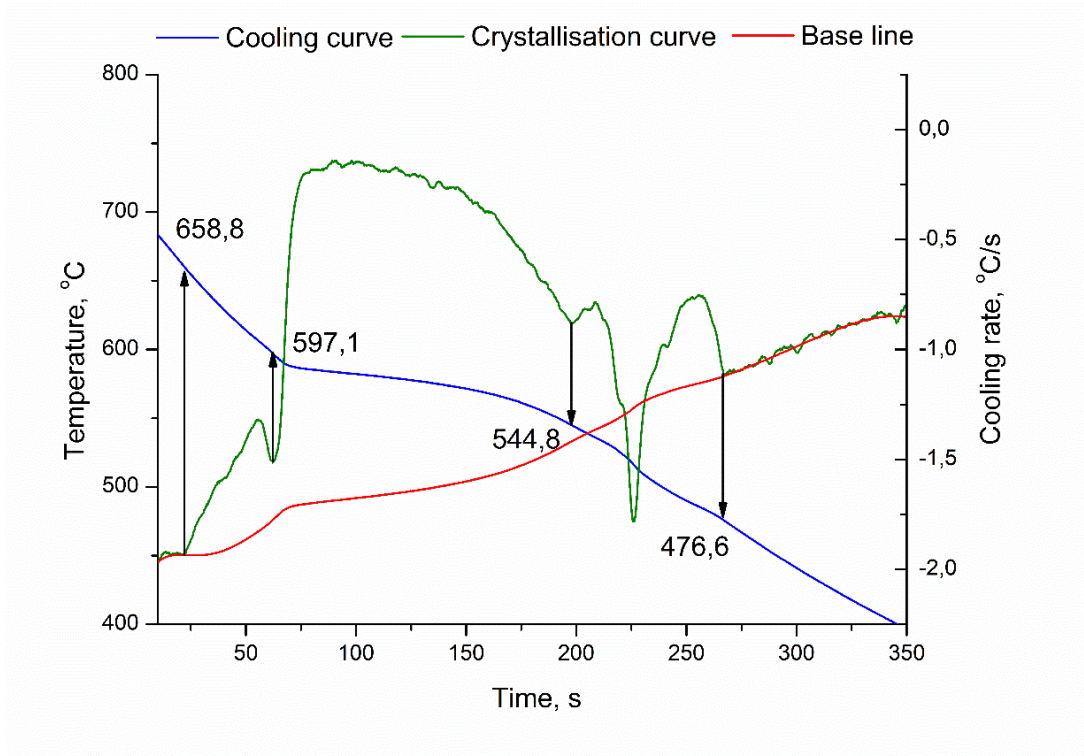
W przypadku modyfikacji przy 750°C (Rys. 14), dwa kluczowe punkty, które wskazują na przebieg przemian fazowych. Pierwszy z nich, przy temperaturze 652,6°C, to początek krystalizacji głównej fazy magnezu. Intensywne zmiany linii krystalizacji sugerują wydzielanie

licznych faz z wtórnych, takich jak fazy bogate w cer, np. $Al_{11}Ce_3$, lub inne wydzielania w układzie Mg-Al-Ce.

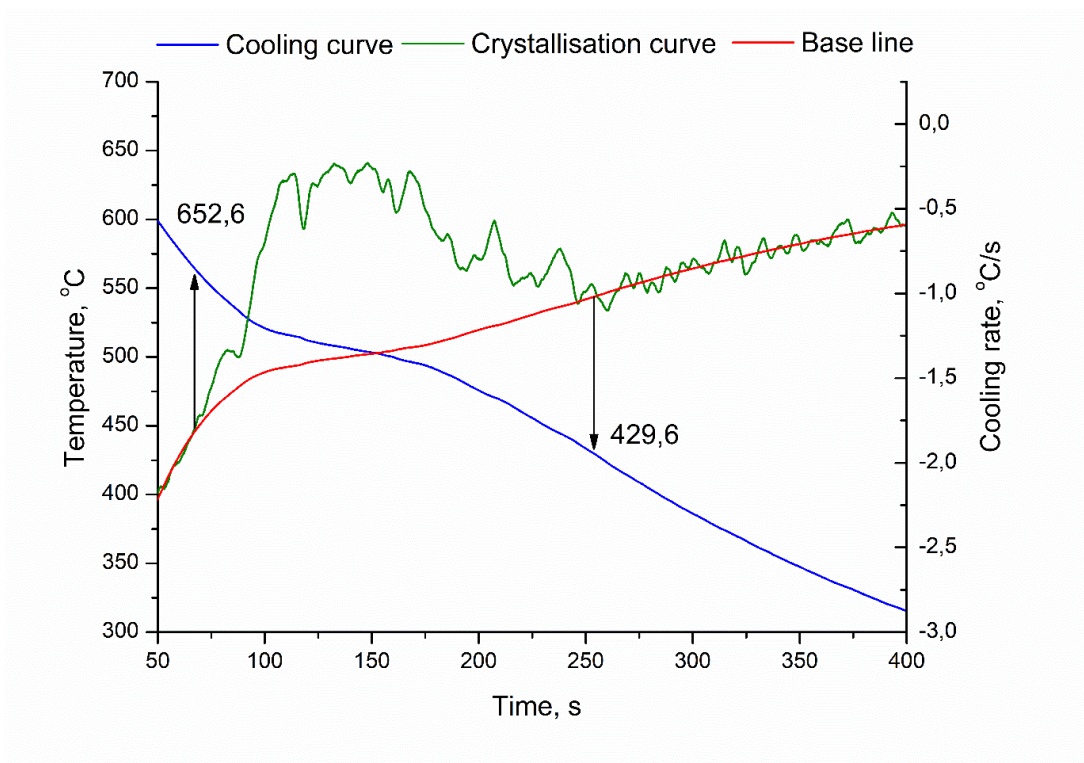
Podsumowując, modyfikacja stopu AZ31 z dodatkiem ceru w temperaturach 650°C, 700°C i 750°C znacząco wpływa na przebieg krystalizacji, przy czym każda temperatura inicjuje i stabilizuje inne fazy. Wyższe temperatury modyfikacji (700°C i 750°C) prowadzą do zwiększenia ilości wydzielanych faz, co może wskazywać na poprawę stabilności i wytrzymałości mechanicznej tego stopu w wysokich temperaturach.



Rys. 12 Wyniki DTA próbki AZ31+Ce/650 modyfikowanej w 650 °C



Rys. 13 Wyniki DTA próbki AZ31+Ce/700 modyfikowanej w 700 °C



Rys. 14 Wyniki DTA próbki AZ31+Ce/750 modyfikowanej w 750 °C

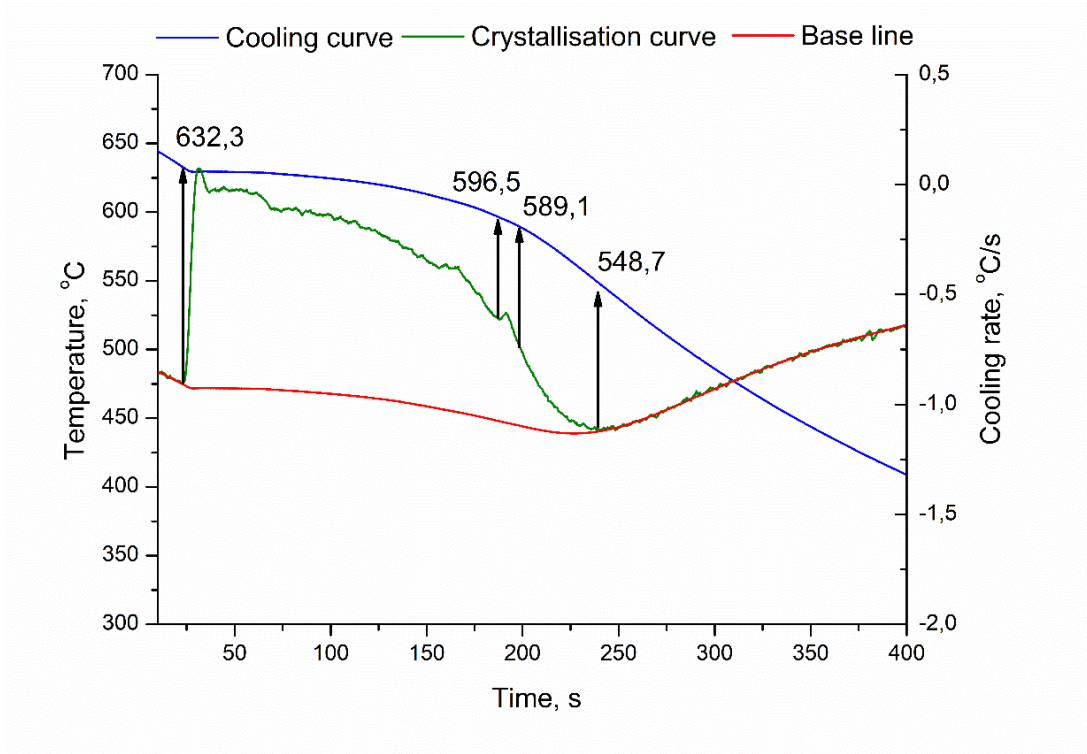
Po przeanalizowaniu wykresów dla stopu AZ31 z dodatkiem La modyfikowanego w temperaturach 650°C, 700°C i 750°C (Rys. 15-17), można zauważyć różnice w procesie krystalizacji oraz własnościach termicznych tego stopu przy różnych temperaturach modyfikacji.

Dla stopu AZ31 z dodatkiem La w temperaturze 650°C krzywa krystalizacji wyznacza początek procesu przy temperaturze około 632,3°C. Przebieg krzywej chłodzenia jest łagodny, co wskazuje na umiarkowaną dynamikę procesu krystalizacji. Analiza termiczno-derywacyjna przeprowadzona z temperatury 650°C wykazała, że krystalizacja rozpoczyna się przy 633°C i kończy na 548°C, z egzotermicznym pikiem przy 596°C, który jest związany z wydzielaniem fazy $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$.

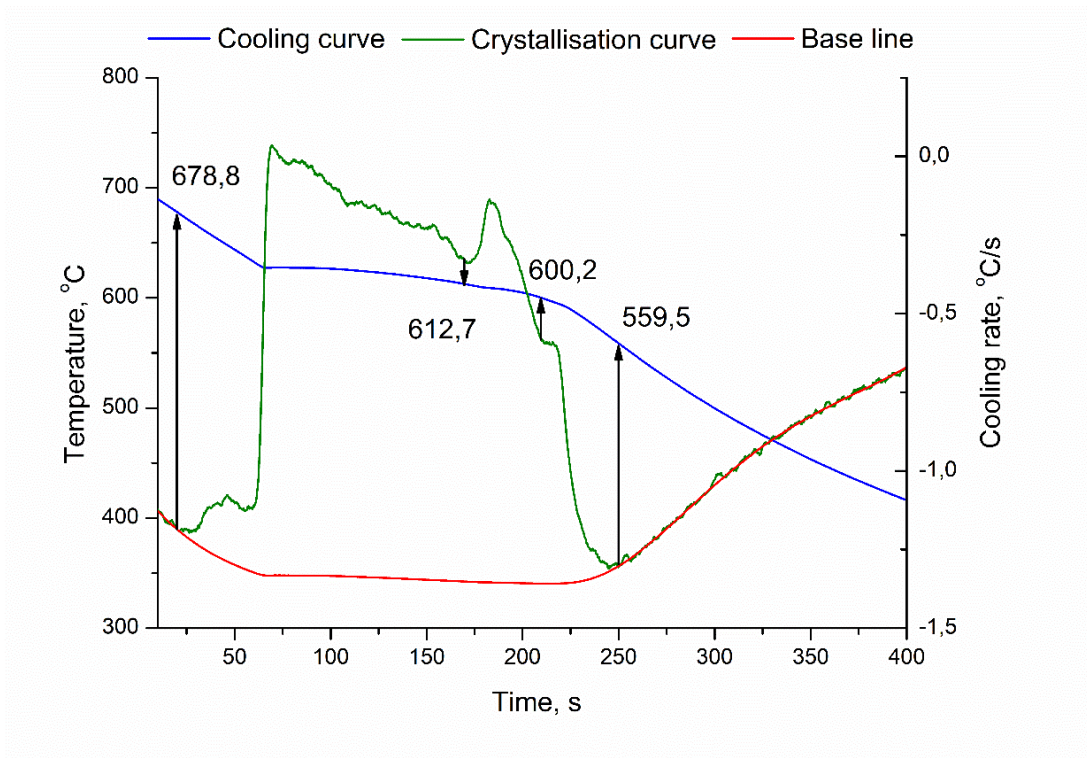
Przy modyfikacji w temperaturze 700°C temperatura początkowa krystalizacji wzrasta do około 678,8°C. Krzywa krystalizacji charakteryzuje się pikami w temperaturze 612 i 600°C, co sugeruje bardziej złożony przebieg krystalizacji stopu oraz wydzielania się faz. Proces krystalizacji kończy się przy nieco niższej temperaturze w porównaniu do próbki badanej z temperatury 750°C, co może świadczyć o średniej stabilności tego wariantu przy wyższych temperaturach. W zakresie tej modyfikacji, krystalizacja zachodzi między 678°C a 559°C i wiąże się z dwoma reakcjami egzotermicznymi: pierwsza przy 612°C odpowiada wydzielaniu fazy LaMg_{12} , a druga przy 600°C fazie $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$.

Dla próbki modyfikowanej w temperaturze 750°C proces krystalizacji rozpoczyna się w jeszcze wyższej temperaturze, bo w około 677,4°C, i kończy się w 537°C, co sugeruje zwiększoną odporność termiczną tego wariantu. Krzywa krystalizacji jest bardziej złożona, co może wskazywać na tworzenie się stabilnych faz oraz zwiększoną odporność mechaniczną. Proces krystalizacji analizowanego stopu zaczyna się przy 677°C i kończy w 573°C, z trzema reakcjami egzotermicznymi: pierwsza przy 620°C odpowiadająca krystalizacji fazy LaMg , druga przy 612°C związana jest z wydzielaniem się fazy LaMg_{12} , a trzecia przy 599°C odpowiadająca krystalizacji fazy $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$.

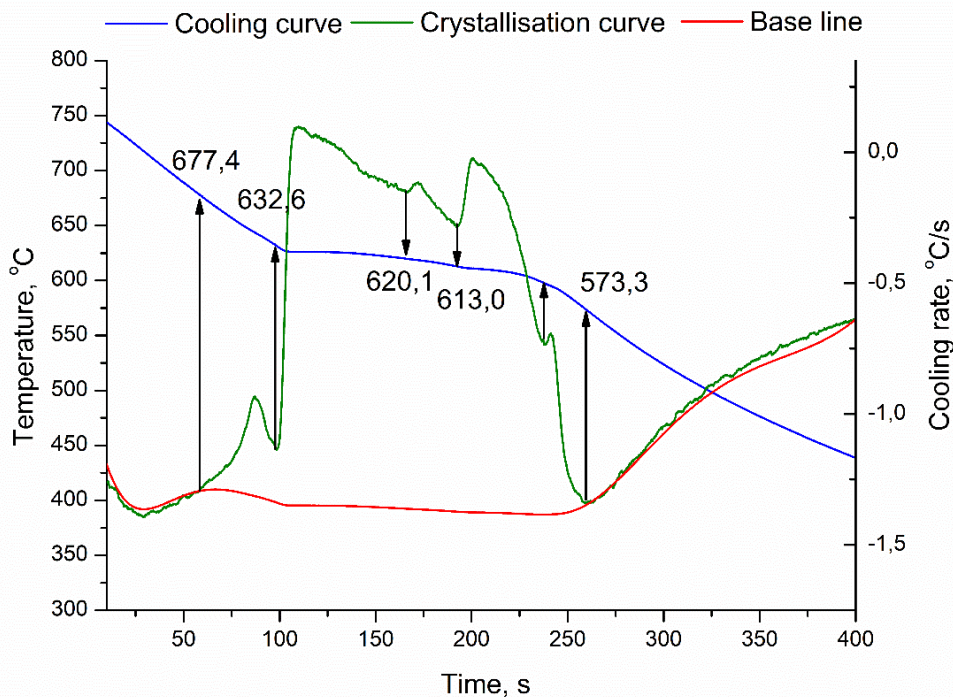
Podsumowując, dodatek lantanu przy wyższych temperaturach modyfikacji (700°C i 750°C) zwiększa stabilność termiczną stopu AZ31, rozszerzając zakres temperatur krystalizacji i poprawiając jego własności mechaniczne. Wariant modyfikowany przy 750°C charakteryzuje się najwyższą stabilnością termiczną i intensywniejszym przebiegiem krystalizacji w szerokim zakresie temperatur, co czyni go bardziej odpornym na wyższe temperatury oraz bardziej zaawansowanym w formowaniu stabilnych faz, takich jak LaMg , LaMg_{12} i $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$.



Rys. 15 Wyniki DTA próbki AZ31+La/650 modyfikowanej w 650 °C



Rys. 16 Wyniki DTA próbki AZ31+La/700 modyfikowanej w 700 °C



Rys. 17 Wyniki DTA próbki AZ31+La/750 modyfikowanej w 750 °C

Analiza wykresów DTA stopu AZ31 z dodatkiem neodymu modyfikowanego w temperaturach 650°C, 700°C i 750°C (Rys. 18-20), wskazuje na różnice w procesie krystalizacji, własnościach termicznych oraz tworzeniu się określonych faz dla tego stopu przy różnych temperaturach wygrzewania.

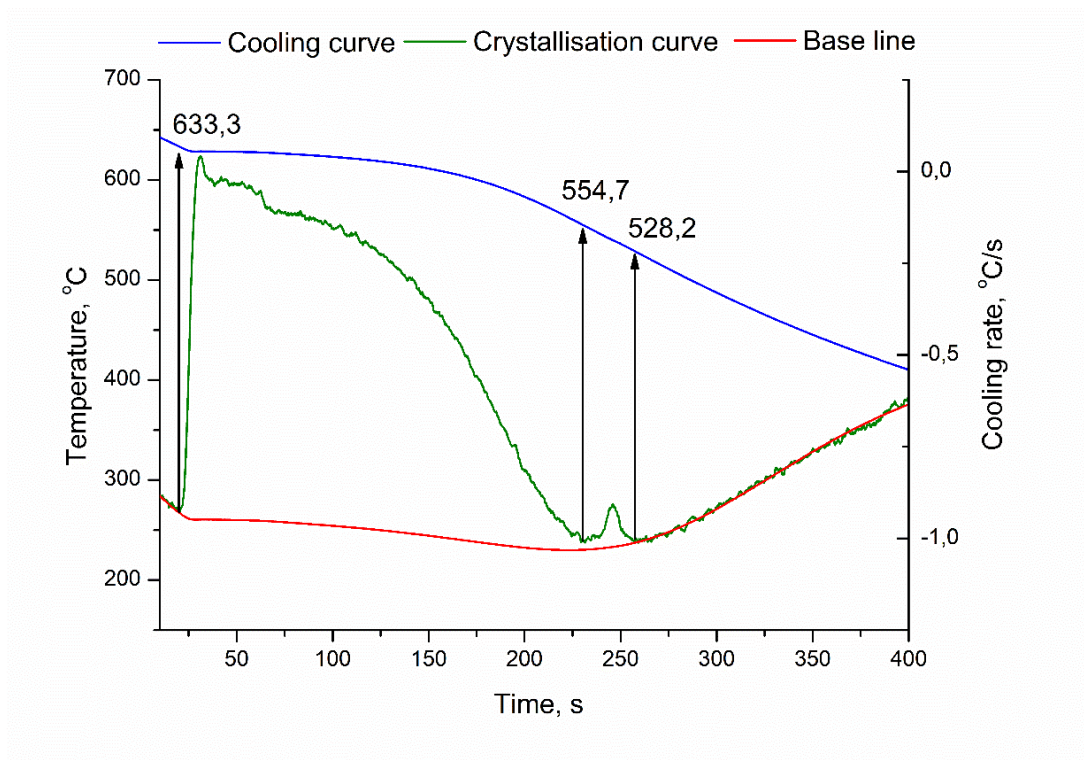
Dla stopu AZ31 z dodatkiem Nd modyfikowanego w temperaturze 650°C, krzywa krystalizacji wyznacza początek procesu krystalizacji w temperaturze około 633,3°C, a kończy się w temperaturze 528,2°C, co sugeruje umiarkowaną stabilność termiczną tego wariantu. W tym zakresie krystalizacji następuje również formowanie się fazy Mg₄₁Nd₅, która tworzy się w okolicach 554°C, co wzmacnia strukturę stopu.

Przy modyfikacji w temperaturze 700°C, temperatura początkowa krystalizacji wzrasta do około 646,7°C. Zakres temperatur krystalizacji jest szerszy, co wskazuje na wyższą stabilność termiczną stopu w porównaniu do próbki wygrzewanej w temperaturze 650°C. Dodatkowo, podobnie jak dla temperatury 650°C, faza Mg₄₁Nd₅ rozpoczyna proces krystalizacji w temperaturze 553°C, co wzmacnia strukturę stopu i jego stabilność w podwyższonych temperaturach.

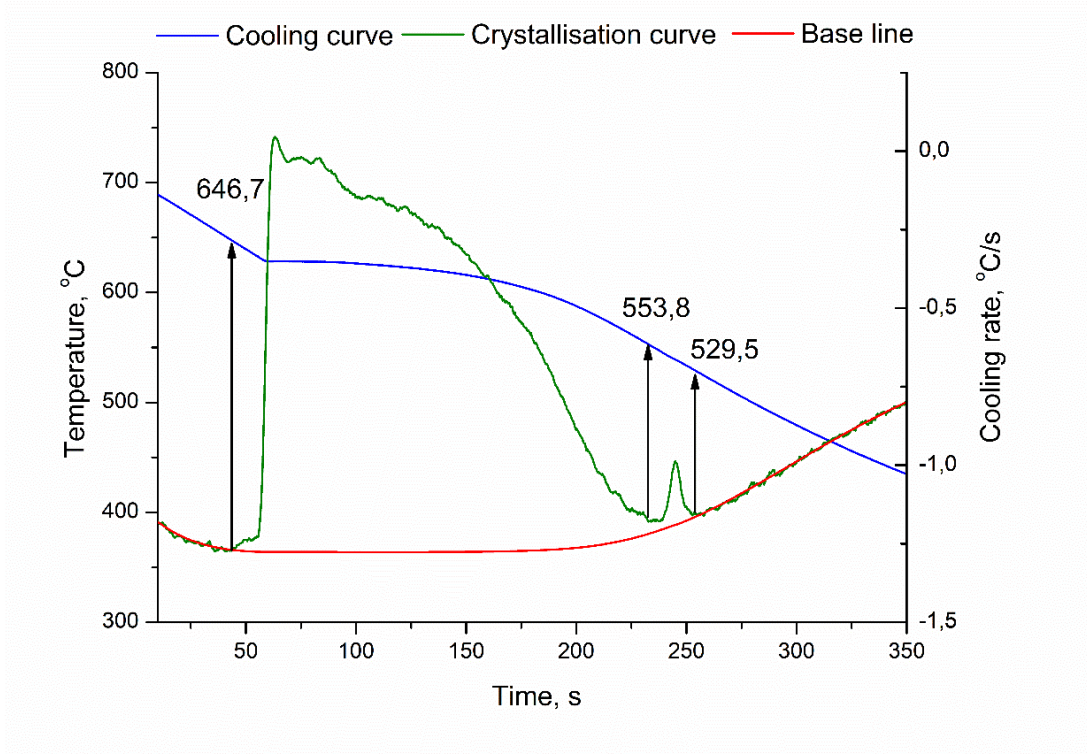
Dla próbki modyfikowanej w temperaturze 750°C krzywa krystalizacji zaczyna się przy około 641,8°C i wykazuje bardziej złożony przebieg, z wyraźnymi pikami w niższych temperaturach

(około 557,5°C i 523,4°C). Krystalizacja przebiega w sposób wskazujący na zwiększoną odporność termiczną i stabilność strukturalną tego wariantu. Podobnie jak w poprzednich przypadkach, tworzy się faza Mg₄₁Nd₅ w okolicach 557°C, która dodatkowo wzmacnia stabilność i wytrzymałość mechaniczną stopu. Krzywa chłodzenia jest łagodniejsza, co sugeruje większą stabilność termiczną i wyższą wytrzymałość mechaniczną stopu.

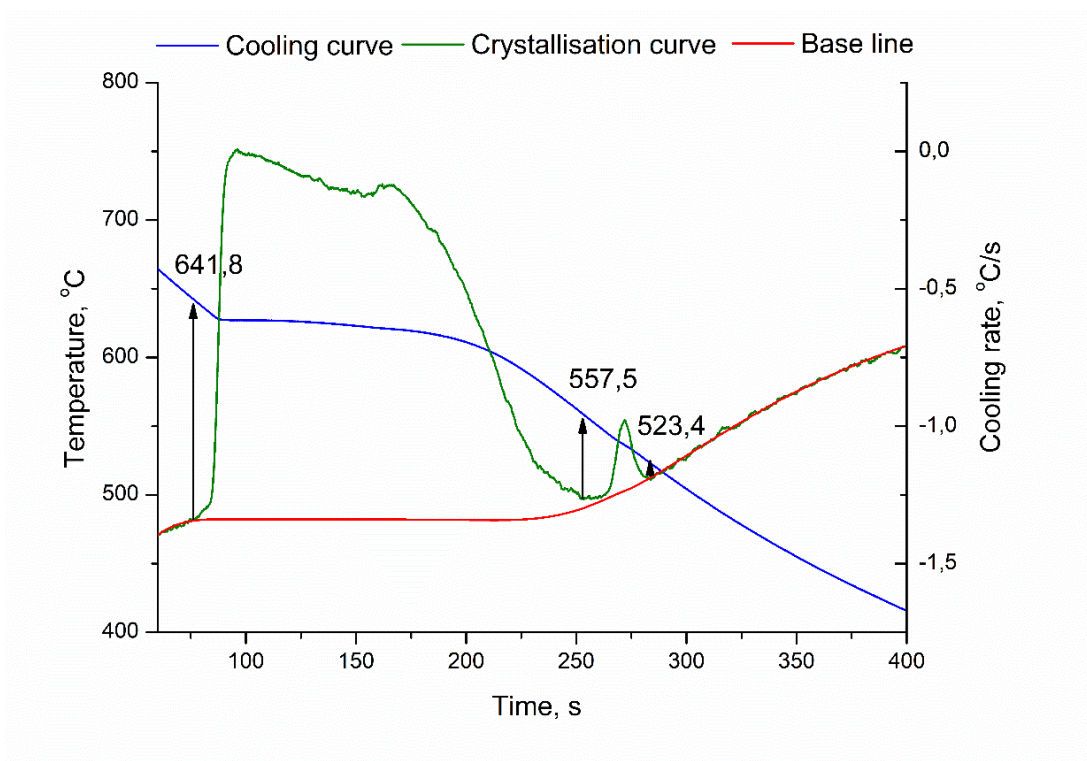
Podsumowując, dodatek neodymu w wyższych temperaturach modyfikacji (700°C i 750°C) zwiększa stabilność termiczną stopu AZ31, rozszerzając zakres krystalizacji stopu oraz poprawiając jego własności mechaniczne. Wariant modyfikowany w temperaturze 750°C charakteryzuje się najbardziej złożonym przebiegiem krystalizacji i najwyższą stabilnością termiczną, co czyni go bardziej odpornym na zmiany temperatury i wpływa pozytywnie na jego własności mechaniczne.



Rys. 18 Wyniki DTA próbki AZ31+Nd/650 modyfikowanej w 650 °C



Rys. 19 Wyniki DTA próbki AZ31+Nd/700 modyfikowanej w 700 °C



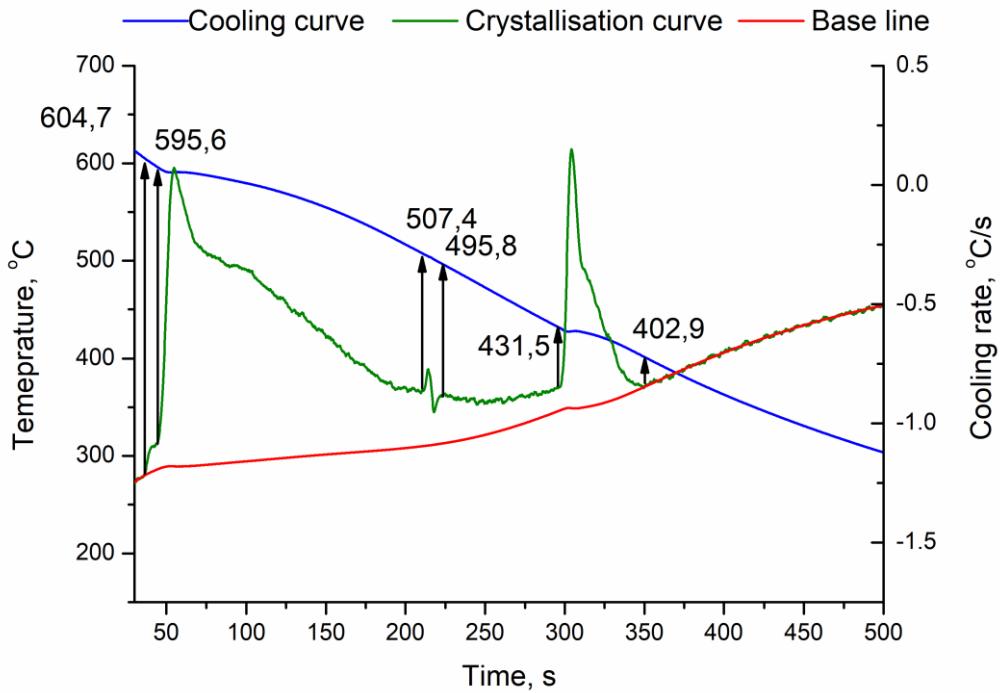
Rys. 20 Wyniki DTA próbki AZ31+Nd/750 modyfikowanej w 750 °C

Analiza wykresów dla stopu AZ91 z dodatkiem ceru (Rys. 21-23) modyfikowanego w temperaturze 650°C, 700°C i 750°C dostarcza informacji o procesie krystalizacji, który różni się znacząco od siebie w zależności od zastosowanej temperatury wygrzewania oraz obecności określonych faz w mikrostrukturze stopu.

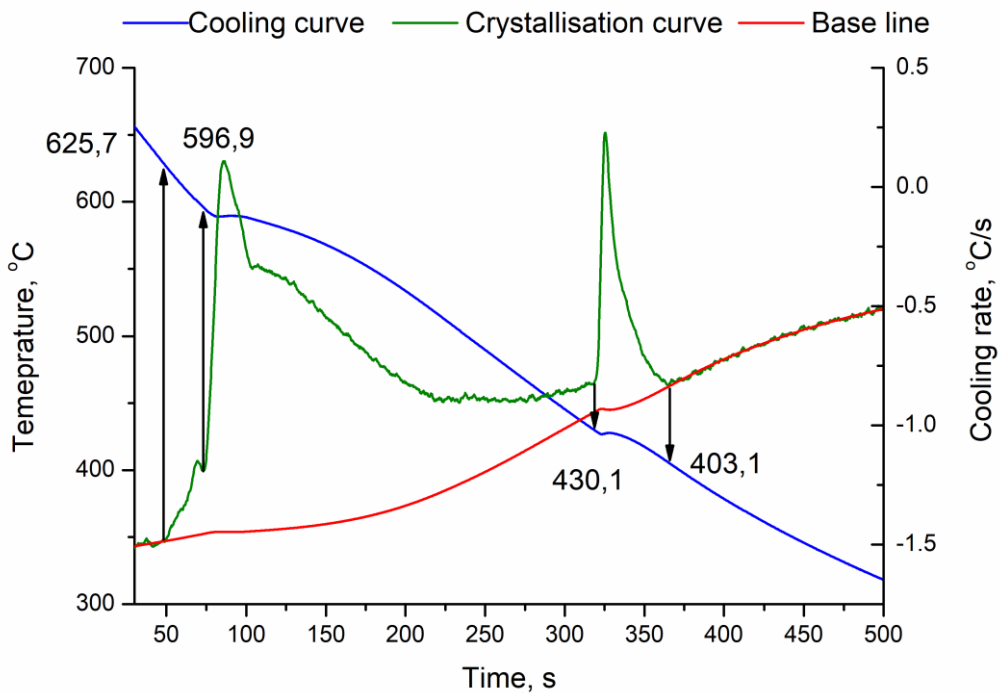
Dla stopu AZ91 z dodatkiem Ce modyfikowanego w temperaturze 650°C, krzywa krystalizacji wyznacza początek procesu zarodkowania fazy α w temperaturze około 595,6°C, a kończy się w około 402,9°C. Analiza wykresów termiczno-derewacyjnych (Rys. 21) wskazuje na krystalizację kilku faz, które wydzielają się w trakcie procesu. W pierwszym etapie powstaje faza $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$ przy 604,7°C, co jest zauważalne jako pierwsza zmiana na krzywej krystalizacji. Następnie, w temperaturze 595,6°C, zarodkuje faza $\alpha(\text{Mg})$, która stanowi osnowę materiału. Zarodkowanie fazy Mg_2Si rozpoczyna się w 507,4°C i kończy w 495,8°C, natomiast zarodkowanie fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ zachodzi w temperaturze 431,5°C, a proces krystalizacji kończy się w 402,9°C. Obecność tych faz sugeruje złożoną strukturę i może wpływać na własności mechaniczne, zapewniając szeroki zakres krystalizacji i umiarkowaną stabilność termiczną.

W próbce modyfikowanej w temperaturze 700°C proces krystalizacji zaczyna się przy wyższej temperaturze wynoszącej około 596,9°C. Krzywa krystalizacji wskazuje wyraźny pojedynczy pik, co może sugerować bardziej jednorodną strukturę fazową. Analiza (Rys. 22) wykazała przesunięcie temperatury zarodkowania fazy $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$ do temperatury 625,7°C oraz pojawienie się fazy $\alpha(\text{Mg})$ w temperaturze 596,9°C. W przeciwieństwie do próbki modyfikowanej w temperaturze 650°C, faza Mg_2Si nie została zidentyfikowana, co może wskazywać na jej niski udział objętościowy. Zarodkowanie fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ rozpoczyna się w 430,1°C, a krystalizacja stopu kończy się w 403,1°C.

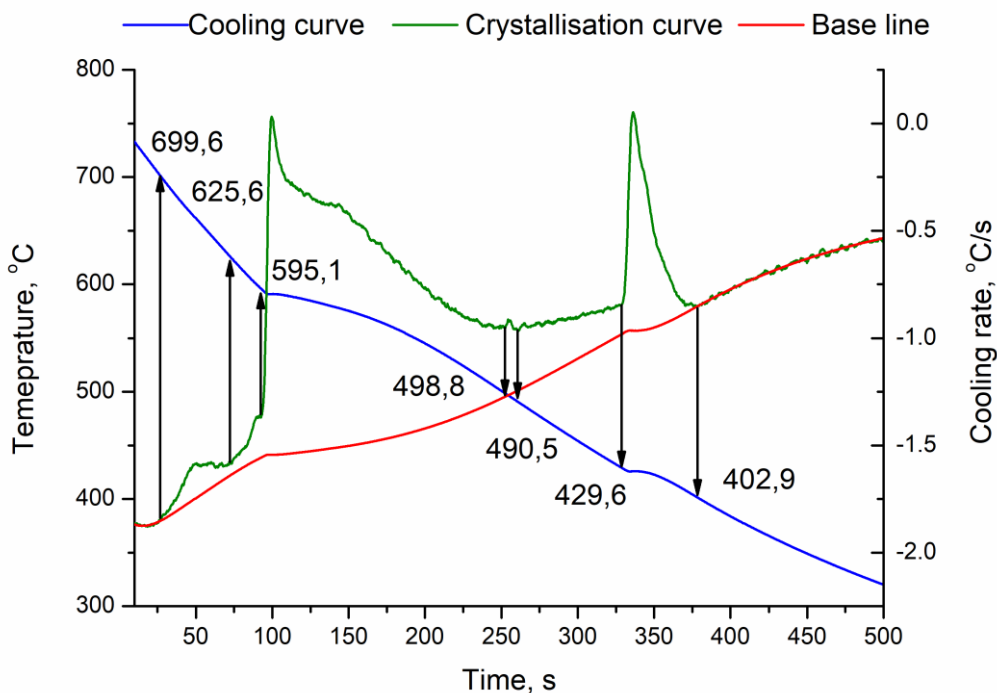
Dla próbki modyfikowanej w temperaturze 750°C, proces krystalizacji rozpoczyna się przy temperaturze około 595,1°C i kończy w okolicach 402,9°C. Dla tego wariantu badania (Rys. 23) krzywa krystalizacji wykazuje dodatkową reakcję egzotermiczną przy temperaturze 699,6°C, związaną z zarodkowaniem fazy Al_2Ce , co jest unikalne dla tej temperatury modyfikacji. Zarodkowania pozostałych faz, takich jak $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$, fazy $\alpha(\text{Mg})$, Mg_2Si , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ oraz osiągnięcie solidusu, zostały wyznaczone w temperaturach odpowiednio 625,6, 595,1, 498,8, 490,5, 429,6 i 402,9°C. Stabilna i regularna krzywa chłodzenia sugeruje zwiększoną odporność na zmiany temperatury i lepszą stabilność termiczną stopu przy tej temperaturze modyfikacji.



Rys. 21 Wyniki DTA próbki AZ91+Ce/650 modyfikowanej w 650 °C



Rys. 22 Wyniki DTA próbki AZ91+Ce/700 modyfikowanej w 700 °C



Rys. 23 Wyniki DTA próbki AZ91+Ce/750 modyfikowanej w 750 °C

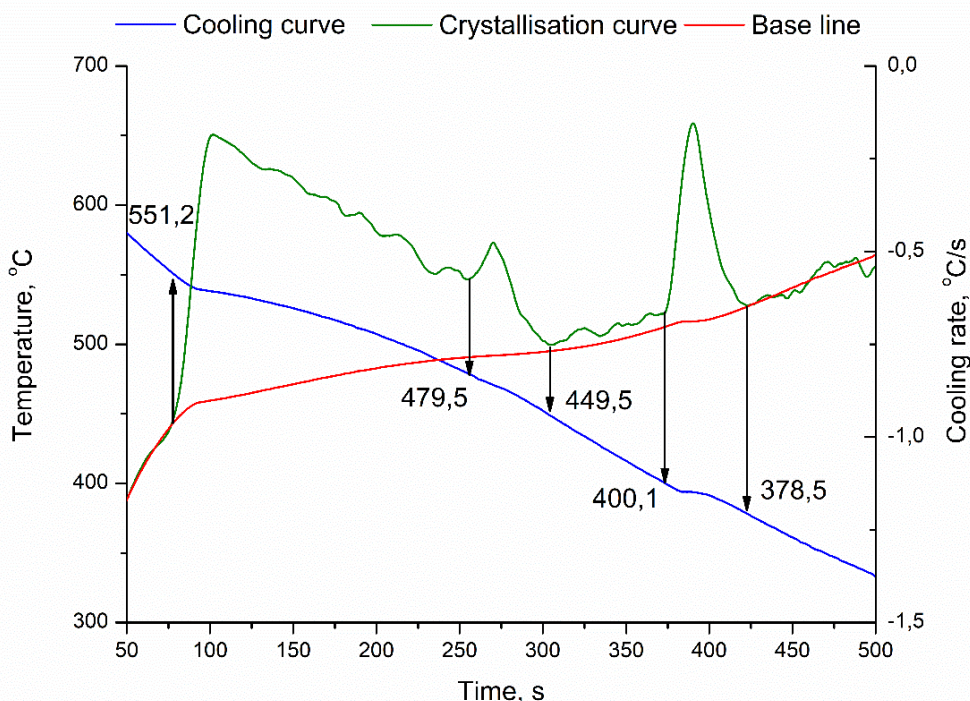
Analiza wykresów dla stopu AZ91 z dodatkiem La (Rys. 24-26) modyfikowanego w temperaturach 650°C, 700°C i 750°C wskazuje na różnice w procesie krystalizacji i własnościach termicznych tego stopu w zależności od temperatury modyfikacji.

Dla stopu AZ91 z dodatkiem La modyfikowanego w temperaturze 650°C krzywa krystalizacji wyznacza początek procesu krystalizacji w temperaturze około 551,2°C i kończy się w niższej temperaturze około 378,5°C. Krzywa krystalizacji jest wielofazowa, z wyraźnymi pikami, co sugeruje złożony proces tworzenia różnych faz. Analiza termiczno-derywacyjna wykazała egzotermiczny pik przy 551°C, który odpowiada wydzielaniu mieszaniny faz Mg i LaMg₁₂, co wskazuje na umiarkowaną stabilność termiczną tego wariantu [53].

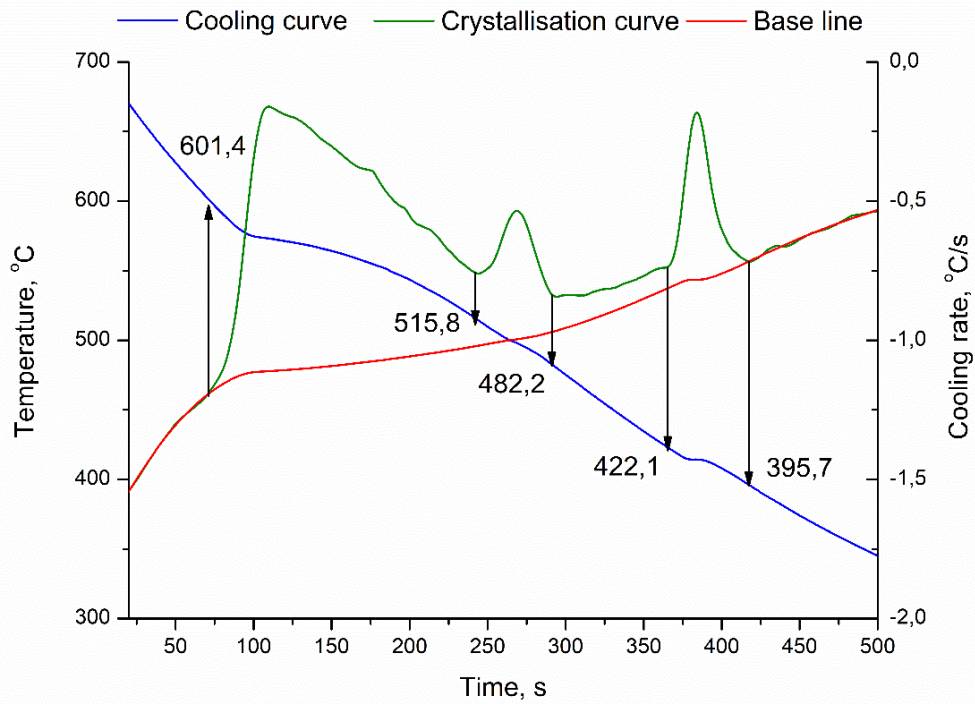
W próbce modyfikowanej w temperaturze 700°C proces krystalizacji rozpoczyna się przy wyższej temperaturze, około 601,4°C, a kończy się w okolicach 395,7°C. Krzywa krystalizacji wykazuje bardziej wyraźne piki, co sugeruje większą stabilność fazową i wyższą wytrzymałość termiczną. Proces krystalizacji przebiega tutaj w szerokim zakresie temperatur. Analiza wykazała dwa egzotermiczne piki: pierwszy przy 601°C, związany z wydzielaniem fazy La₂Mg₁₇, oraz drugi przy 515°C, odpowiadający fazie LaMg₁₂ co może poprawiać własności mechaniczne stopu.

Przy temperaturze modyfikacji 750°C krzywa krystalizacji wyznacza początek krystalizacji stopu w temperaturze około 590,9°C, a kończy się w temperaturze 364,2°C. Krzywa jest bardziej rozciągnięta, z kilkoma wyraźnymi pikami, co może świadczyć o zwiększonej stabilności strukturalnej i odporności na zmiany temperatury. Analiza termiczna tej próbki zarejestrowała trzy egzotermiczne reakcje: pierwsza przy 590°C, związana z tworzeniem się fazy $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$; druga przy temperaturze 545°C, odpowiadająca tworzeniu się fazy LaMg_{12} , oraz trzecia w 481 °C, odpowiadająca wydzielaniu fazy LaMg . Krzywa chłodzenia w tej próbce jest najbardziej łagodna, co sugeruje najwyższą stabilność termiczną spośród trzech wariantów.

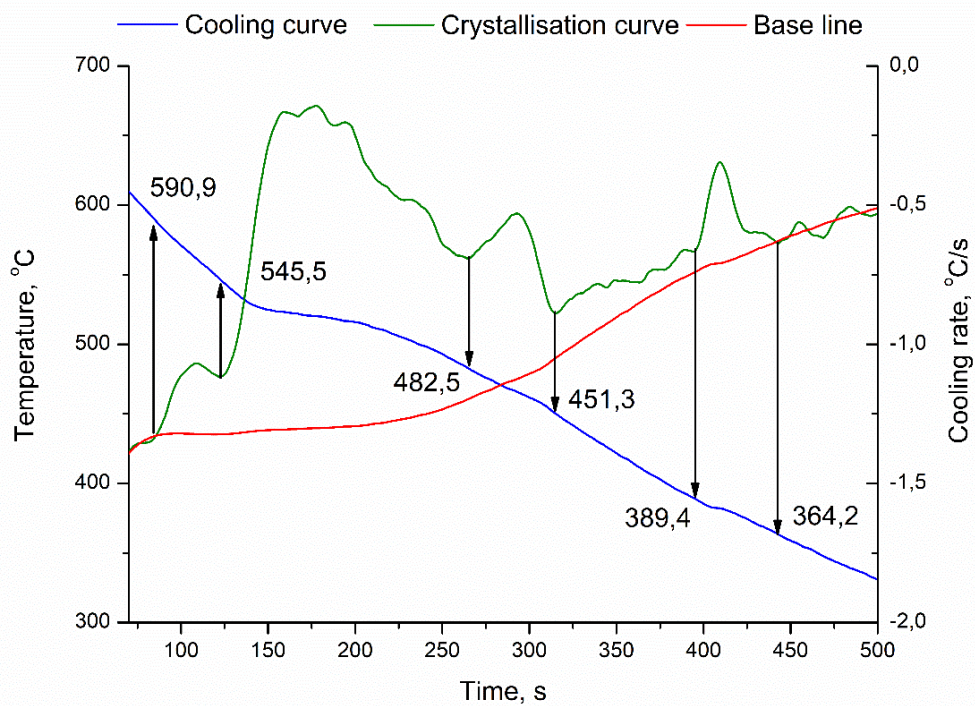
Podsumowując, dodatek La w wyższych temperaturach modyfikacji (700°C i 750°C) znacząco zwiększa stabilność termiczną i poprawia własności mechaniczne stopu AZ91. Wariant modyfikowany w temperaturze 750°C wykazuje najbardziej złożony przebieg krystalizacji, najwyższą stabilność, oraz większą odporność na zmiany temperatury, co wpływa korzystnie na jego wytrzymałość mechaniczną.



Rys. 24 Wyniki DTA próbki AZ91+La/650 modyfikowanej w 650 °C



Rys. 25 Wyniki DTA próbki AZ91+La/700 modyfikowanej w 700 °C



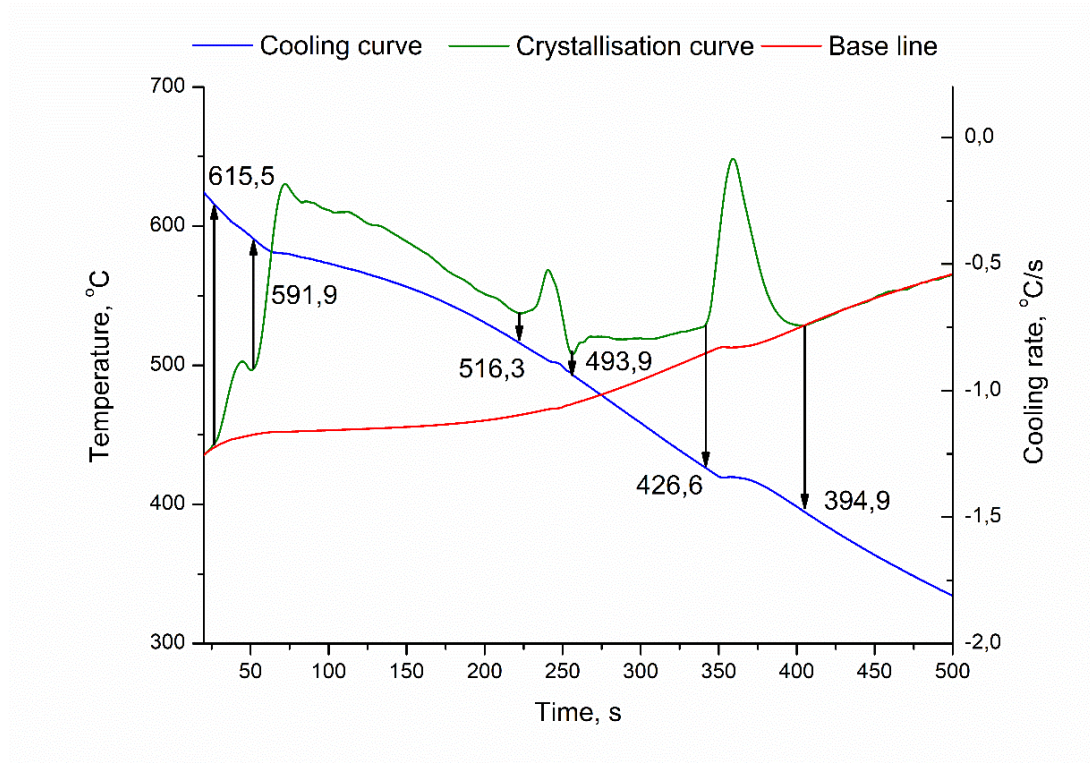
Rys. 26 Wyniki DTA próbki AZ91+La/750 modyfikowanej w 750 °C

W przypadku stopu AZ91 modyfikowanego Nd w temperaturze 650°C (Rys. 27), proces krystalizacji rozpoczyna się przy temperaturze 615,5°C i kończy się w okolicach 394,8°C. Krzywa krystalizacji charakteryzuje się obecnością kilku wyraźnych pików, co sugeruje tworzenie się różnych faz podczas krystalizacji, a także wskazuje na bardziej złożony mechanizm krystalizacji. Tak szeroki zakres temperatury krystalizacji może świadczyć o umiarkowanej stabilności termicznej. Dodatkowo, analiza termiczno-derywacyjna wykazała, że niezależnie od temperatury przetapiania, przebieg krystalizacji pozostaje podobny, z zarodkowaniem fazy Mg₄₁Nd₅ w okolicach temperatury 591°C, co sugeruje stabilność mechanizmu krystalizacji nawet przy zmiennych warunkach.

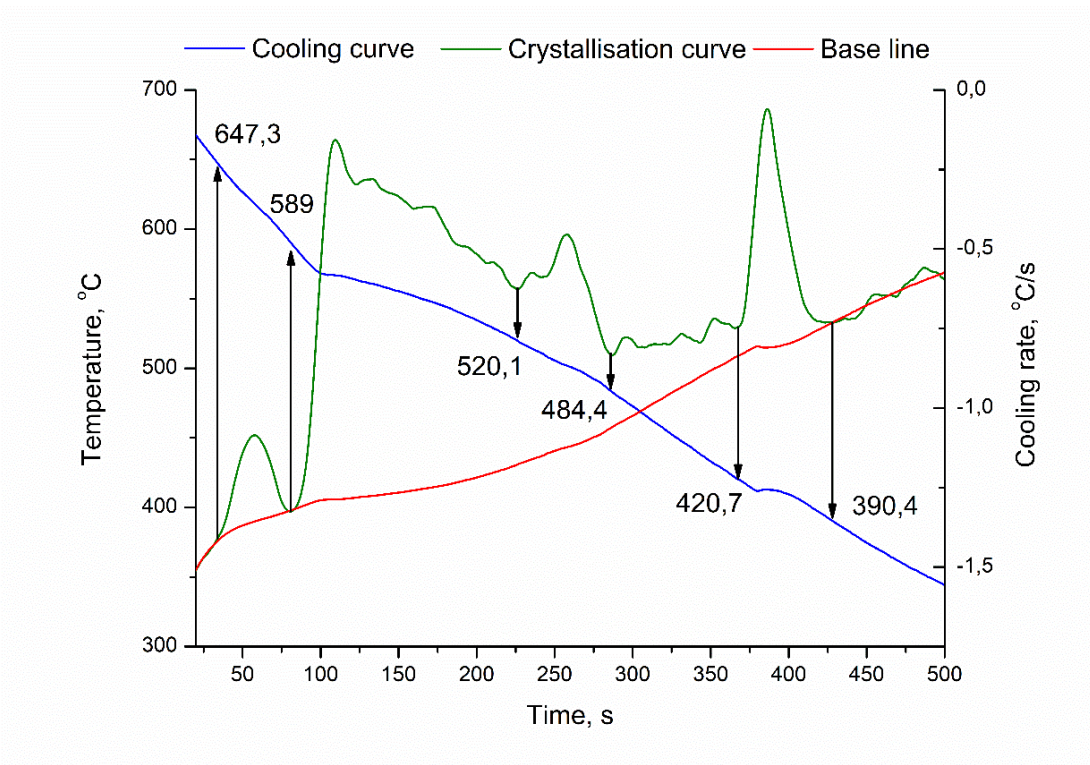
Dla próbki modyfikowanej w temperaturze 700°C (Rys. 28) proces krystalizacji zaczyna się przy wyższej temperaturze, wynoszącej 647,3°C, i kończy się w niższej temperaturze około 390,4°C. Krzywa krystalizacji wykazuje wyraźniejsze piki niż w przypadku próbki 650°C, co sugeruje bardziej dynamiczne tworzenie się struktur fazowych oraz stabilniejszą strukturę przy wyższych temperaturach. Rozszerzony zakres temperatur krystalizacji, obserwowany także przy tej próbce, może pozytywnie wpływać na własności mechaniczne tego stopu, szczególnie przy temperaturze solidus.

W próbce modyfikowanej w temperaturze 750°C (Rys. 29) początek procesu krystalizacji jest jeszcze wyższy, około 696,7°C, natomiast krzywa krystalizacji kończy się przy 374,8°C. W tej próbce krzywa krystalizacji również posiada wyraźne piki, ale charakteryzuje się bardziej stabilnym i regularnym przebiegiem, co może wskazywać na najwyższą stabilność termiczną i mechaniczną wśród analizowanych próbek. Reakcje egzotermiczne kończą się na poziomie solidus, co podkreśla regularność procesu. Krzywa chłodzenia jest tutaj najbardziej łagodna, co sugeruje zwiększoną odporność termiczną oraz lepszą stabilność strukturalną.

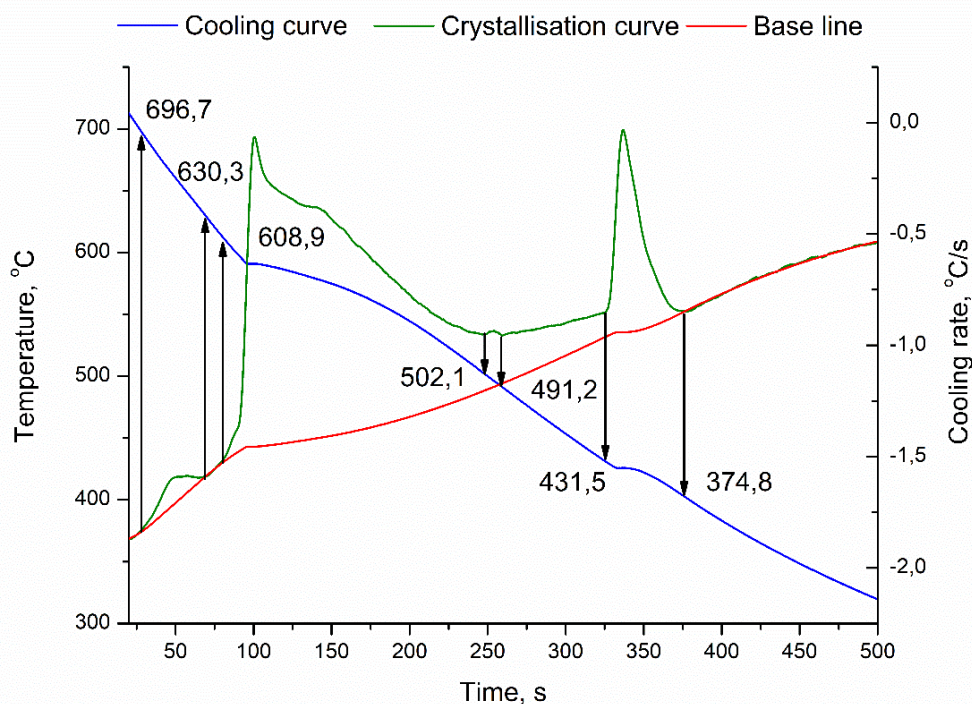
Podsumowując, dodatek Nd w wyższych temperaturach modyfikacji (700°C i 750°C) prowadzi do wzrostu stabilności termicznej i poprawy własności mechanicznych stopu AZ91, co jest szczególnie zauważalne w przypadku próbki modyfikowanej w temperaturze 750°C. Wysoka stabilność termiczna, regularny przebieg krystalizacji oraz obecność fazy Mg₄₁Nd₅ wskazują, że stop ten może wykazywać lepszą odporność na zmiany temperatury, co czyni go bardziej odpowiednim do zastosowań wymagających wysokiej wytrzymałości mechanicznej.



Rys. 27 Wyniki DTA próbki AZ91+Nd/650 modyfikowanej w 650 °C



Rys. 28 Wyniki DTA próbki AZ91+Nd/700 modyfikowanej w 700 °C



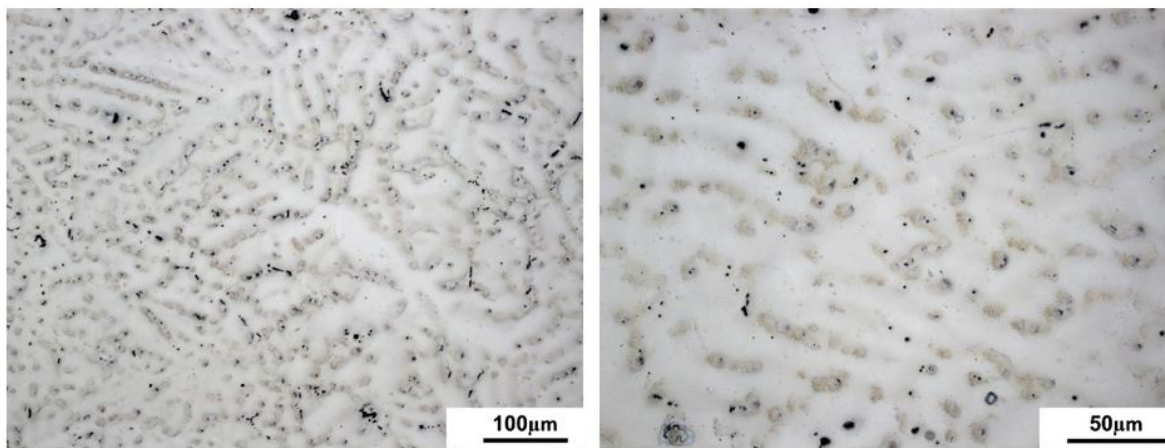
Rys. 29 Wyniki DTA próbki AZ91+Nd/750 modyfikowanej w 750 °C

6.2. Wyniki badań metalograficznych

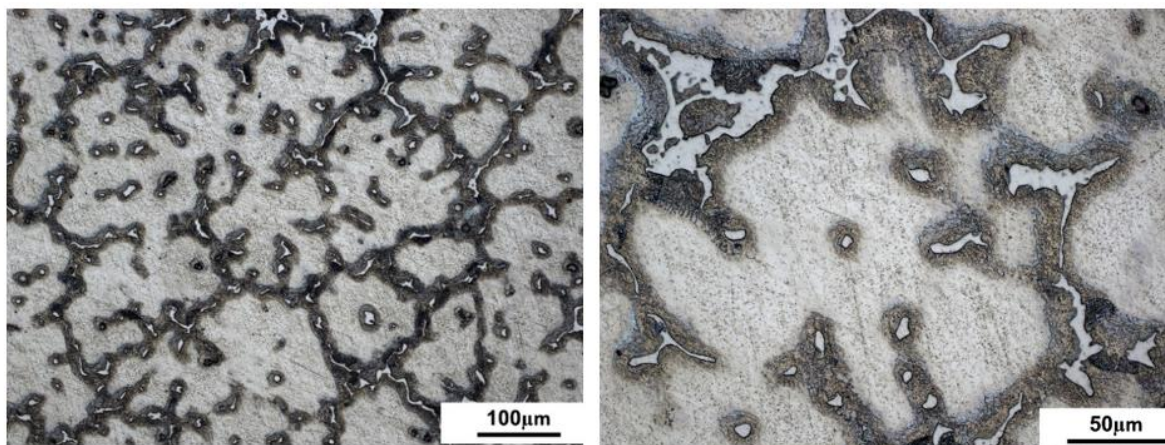
Mikrostruktura stopów AZ31 i AZ91 (Rys. 30) wykazuje wyraźne różnice wynikające z ich składu chemicznego oraz ilości dodatków stopowych. W przypadku AZ31, na obrazie przy powiększeniu 200x, widoczna jest jednolita, drobna mikrostruktura z obecnością licznych, drobnych cząstek, prawdopodobnie związanych z występowaniem fazy $Mg_{17}Al_{12}$ oraz faz wtórnych. Na zdjęciu przy powiększeniu 500x, widoczne są w stopie AZ31 drobne nieregularne obszary w osnowie, a także rozproszone, ciemne wydzielania, które odpowiadają wydzieleniom nowych faz, prawdopodobnie typu Mg-Al-Mn. Z kolei w próbce AZ91, widocznej przy powiększeniu 200x mikrostruktura charakteryzuje się dużymi, ciemnymi obszarami eutektycznymi fazy $Mg_{17}Al_{12}$ wokół jaśniejszych faz osnowy magnezu. Na zdjęciu przy powiększeniu 500x widoczne są złożone, wyraźne wydzielania o wysokim kontraście, co wskazuje na dużą ilość faz wtórnych bogatych w aluminium.

Mikrostruktura stopu AZ31 z dodatkiem neodymu modyfikowanych w temperaturach 650°C, 700°C i 750°C wykazuje charakterystyczne zmiany związane z procesem modyfikacji. Na Rys. 31a przedstawiono próbkę AZ31+Nd/650, gdzie widoczna jest mikrostruktura z równomiernie rozmieszczonymi ciemnymi obszarami, które mogą wskazywać na wydzielanie

a)



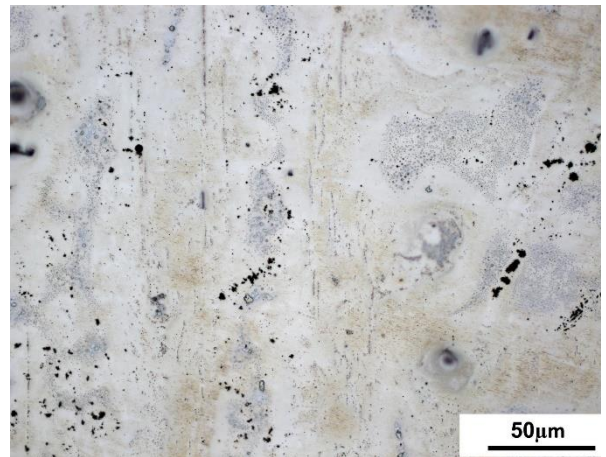
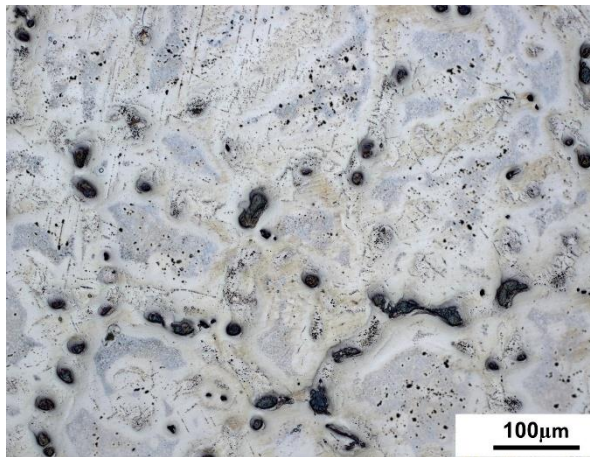
b)



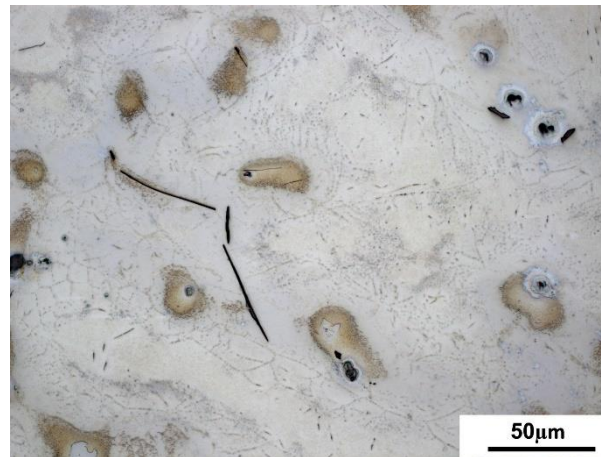
Rys. 30 Mikrostruktura stopu a) AZ31 oraz b) AZ91, LM

faz wtórnych bogatych w Nd. Przy powiększeniu 500x, zauważalne są drobne ciemne wydzielania, które związane są z obecnością faz utworzonych na skutek wzbogacenia osnowy w neodym i jego wydzielenia. Dla próbki AZ31+Nd/700 (rys. 31b), mikrostruktura staje się bardziej złożona, z ciemnymi wydzielaniami skumulowanymi w klastrach, co może być efektem wyższej temperatury modyfikacji skutkującej większym wzbogaceniem stopu w neodym. W mikrostrukturze zaobserwowano wydłużone obszary prawdopodobnie bogate w Nd, które układają się w nieregularne formy, sugerujące wzrost faz wtórnych w wyższej temperaturze. Na r.ys.31c (AZ31+Nd/750) uwidoczniono dalszą ewolucję mikrostruktury, z nieregularnymi ciemnymi wydzielaniami, które mogą świadczyć o intensywnej reakcji między stopem magnezu a tlenkiem neodymu oraz wydzielania w kształcie punktowych i wydłużonych pasm tworzących rozgałęzione wydzielania przypominające rybnie szkielety, które potwierdzają wzrost udziału faz wtórnych zawierających neodym, jako efekt modyfikacji w temperaturze 750C.

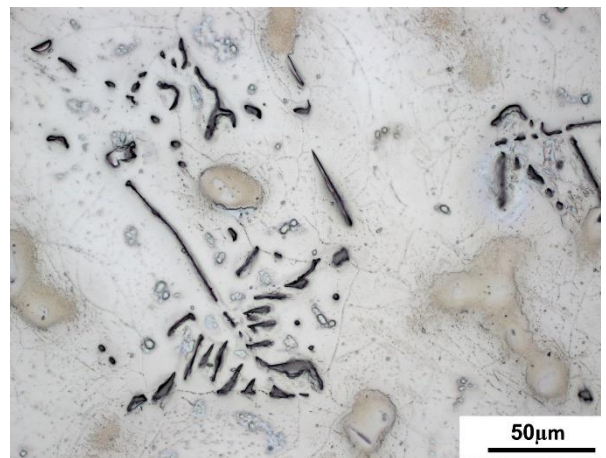
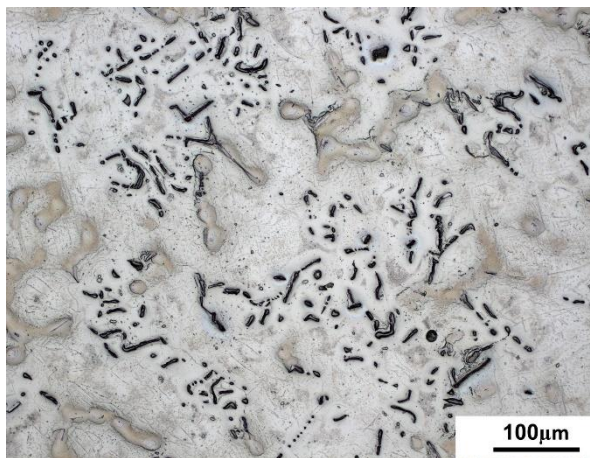
a)



b)



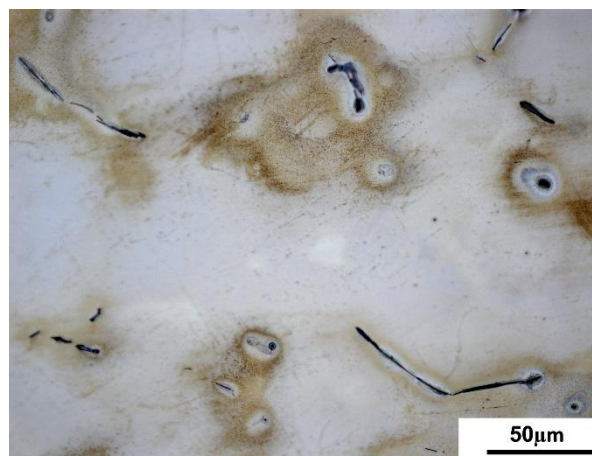
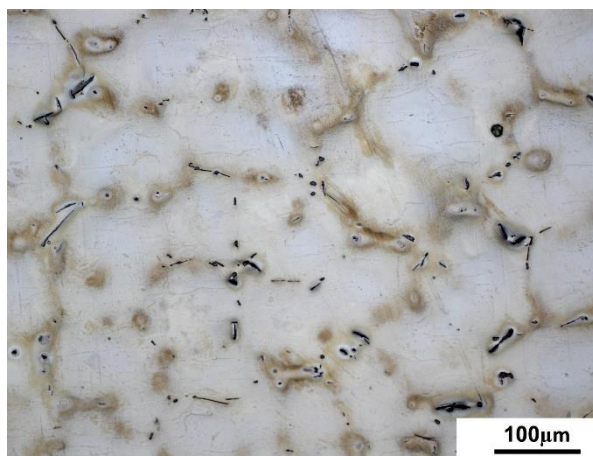
c)



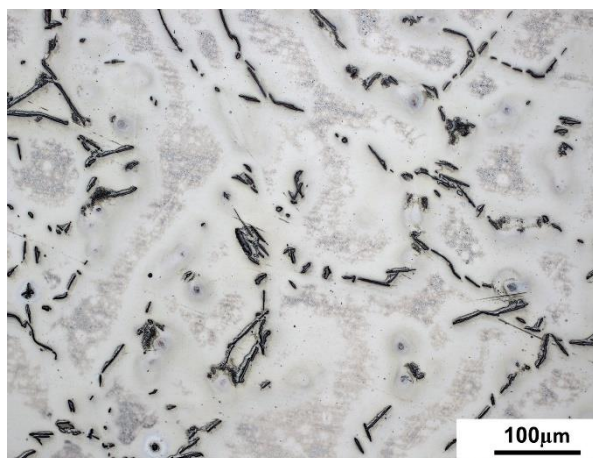
Rys. 31 Mikrostruktura stopu: a) AZ31+Nd/650, b) AZ31+Nd/700 i c) AZ31+Nd/750, LM

W mikrostrukturze stopu AZ31+La/650 (rys. 32a), widoczne są niewielkie obszary o ciemnej barwie, które mogą wskazywać na niską ilość wydzielonych faz bogatych w lantan. Na zdjęciu przy powiększeniu 500x, można zaobserwować wydzielania w postaci drobnych, nieregularnych cząstek oraz podłużnych ciemnych wydzielen rozłokowanych w osnowie, co sugeruje ograniczony wpływ lantanu na mikrostrukturę w tej temperaturze. W przypadku stopu AZ31+La/700 (rys. 32b), w mikrostruktura występuje większa ilość wydłużonych wydzielen o ciemnej barwie, prawdopodobnie faz z lantanem. Wydzielenia te są złożone, tworząc długie, nieregularne wydzielania w osnowie magnezowej, co sugeruje zwiększoną aktywność dyfuzyjną lantanu w wyższej temperaturze. Stop AZ31+La/750 (rys.32c), charakteryzuje się wyraźnym wzrostem występowania ciemnych wydłużonych wydzielen w formie igieł, rozłożonych równomiernie w osnowie, co wskazuje na intensywne wydzielanie faz bogatych w lantan w najwyższej temperaturze modyfikacji.

a)



b)



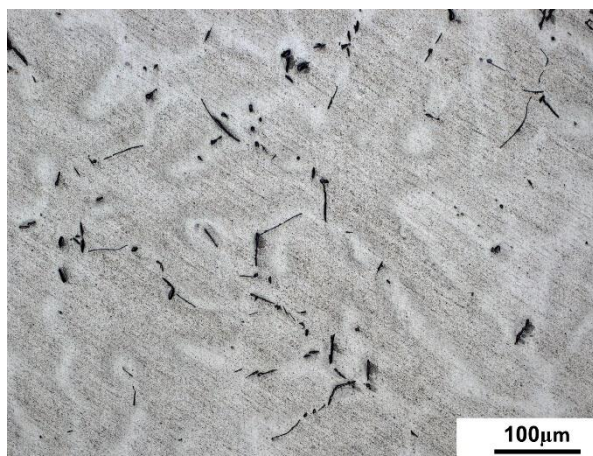
c)



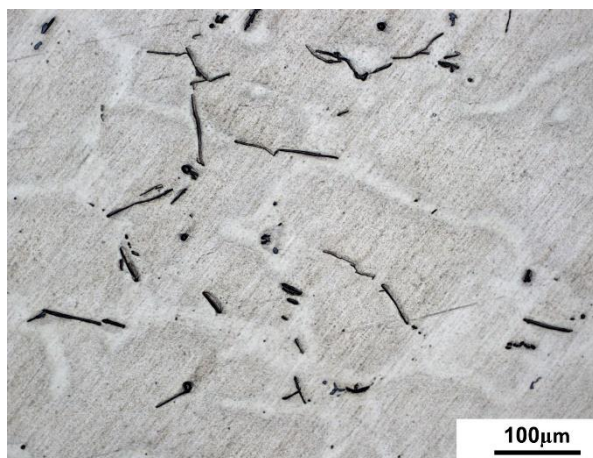
Rys. 32 Mikrostruktura stopu: a) AZ31+La/650, b) AZ31+La/700 i c) AZ31+La/750, LM

Mikrostruktura stopu AZ31 z dodatkiem ceru (rys. 33) modyfikowanych w temperaturach 650°C, 700°C i 750°C wykazuje zmiany wynikające z wpływu rosnącej temperatury na dystrybucję faz wtórnych bogatych w cer. W przypadku stopu AZ31+Ce/650, , widoczne są ciemne, nieregularne wydzielania w osnowie magnezowej, które mogą być wynikiem słabego wzbogacenia osnowy cerem w najniższej temperaturze. Stop AZ31+Ce/700, charakteryzuje się bardziej rozwiniętą mikrostrukturą z wyraźniejszymi, wydłużonymi wydzieleniami, które sugerują intensyfikację procesu wydzieleniowego po modyfikacji w wyższej temperaturze. Zaobserwowano bardziej rozbudowane kształt wydzieleni, które zaczynają tworzyć siatkową mikrostrukturę. Stop AZ31+Ce/750, wykazuje największą ilość wydzielonych faz bogatych w cer, co jest widoczne w postaci dużych, rozciągniętych i nieregularnych wydzieleni o ciemnej barwie.

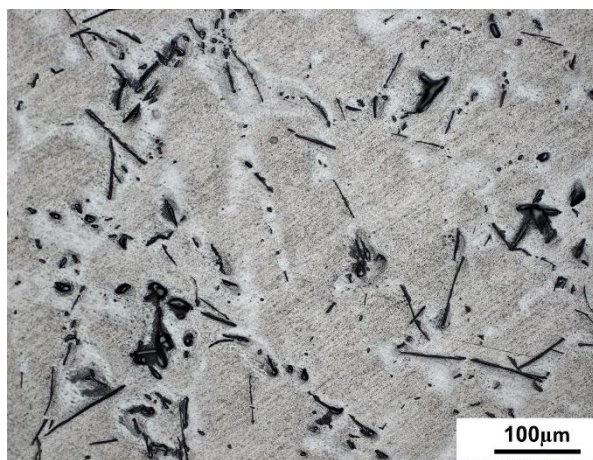
a)



b)



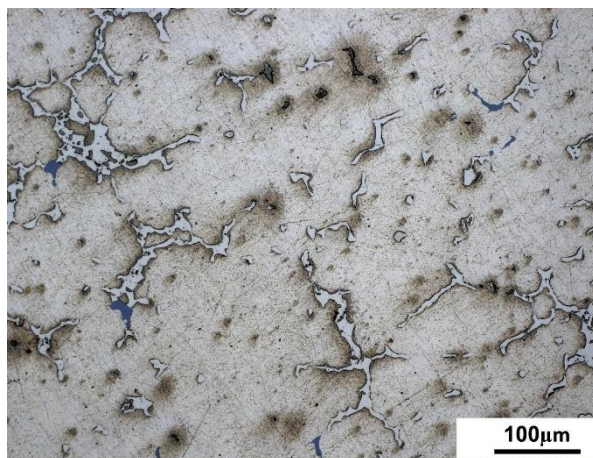
c)



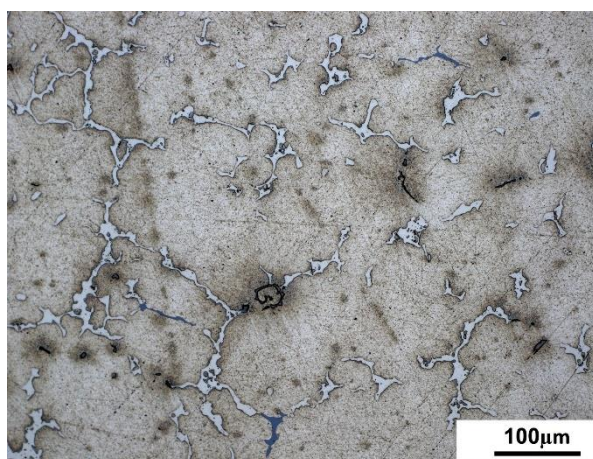
Rys. 33 Mikrostruktura stopu: a) AZ31+Ce/650, b) AZ31+Ce/700 i c) AZ31+Ce/750, LM

Mikrostruktura próbek stopu AZ91 z dodatkiem neodymu (rys. 34) modyfikowanych w temperaturach 650°C, 700°C i 750°C wykazuje różnice wynikające ze wzrostu temperatury modyfikacji. W stopie AZ91+Nd/650 i widoczna jest eutektyka $Mg_{17}Al_{12}$, z granatowymi fazami, które mogą wskazywać na wydzielanie faz bogatych w Nd. W przypadku AZ91+Nd/700 zaobserwowano liczne fazy wtórne typu $Mg_{17}Al_{12}$ wyraźnie skoncentrowane w pobliżu granic ziarn. Próbką AZ91+Nd/750 (rys. 34c), charakteryzuje wysoką ilością wydzielen z bardzo wyraźnymi, grubymi czarnymi wydzieleniami igłowymi oraz bardzo drobnymi wydzieleniami, co sugeruje, że intensyfikację procesów wydzieleniowych w najwyższej temperaturze.

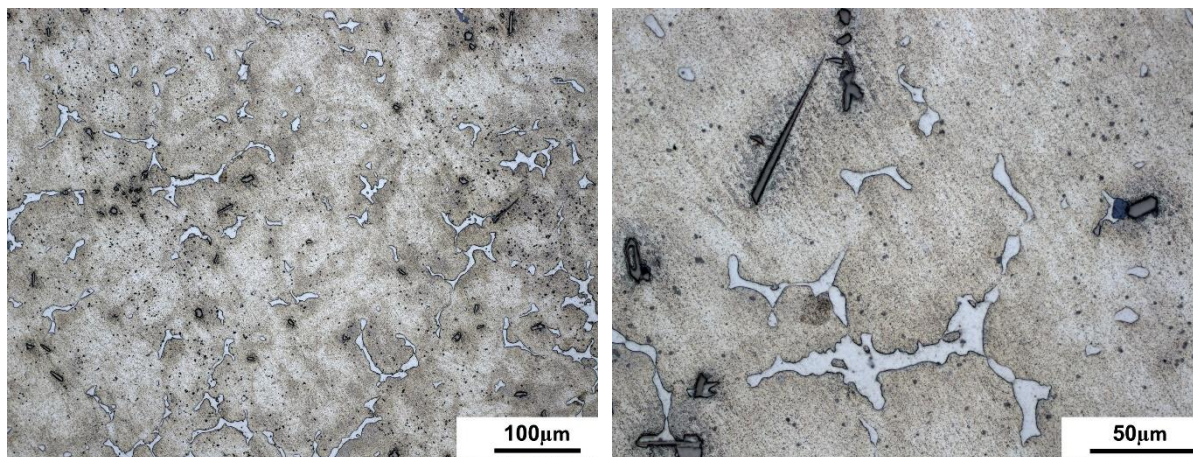
a)



b)



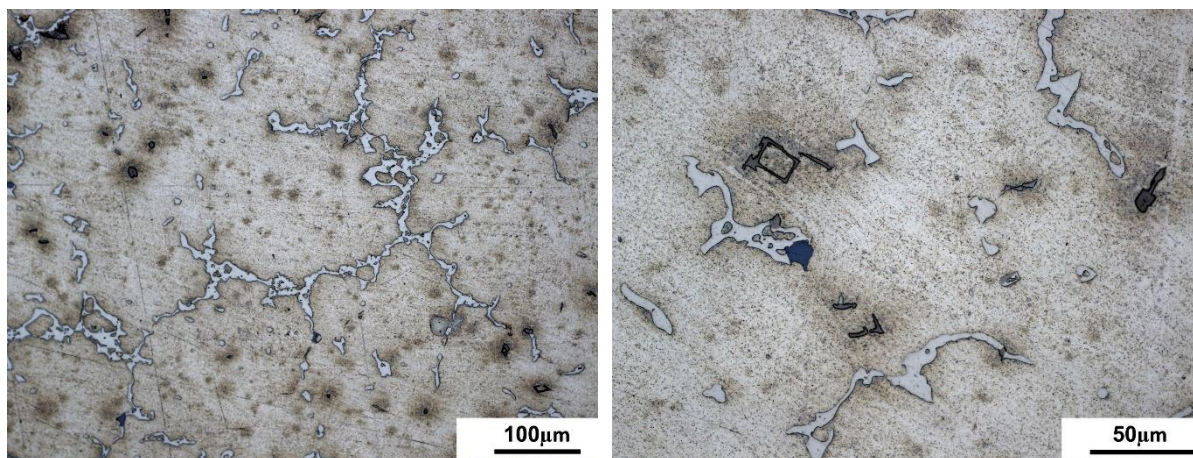
c)



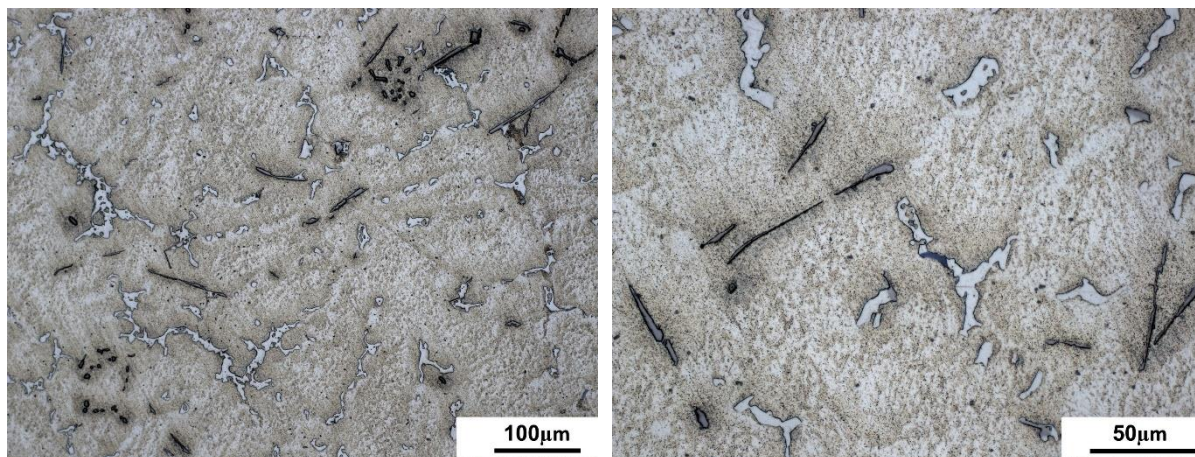
Rys. 34 Mikrostruktura stopu: a) AZ91+Nd/650, b) AZ91+Nd/700 i c) AZ91+Nd/750, LM

Mikrostruktura próbek stopu AZ91 z dodatkiem lantanu modyfikowanych w temperaturach 650°C, 700°C i 750°C przedstawiono na rysunku 35. W stopie AZ91+La/650, widoczna jest nieciągła siatka wydzielen eutektycznych $Mg_{17}Al_{12}$. Dla próbki AZ91+La/700, mikrostruktura staje się bardziej złożona, a ciemne wydzielania wydłużają się i tworzą bardziej wyraźne rozgałęzienia, sugerując intensywniejszą krystalizację faz wtórnych w wyniku większej dyfuzji lantanu w wyższej temperaturze modyfikacji. W próbce AZ91+La/750 widoczna jest dalsza intensyfikacja krystalizacji wydzielen, z grubszymi i bardziej rozbudowanymi ciemnymi fazami, które wykazują silny proces wydzielania się faz wtórnych w osnowie. Zauważalne są gęsto rozmieszczone wydłużone wydzielania, co sugeruje, że wyższa temperatura modyfikacji zwiększa efekt krystalizacji faz z lantanem.

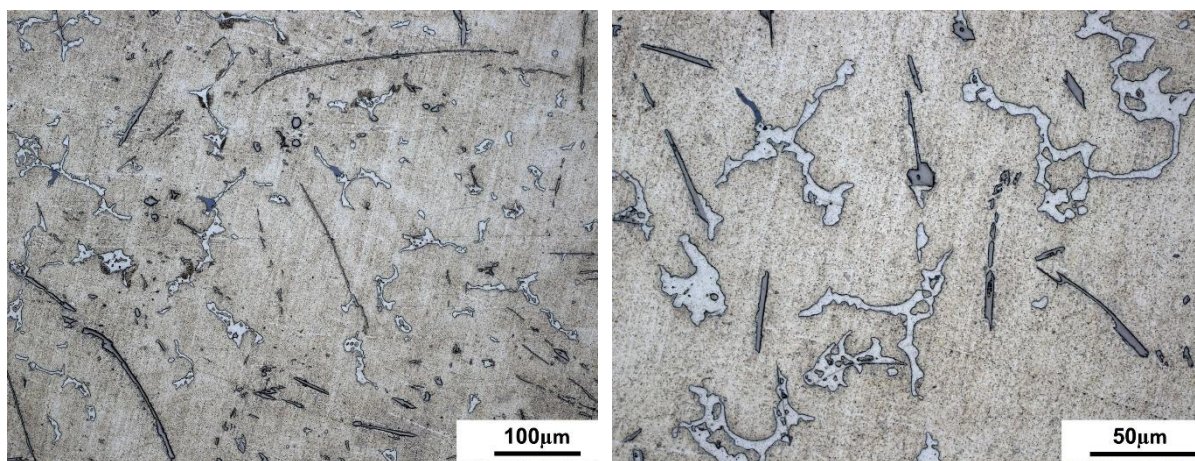
a)



b)



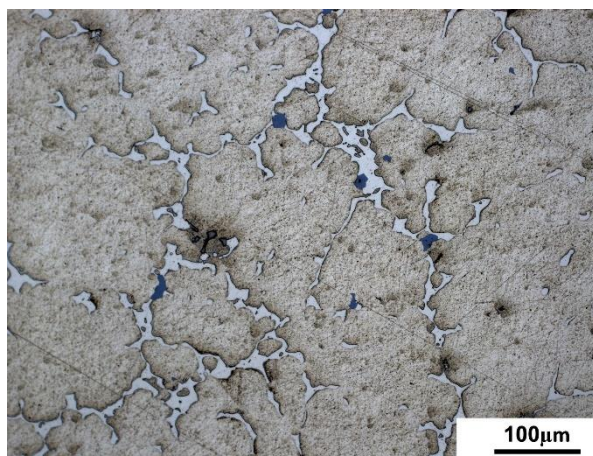
c)



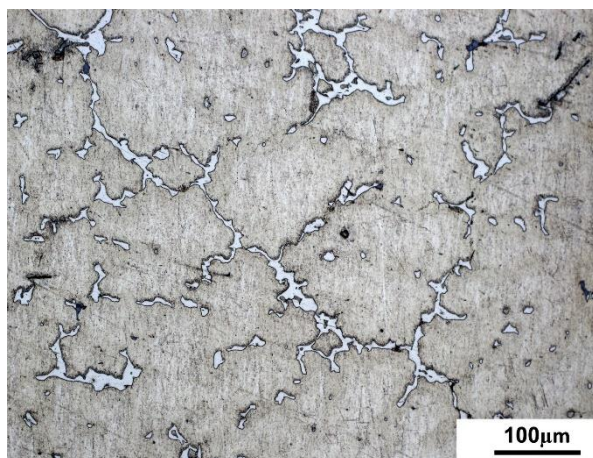
Rys. 35 Mikrostruktura stopu: a) AZ91+La/650, b) AZ91+La/700 i c) AZ91+La/750, LM

W przypadku stopu AZ91+Ce/650 (rys. 36a) widoczna jest siatka eutektyki $Mg_{17}Al_{12}$ wraz z ciemniejszymi wydzieleniami, wskazując na umiarkowany proces wydzielenia faz bogatych w cer charakteryzujących się nieregularnymi kształtami, co świadczy o niewielkim wpływie temperatury na rozwój faz wtórnych. Dla stopu AZ91+Ce/700 mikrostruktura staje się bardziej złożona – zaobserwowano wydłużone, szare igłowe wydzielania bogate w cer oraz nieregularne wydzielania o barwie granatowej – prawdopodobnie faz zawierających mangan, wskazując na intensywniejszy proces powstawania wydzieleni. Stop AZ91+Ce/750 wykazuje jeszcze bardziej rozwinięte wydzielania; grube, ciemne fazy o nieregularnych kształtach, wskazując na silny proces wydzieleniowy faz z ceru w tej temperaturze.

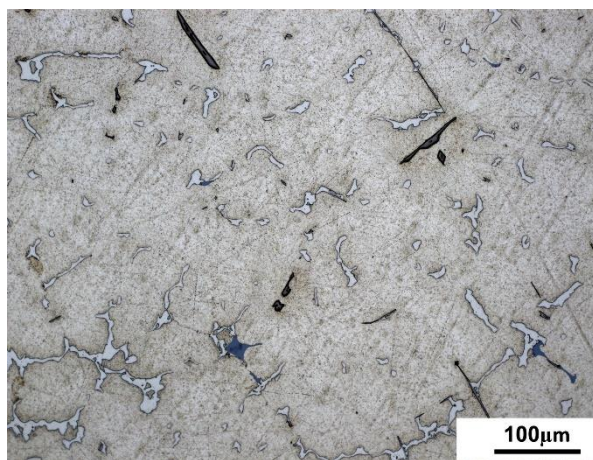
a)



b)



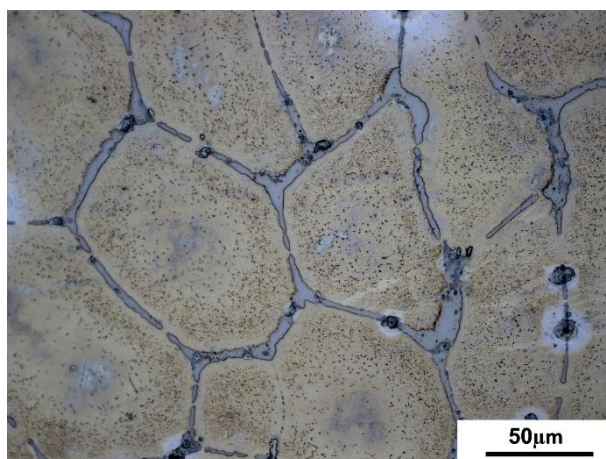
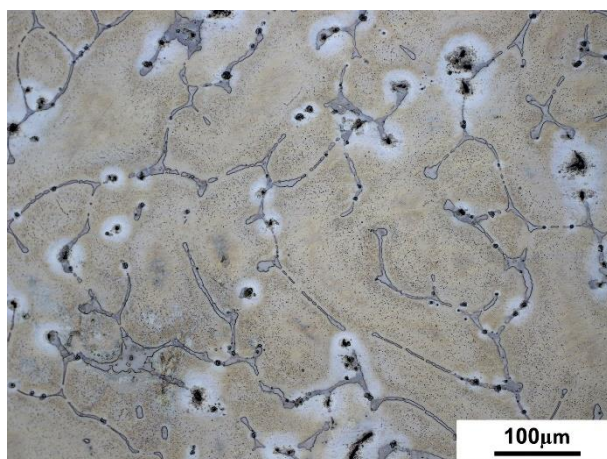
c)



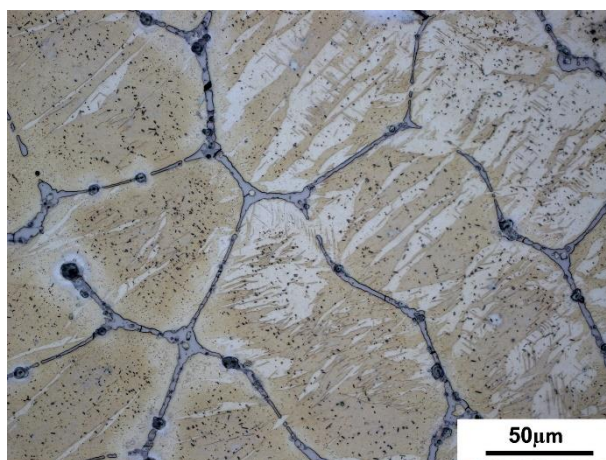
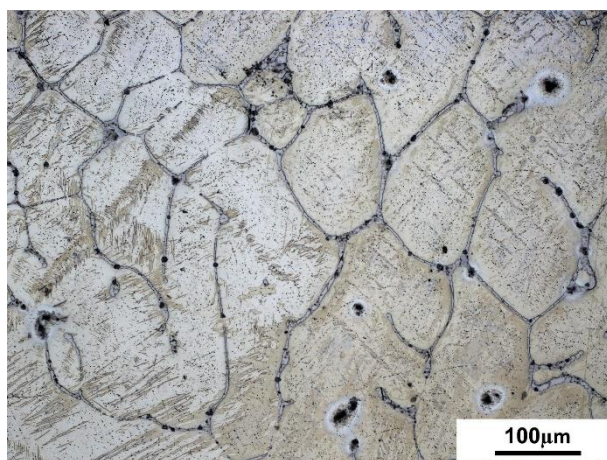
Rys. 36 Mikrostruktura stopu: a) AZ91+Ce/650, b) AZ91+Ce/700 i c) AZ91+Ce/750, LM

Mikrostruktura magnezu modyfikowanego tlenkiem ceru w temperaturach 700°C i 750°C (rys. 37) wykazuje wyraźne zmiany w mikrostrukturze ziaren i rozmieszczeniu wydzieleni faz wtórnych. W próbce poddanej modyfikacji w temperaturze 700°C (rys. 37a) widoczna jest mikrostruktura z wyraźnymi granicami ziaren, które są otoczone ciemniejszymi wydzieleniami, prawdopodobnie fazami zawierającymi cer, tworząc regularną, siatkowatą mikrostrukturę, co może świadczyć o równomiernym wydzieleniu faz z cerem na granicach ziarn. W próbce modyfikowanej w temperaturze 750°C (rys. 37b) intensyfikację procesów wydzieleniowych. Stwierdzono bardziej rozwiniętą siatkową mikrostrukturę z regularnymi wydzieleniami faz wtórnych, które są równomiernie rozłożone wzdłuż granic ziarn. Wzrost temperatury do 750°C sprzyja większej stabilności wydzieleni oraz wzmacnia obecność faz z cerem na granicach ziaren.

a)



b)



Rys. 37 Mikrostruktura magnezu modyfikowanego tlenkiem ceru w temperaturze: a) 700 i b) 750°C, LM

Przeprowadzone analizy wykazały, że mikrostruktura stopów AZ31 i AZ91 różni się w zależności od składu chemicznego oraz dodatków stopowych. Warianty modyfikowane neodymem, lantanem i cerem charakteryzują się zmiany w rozkładzie i morfologii faz wtórnych wraz ze wzrostem temperatury modyfikacji. W stopach AZ31 modyfikowanych neodymem, wzrost temperatury modyfikacji prowadzi do bardziej wyraźnych i złożonych wydzieleni, które koncentrują się w osnowie, a ich mikrostruktura ewoluuje w kierunku rozbudowanych form o wyraźnych granicach. Podobnie w przypadku modyfikacji lantanem, obserwuje się wydłużone i nieregularne wydzielania, które przy wyższej temperaturze wykazują bardziej złożone i rozgałęzioną morfologię, wskazując na intensywniejszy proces zarodkowania faz bogatych w lantan. Dla stopów modyfikowanych cerem charakterystyczna jest obecność dużych, nieregularnych wydzieleni, których intensywność wzrasta wraz z temperaturą, co sugeruje większą ilość faz bogatych w cer.

Stop AZ91 z dodatkiem neodymu oraz lantanu wykazuje podobne tendencje w formowaniu faz wtórnych, gdzie wzrost temperatury skutkuje bardziej skoncentrowaną i ilością wydzieleni. W przypadku ceru, mikrostruktura wykazuje, największą ilość powstających wydzieleni szczególnie w najwyższej temperaturze 750°C, co wpływa na równomierne rozmieszczenie faz wtórnych na granicach ziaren.

Na podstawie badań mikrostruktury w skaningowym mikroskopie elektronowym stopów AZ31 (rys. 38) i AZ91 (rys. 45) stwierdzono, że charakteryzują się występowaniem typowej osnowy α -Mg oraz nieciągłej fazy międzymetalicznej $Mg_{17}Al_{12}$, a także nieregularnych faz typu Mg-Al-Zn, Mg-Al-Mn, Mg-Al-Zn-Mn, Al-Mn-Fe bogatych w Mn, Al, Zn, Fe (rys. 55, 62). Badania mikrostrukturalne stopów magnezu AZ31 i AZ91, modyfikowanych tlenkami metali ziem rzadkich, takich jak cer, lantan i neodym, wykazują wyraźny ich wpływ na zmianę struktury. Różnice w mikrostrukturze oraz rozmieszczeniu poszczególnych wydzieleni zależą od rodzaju zastosowanego pierwiastka oraz temperatury przetapiania - w wyniku zastosowania wyższej temperatury intensyfikują się procesy wydzieleniowe. Na podstawie obserwacji zglądów metalograficznych w SEM, potwierdzonych w mikroanalizie EDS, stwierdzono, że wprowadzenie ceru, lantanu i neodymu prowadzi do powstawania wydzieleni wzdłuż granic ziaren, których ilość i gęstość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury przetapiania, osiągając maksimum przy 750°C. W szczególności cer i lantan tworzą strukturę siatkowatą na granicach ziaren (rys. 39, 43, 49, 51), co jest charakterystyczne również dla czystego magnezu z dodatkami tych pierwiastków (rys. 53, 54). Również w

przypadku stopu AZ91 z neodymem (rys. 47) zauważyć można wydzielenia lokalizujące się w pobliżu granic ziarn, ale o mniejszej intensywności.

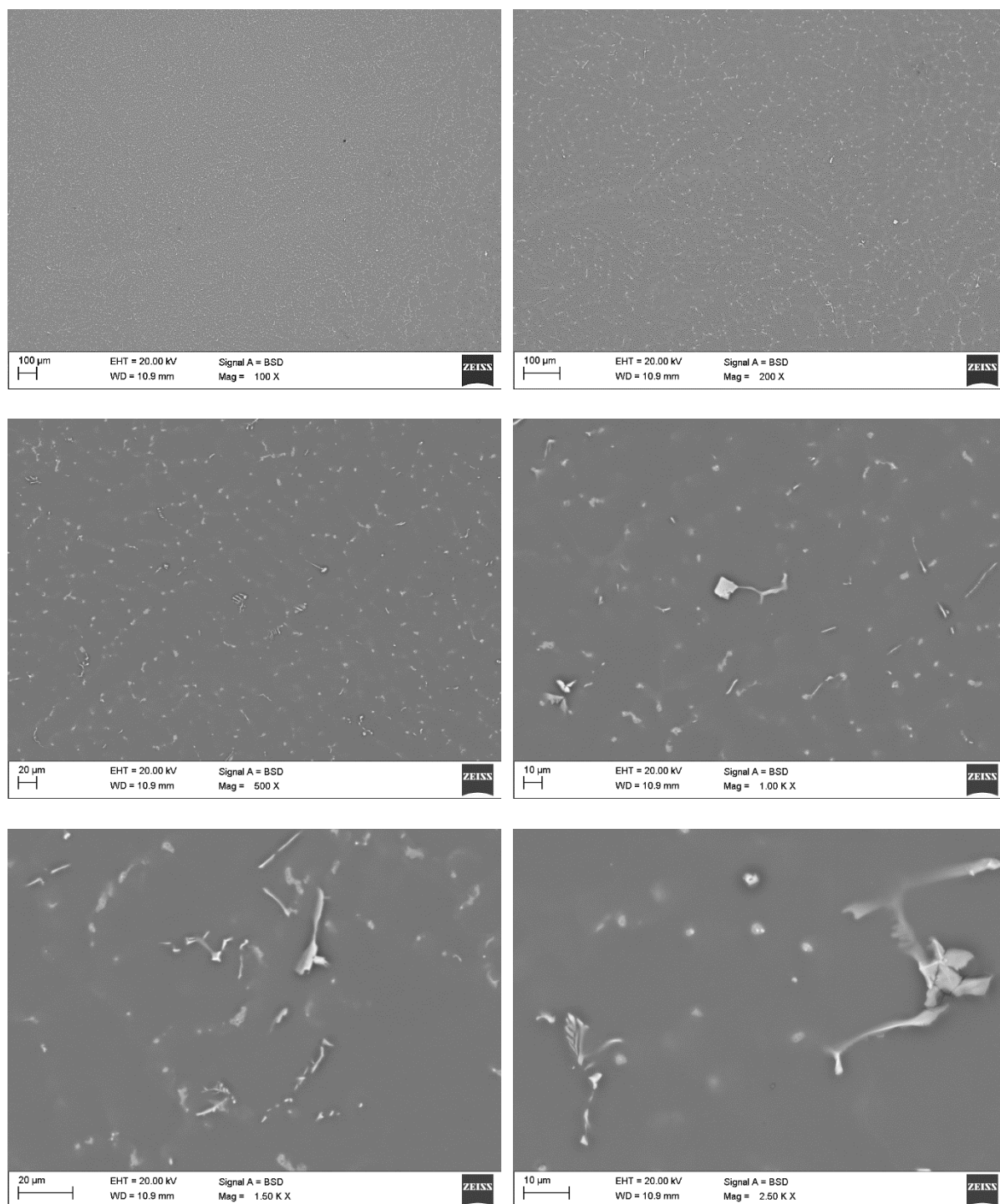
Struktura stopu AZ31 z neodymem charakteryzuje się występowaniem w osnowie magnezowej wydzielen bogatych w neodym, aluminium, magnez (typu Al-Nd oraz NdMg) o igiełkowej morfologii zlokalizowanych w skupiskach w pobliżu granic ziarn i w osnowie, a także faz typu Mg-Al-Zn (rys. 39, 40, 56, 57). W przypadku stopu AZ91 zaobserwowano podobnie jak w AZ31, wydzielenia bogate w neodym i aluminium o regularnym wielościennym kształcie o wielkości 10-30 μm , a także zawierające mangan typu Mn-Al-Nd, Mg-Al-Zn oraz nieporządne fazy zawierające nikiel, które znacznie zmniejszają odporność na korozję tych stopów (rys. 47, 48, 63, 64).

Dodatek lantanu w stopach AZ31 i AZ91 powoduje formowanie się faz bogatych La o igiełkowej morfologii o długości dochodzącej do 100 mikrometrów i szerokości kilkuset nanometrów (dla AZ31), a w przypadku AZ91 wyraźnie mniejszych igiełkowatych faz, a także faz o nieregularnym kształcie (rys. 41, 42, 49, 50, 65, 66). Zaobserwowano również występowanie faz zawierających aluminium, mangan, cynk, typu Mg-Al-Zn, Al-Mn (rys. 58, 59). W przypadku stopu AZ91+La zaobserwowano także występowanie szkodliwej fazy zawierającej nikiel, która obniża odporność korozyjną stopu (rys. 50).

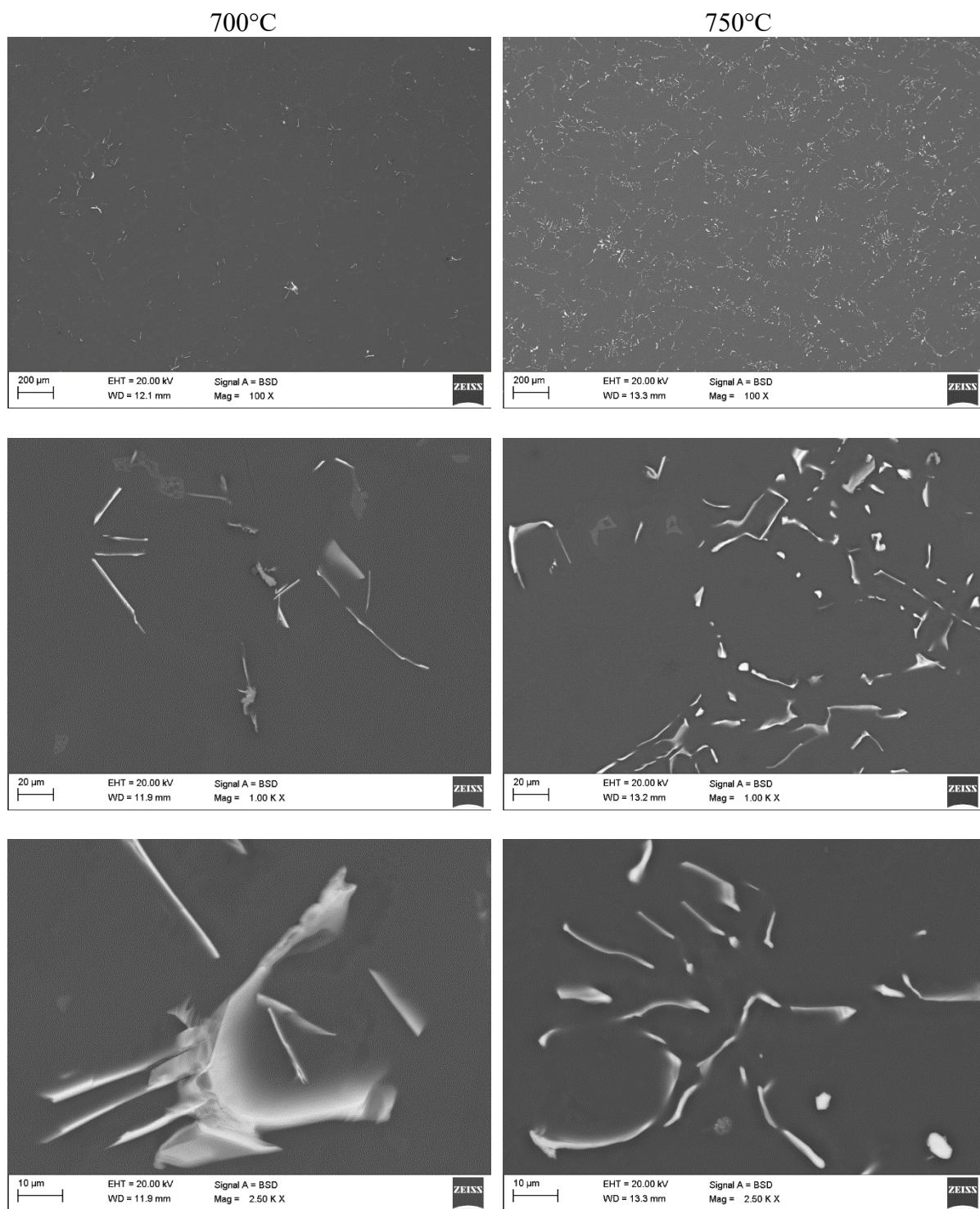
Efekt modyfikacji cerem stopów AZ31 i AZ91 związany jest z formowaniem się licznych faz o zróżnicowanej morfologii (rys. 43, 51). W strukturze stopów z cerem zaobserwowano występowanie faz o igiełkowej i wielościennej morfologii składających się z Al, Ce, Mn, Ni (rys. 44, 61, 67), a także typu Mg-Al-Zn, Al-Ce-Mn (rys. 53, 68). Fazy te są wyraźnie widoczne i równomiernie rozmieszczone w całej objętości stopów. Jednocześnie zaobserwowano, że wyższa temperatura procesu modyfikacji (750°C) intensyfikuje dyfuzję metali ziem rzadkich do struktury stopów, co prowadzi do tworzenia faz wzbogaconych w Ce. Nie zaobserwowano pojawiania się faz typu Mg-Ce, ze względu na to, że podczas krzepnięcia atomy Ce preferencyjnie reagują z Al, tworząc związki typu Al-Ce, co spowodowane jest to różnicą w elektroujemności między dwoma pierwiastkami. Należy zauważyć, że im większa różnica między dwoma pierwiastkami, tym silniejsza siła wiązania między nimi i łatwiejsze tworzenie się międzymetalicznego fazy. W przypadku ceru w stopach magnezu różnica w elektroujemności między Ce i Al jest większa niż między Ce i Mg.

Podsumowując, modyfikacja stopów AZ31 i AZ91 za pomocą ceru, lantanu i neodymu znacząco wpływa na ich mikrostrukturę oraz może przyczyniać się do poprawy własności mechanicznych, takich jak wytrzymałość, odporność na pełzanie i odporność korozyjna. Wyższe temperatury modyfikacji sprzyjają bardziej równomiernemu rozmieszczeniu tych

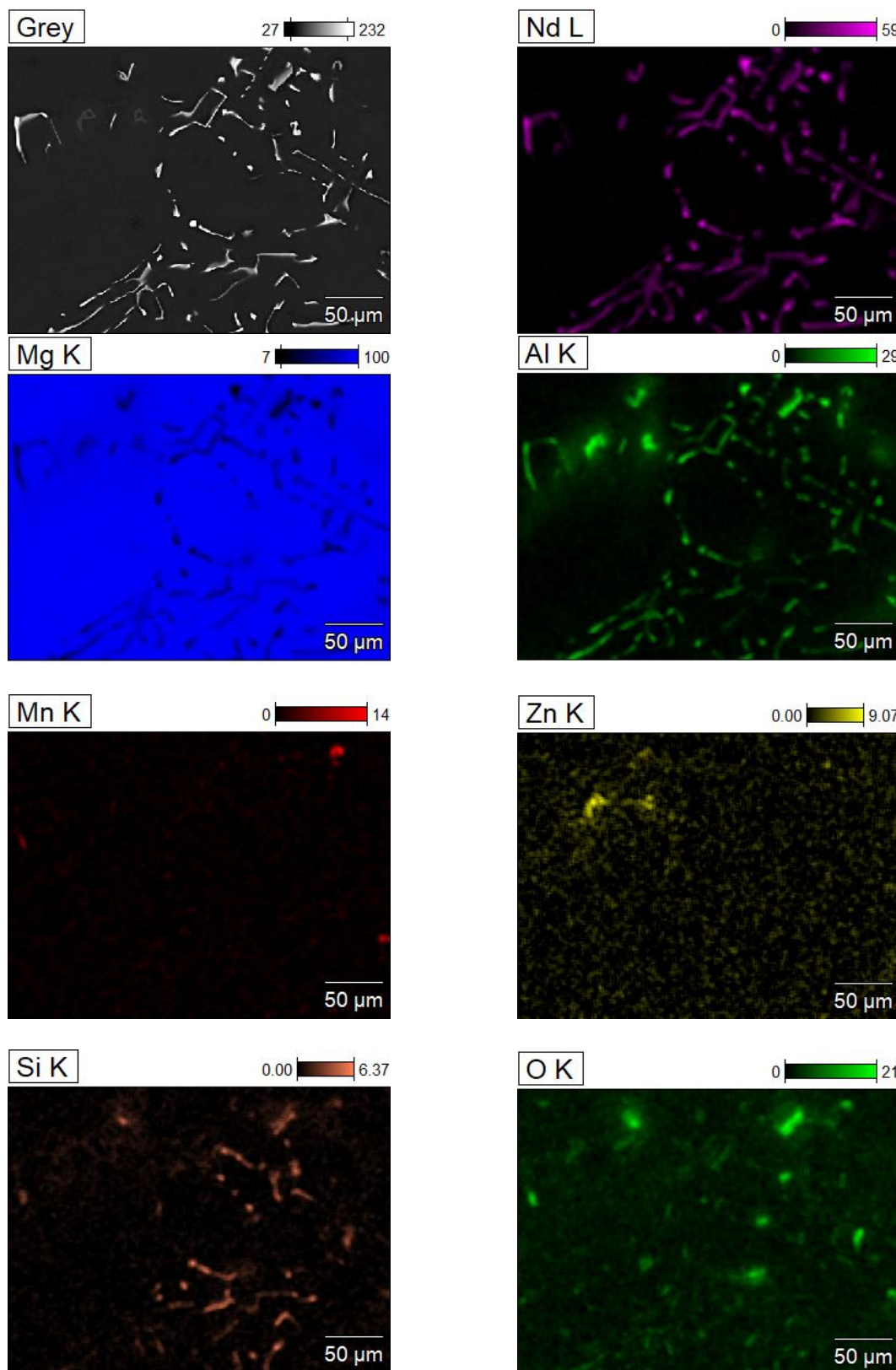
pierwiastków, co dodatkowo wzmacnia strukturę poprzez formowanie faz wzbogaconych w Ce, La i Nd, które usytuowane są głównie w pobliżu i na granicach ziaren. Fazy wzbogacone w pierwiastki ziem rzadkich sprzyjają zwiększeniu odporności na korozję stopów magnezowych, jako że obecność ceru i lantanu ogranicza procesy utleniania. Dodatkowo, wydzielenia te mogą wpływać na procesy dyfuzji w obszarach granic ziarn, co istotnie wpływa na własności, przyczyniając się do zwiększenia plastyczności materiału.



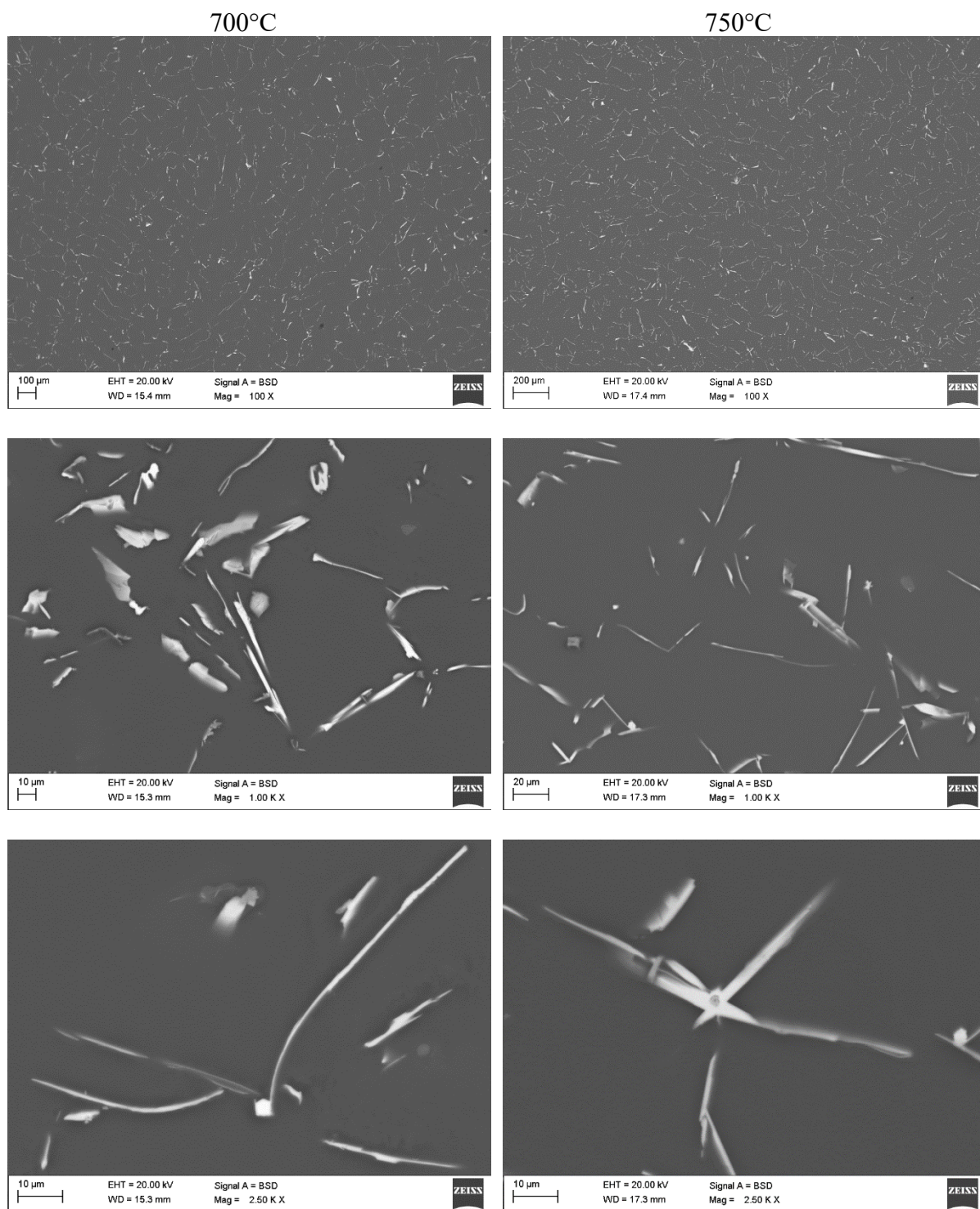
Rys. 38 Mikrostruktura stopu AZ31, SEM



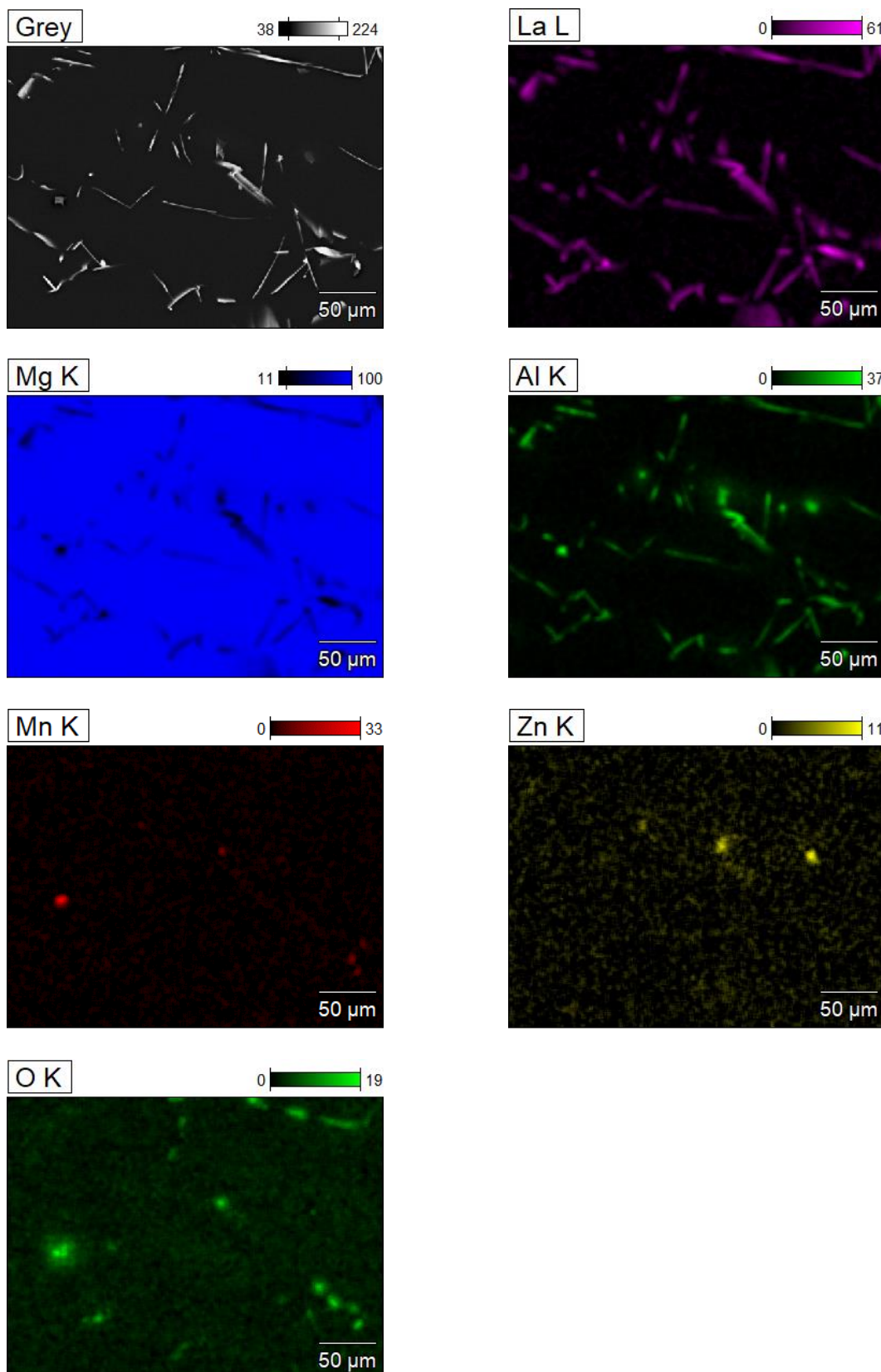
Rys. 39 Mikrostruktura próbek AZ31+Nd/700 i AZ31+Nd/750, SEM



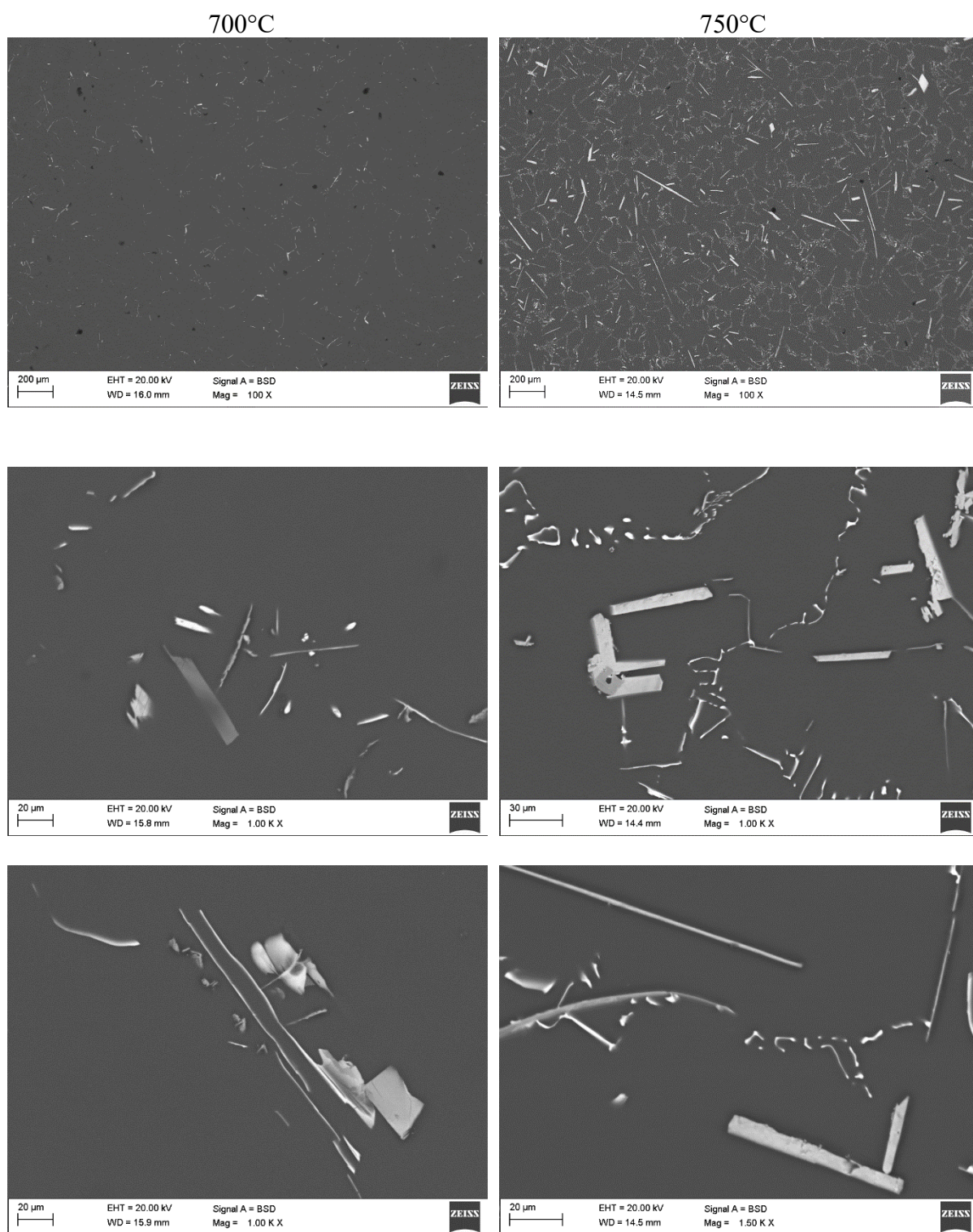
Rys. 40 Mikrostruktura próbki AZ31+Nd/750– mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS



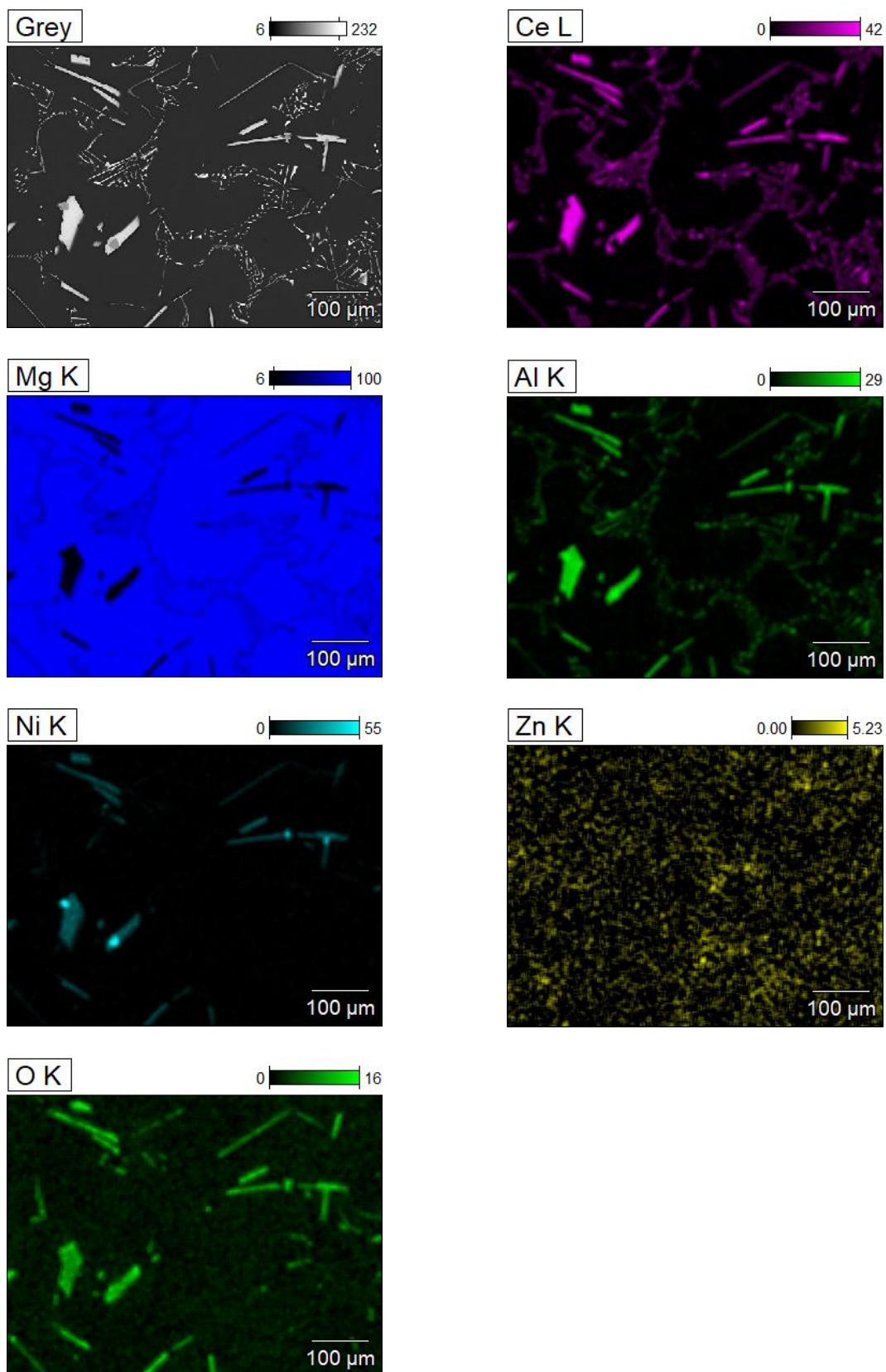
Rys. 41 Mikrostruktura próbek AZ31+La/700 i AZ31+La/750, SEM



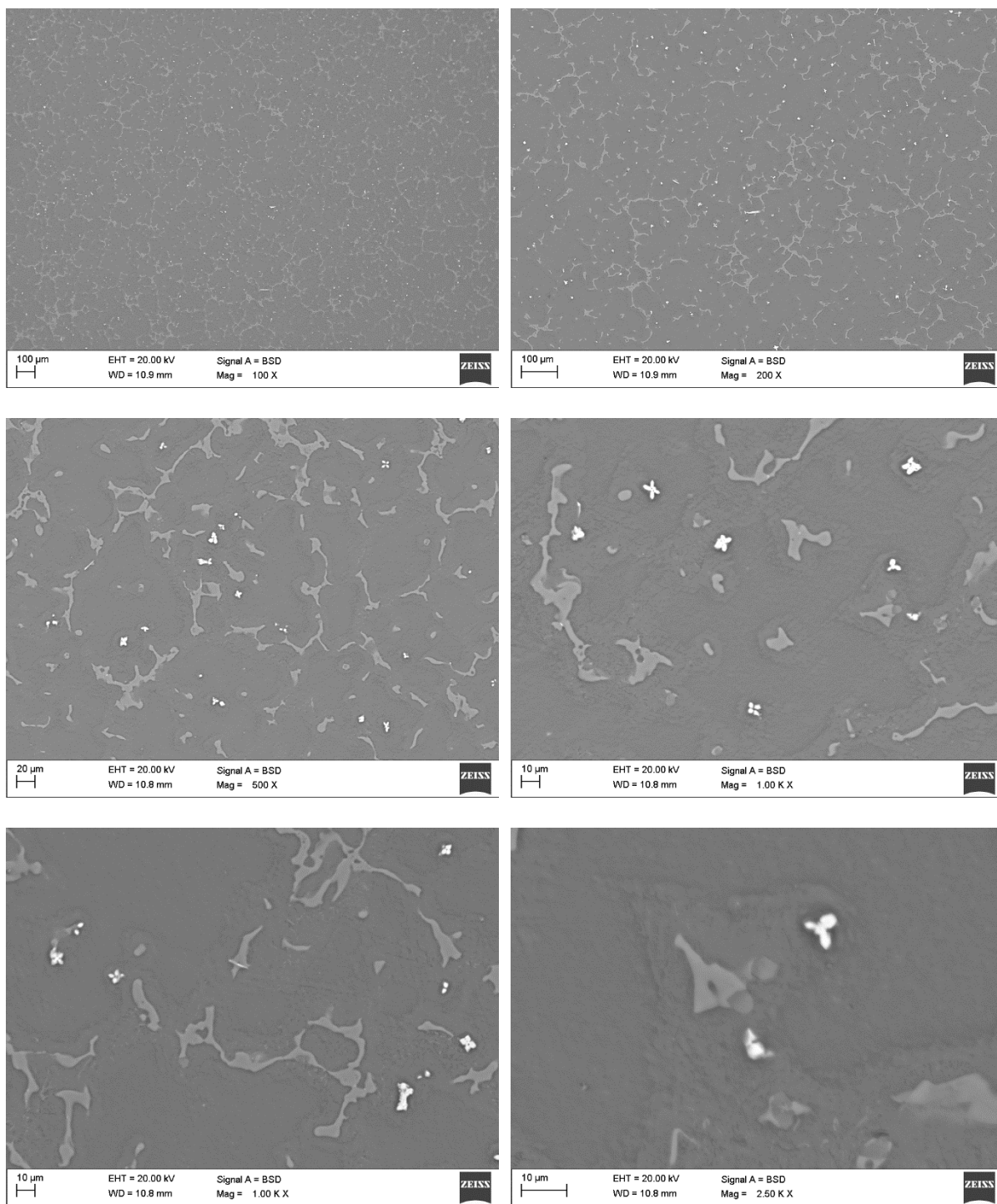
Rys. 42 Mikrostruktura próbki AZ31+Nd/750– mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS



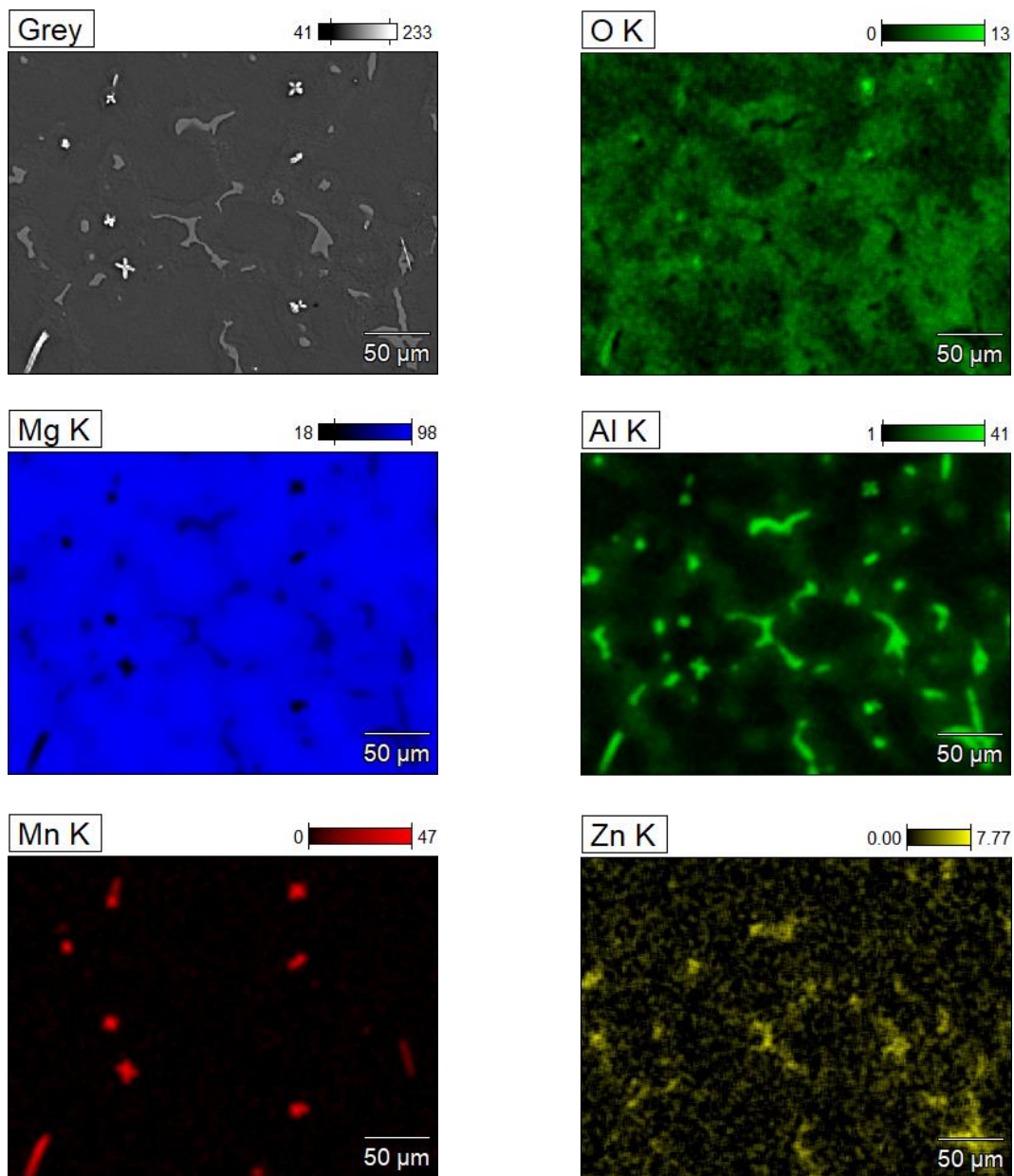
Rys. 43 Mikrostruktura próbek AZ31+Ce/700 i AZ31+Ce/750, SEM



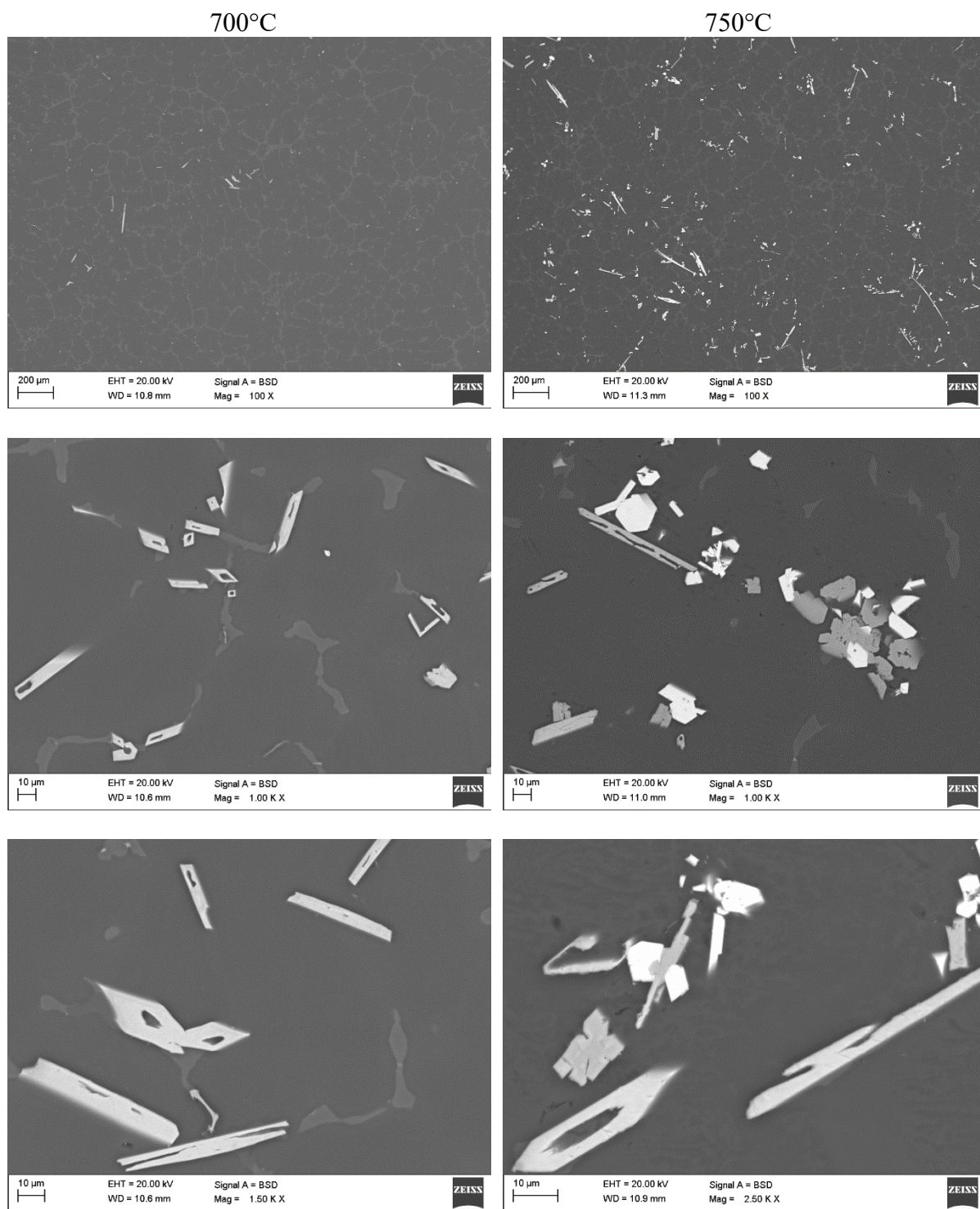
Rys. 44 Mikrostruktura próbki AZ31+Ce/750 – mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS



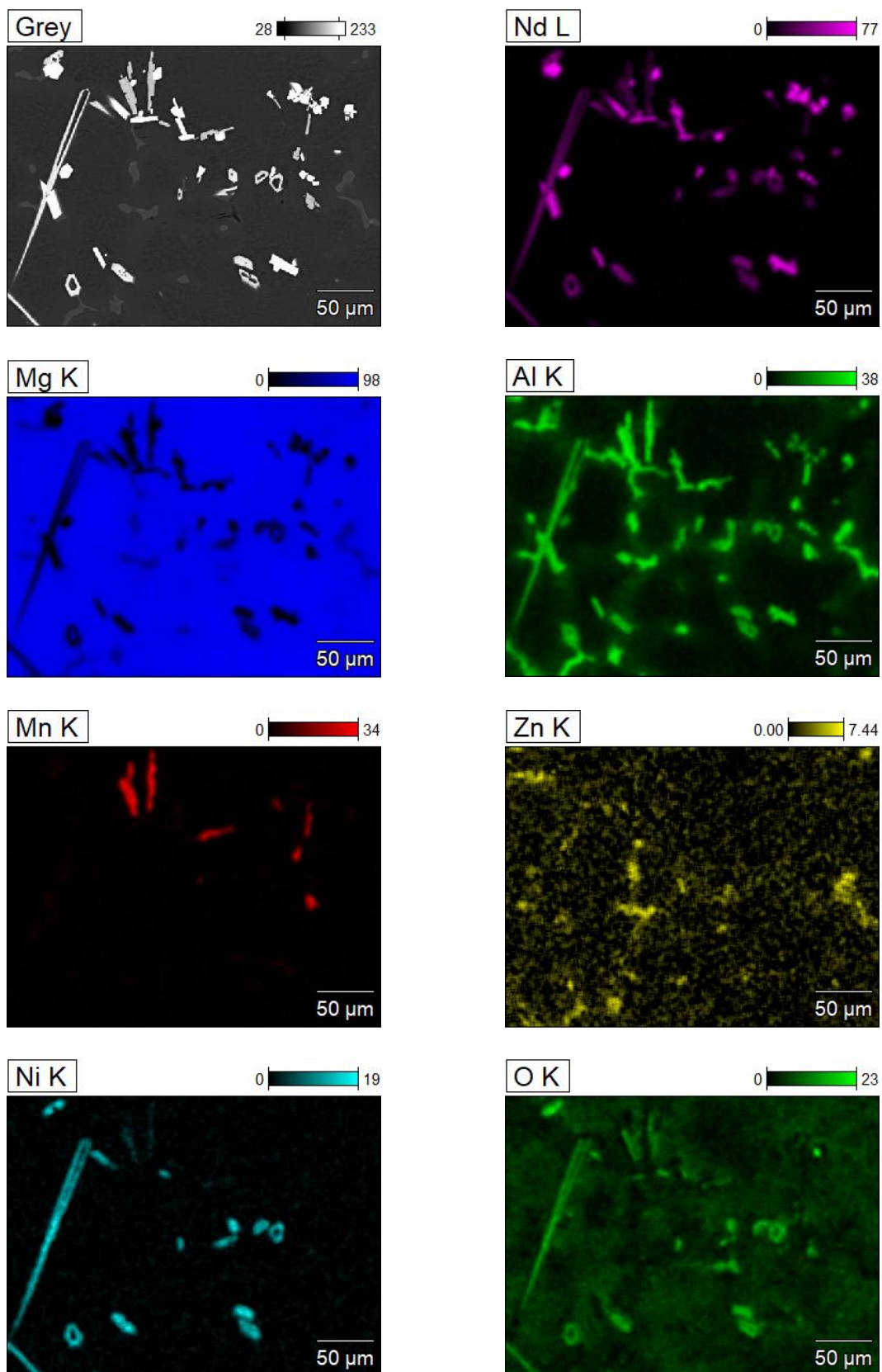
Rys. 45 Mikrostruktura stopu AZ91



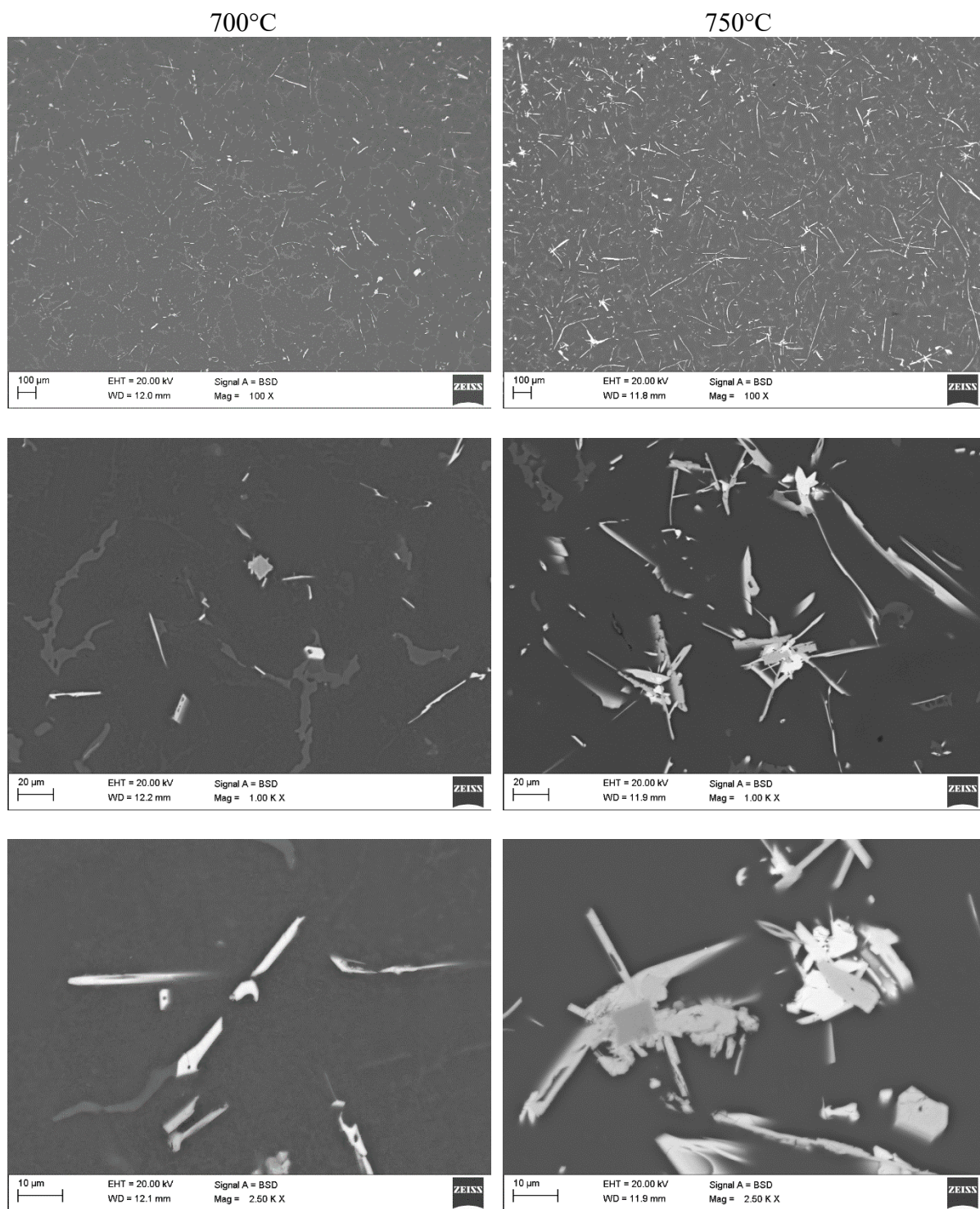
Rys. 46 Mikrostruktura stopu AZ91 – mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS



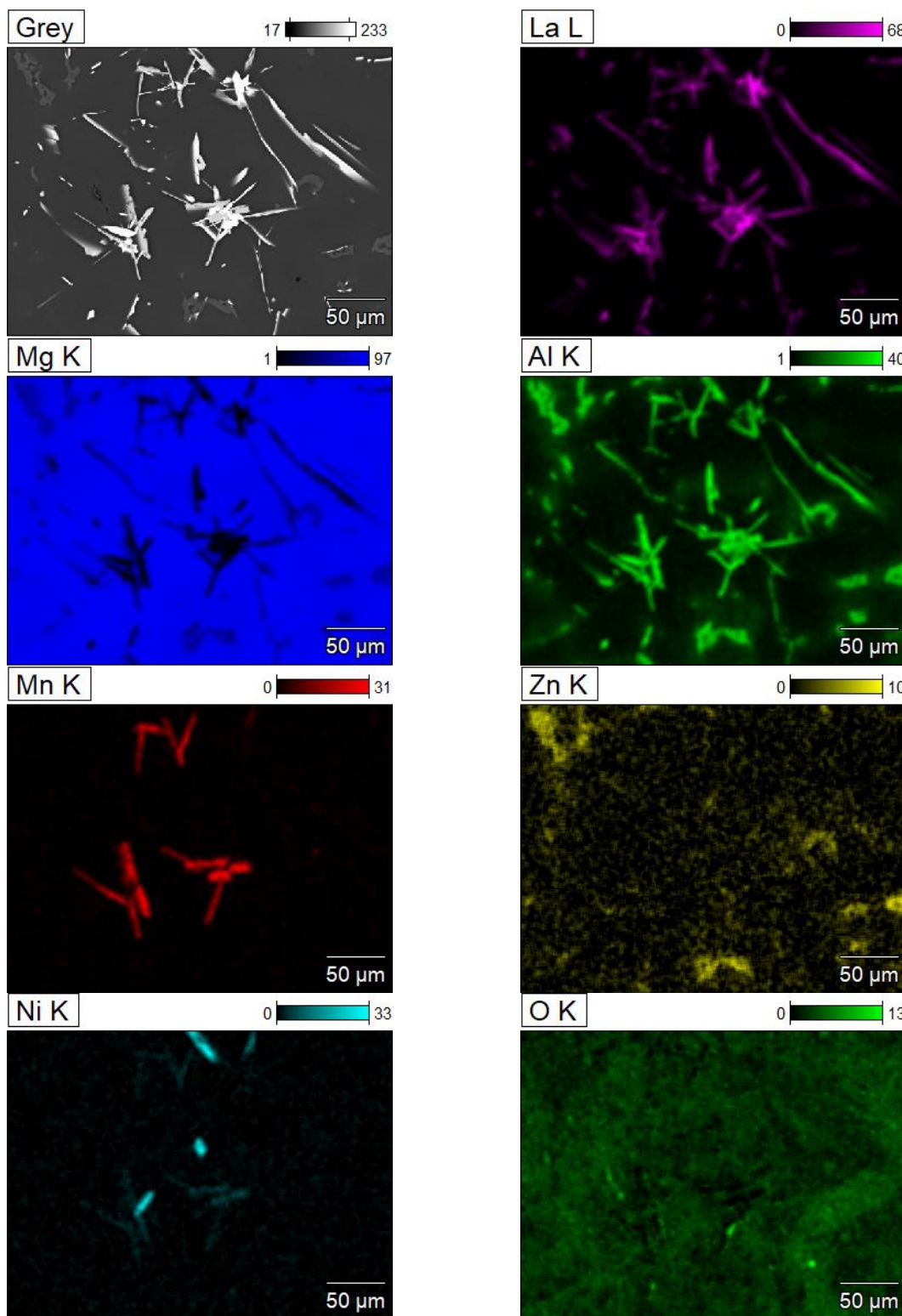
Rys. 47 Mikrostruktura próbek AZ91+Nd/700 i AZ91+Nd/750, SEM



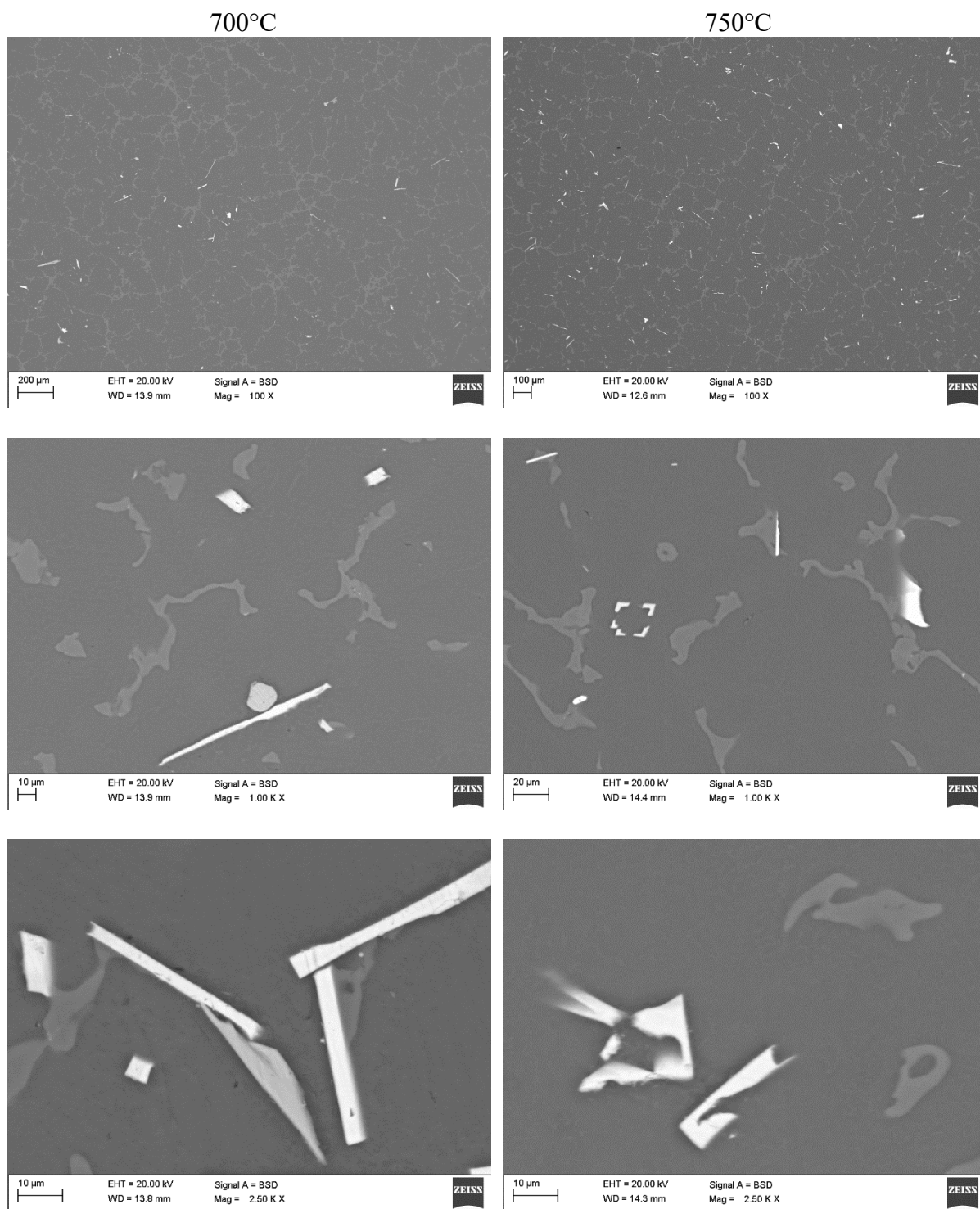
Rys. 48 Mikrostruktura próbki AZ31+Nd/750 – mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS



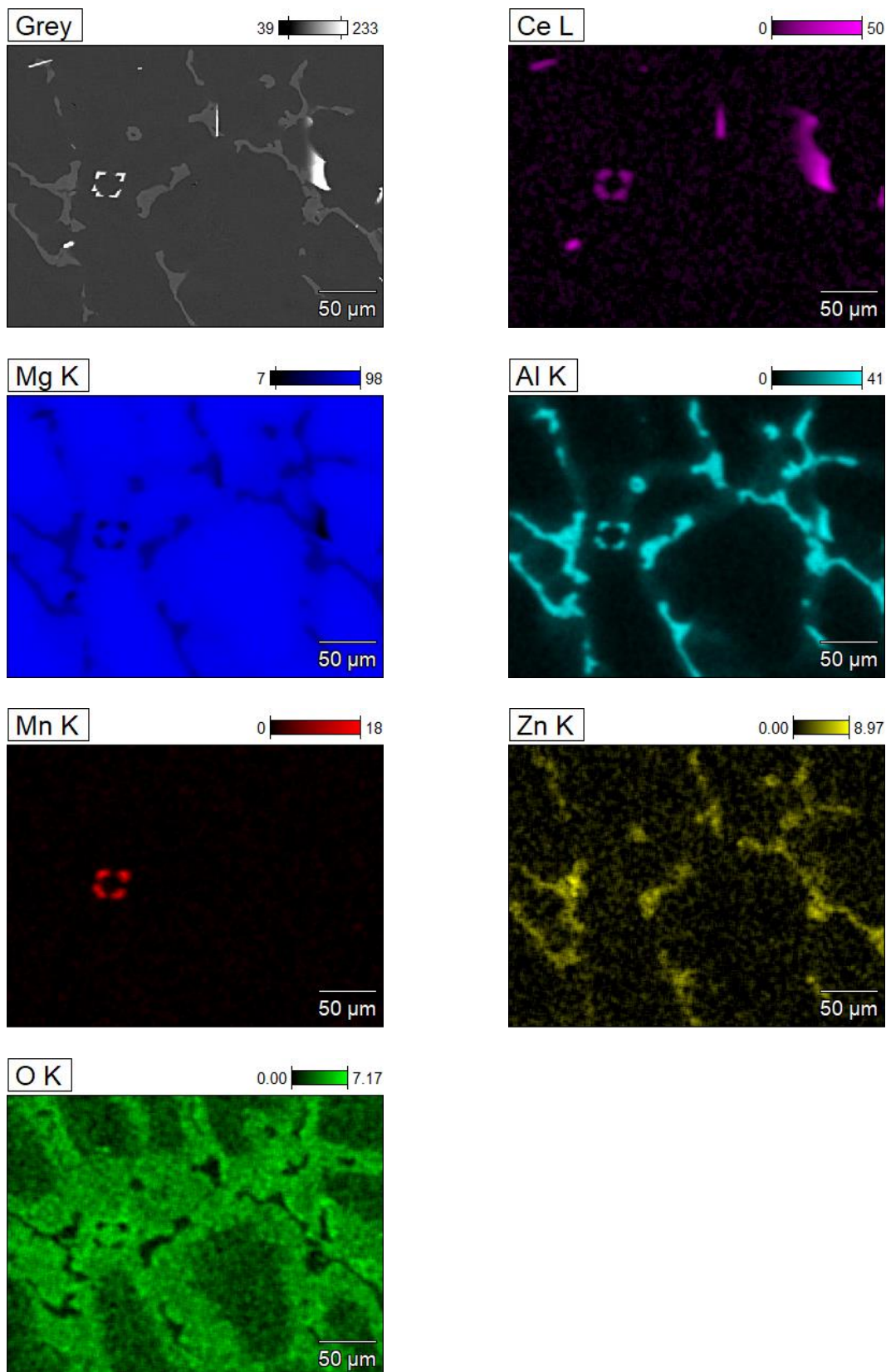
Rys. 49 Mikrostruktura próbek AZ91+La/700 i AZ91+La/750, SEM



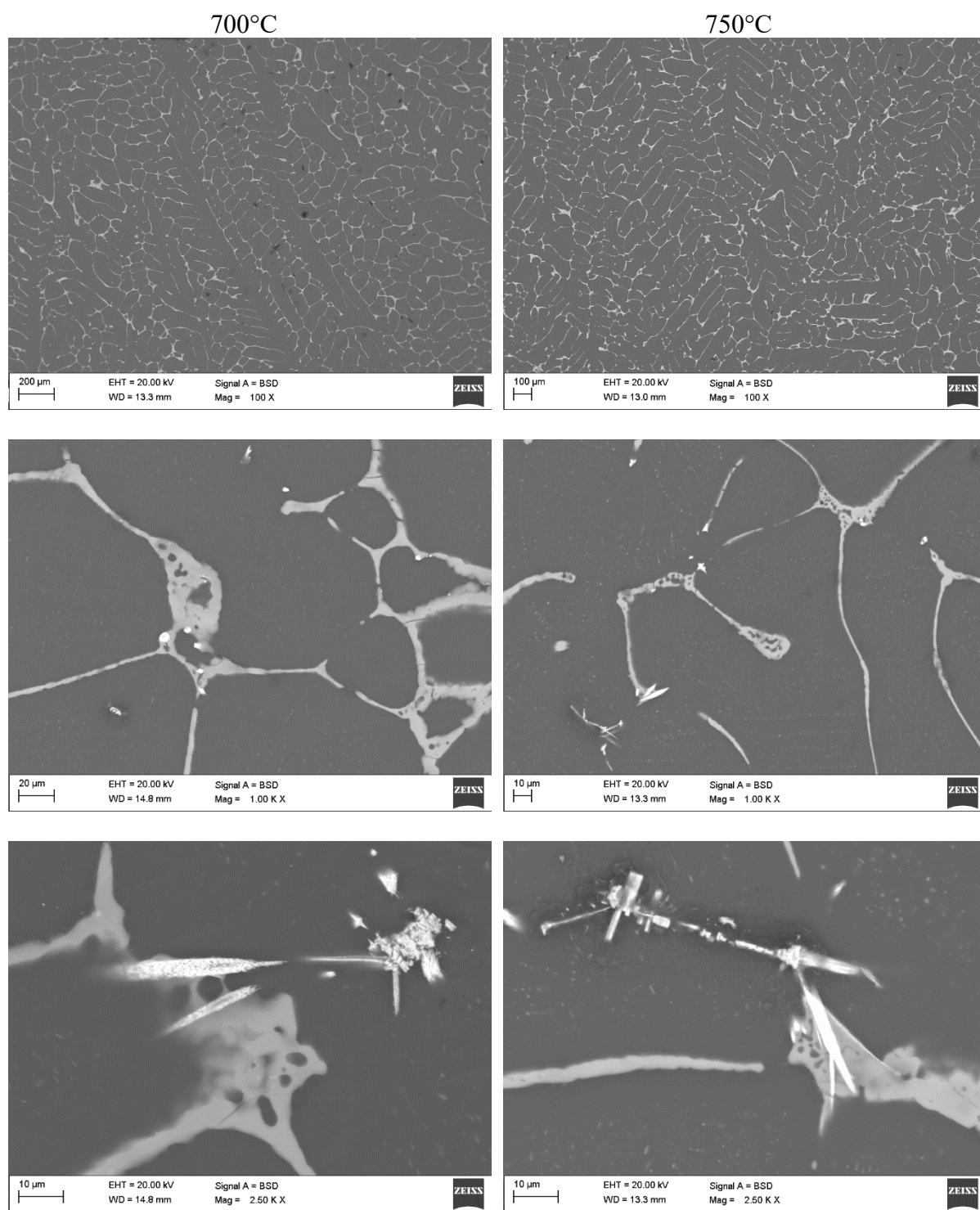
Rys. 50 Mikrostruktura próbki AZ31+La/750 – mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS



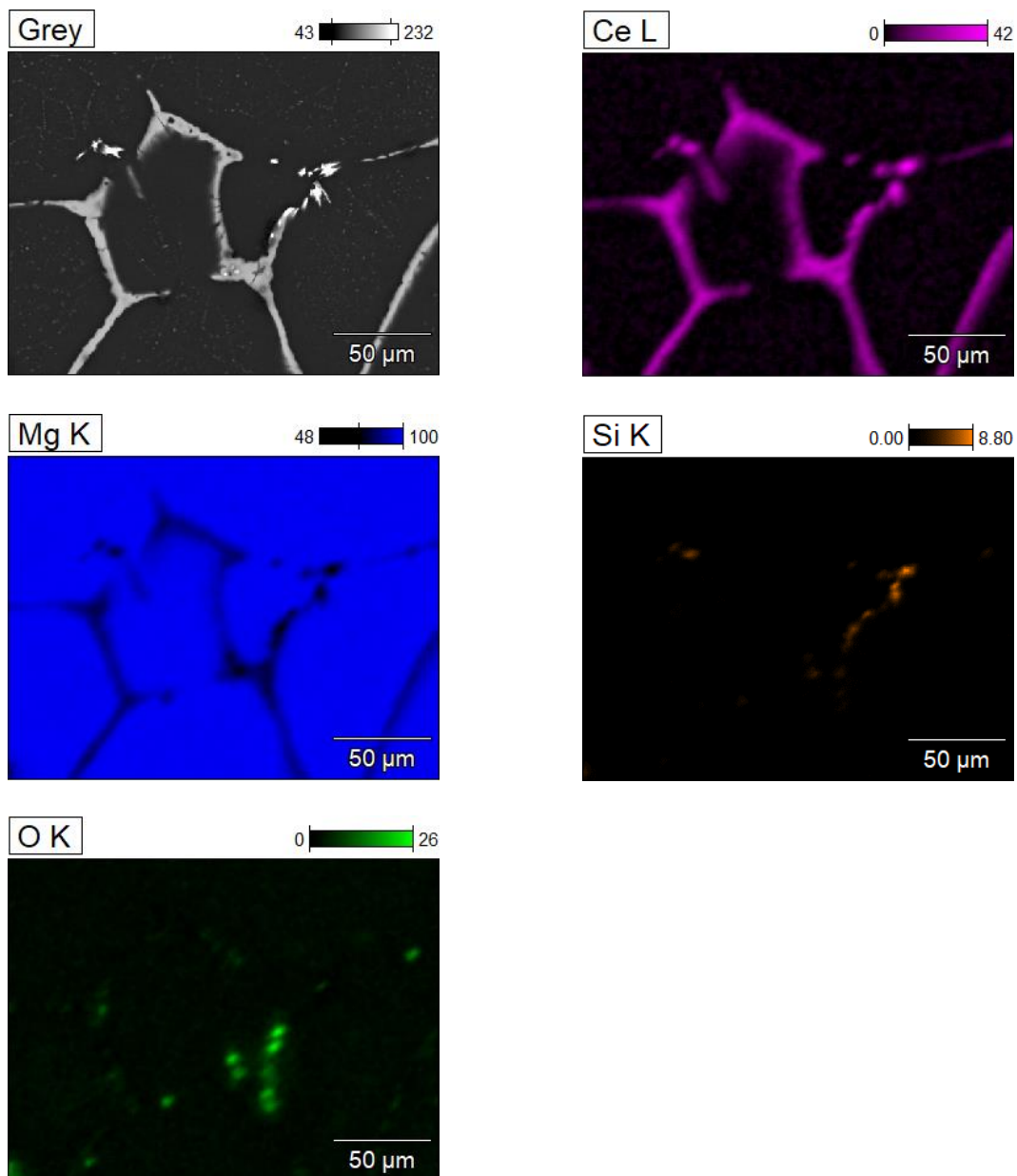
Rys. 51 Mikrostruktura próbek AZ91+Ce/700 i AZ91+Ce/750, SEM



Rys. 52 Mikrostruktura próbki AZ31+Ce/750– mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS

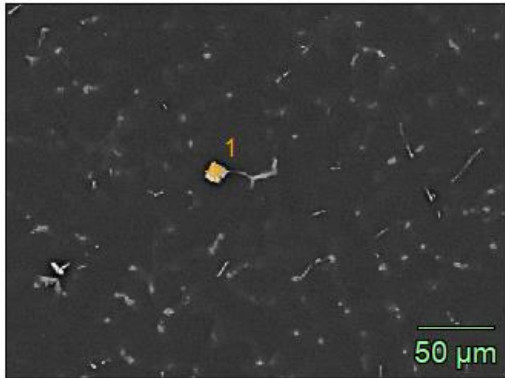


Rys. 53 Mikrostruktura Mg modyfikowanego tlenkiem ceru, SEM



Rys. 54 Mikrostruktura Mg modyfikowanego tlenkiem ceru – mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków, SEM-EDS

• Wyniki badań składu chemicznego metodą EDS

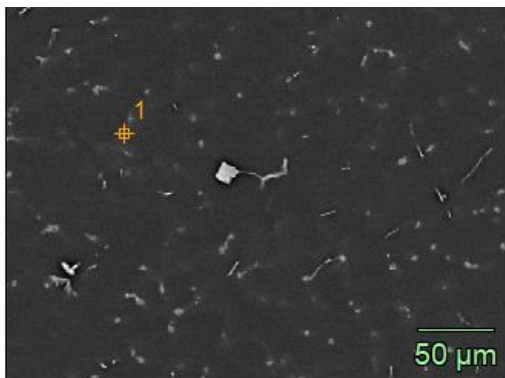
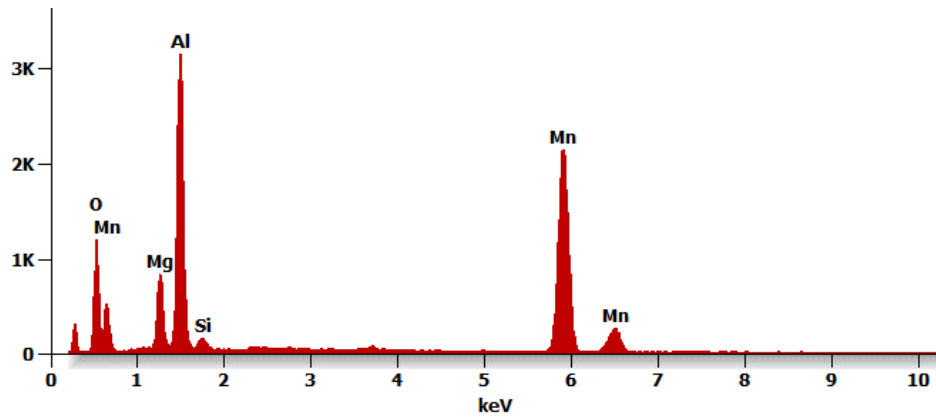


Weight %

	O	Mg	Al	Si	Mn
pt1	9.5	7.4	25.6	1.2	56.3

Atom %

	O	Mg	Al	Si	Mn
pt1	20.4	10.5	32.5	1.4	35.1

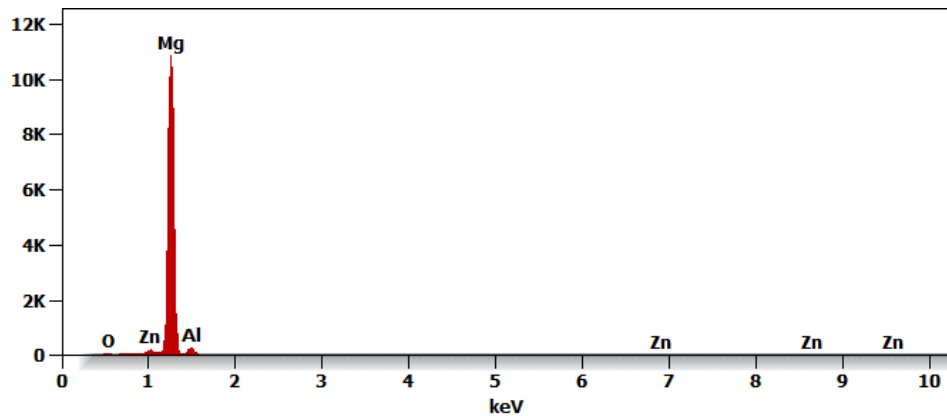


Weight %

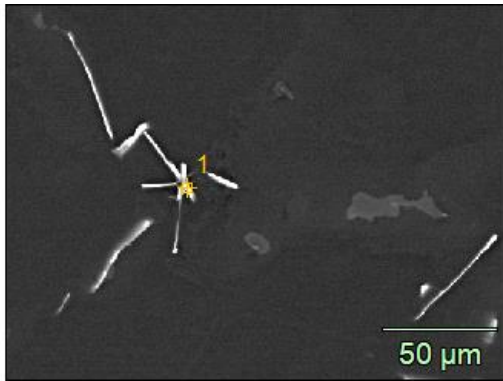
	O	Mg	Al	Zn
pt1	1.0	90.0	7.6	1.4

Atom %

	O	Mg	Al	Zn
pt1	1.5	91.0	7.0	0.5



Rys. 55 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ31, EDS

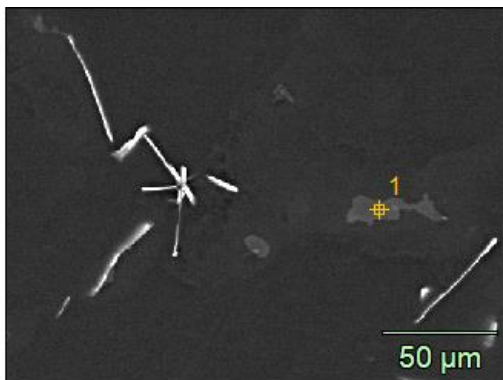
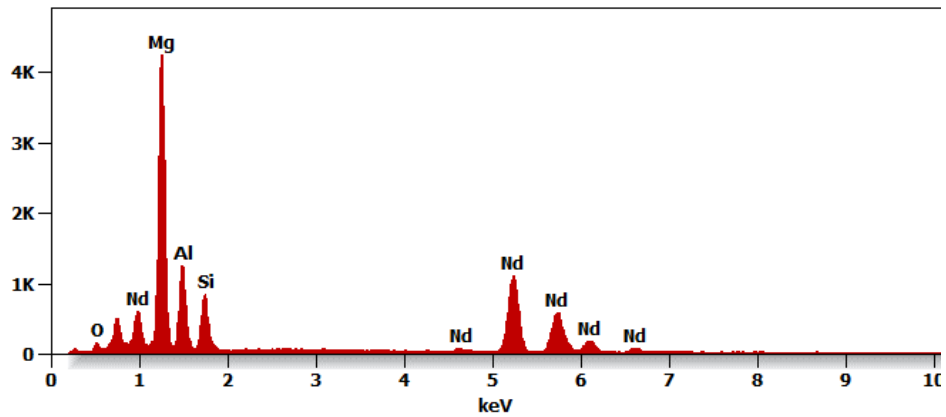


Weight %

	O	Mg	Al	Si	Nd
pt1	1.2	33.9	13.4	8.7	42.8

Atom %

	O	Mg	Al	Si	Nd
pt1	3.0	54.2	19.3	12.0	11.5

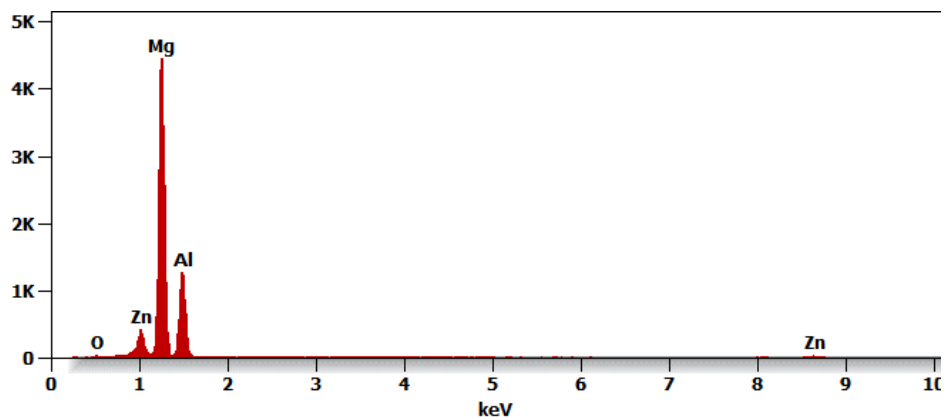


Weight %

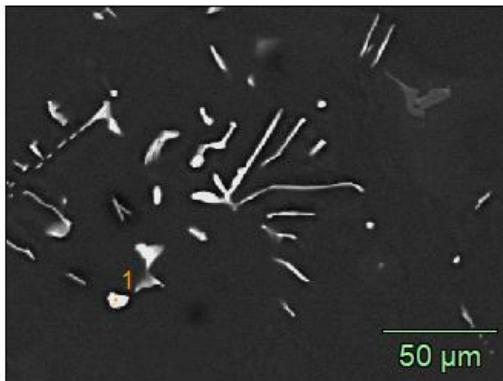
	O	Mg	Al	Zn
pt1	1.1	56.0	37.1	5.7

Atom %

	O	Mg	Al	Zn
pt1	1.8	60.1	35.9	2.3



Rys. 56 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ31+Nd/700, EDS

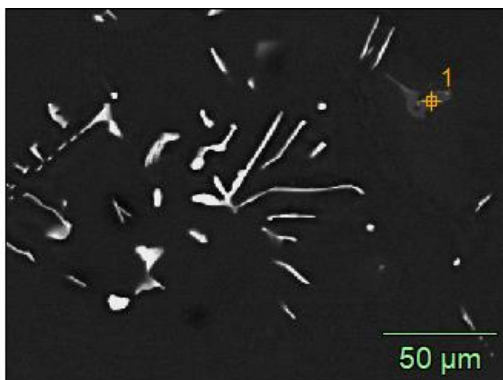
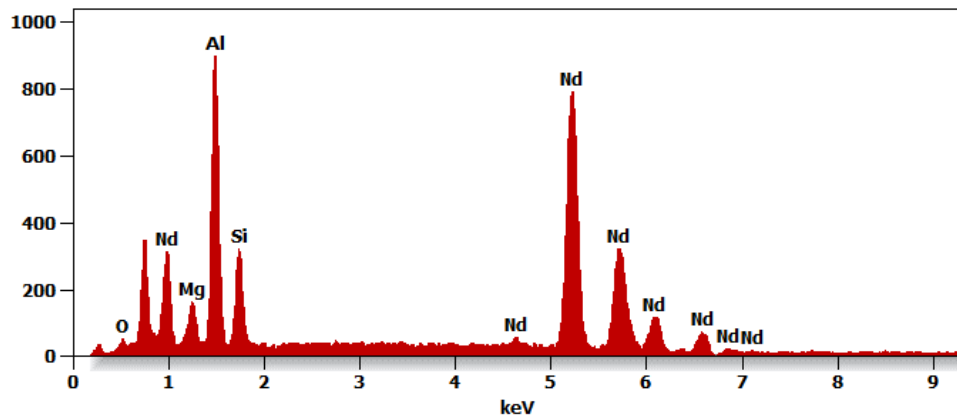


Weight %

	O	Mg	Al	Si	Nd
pt1	1.6	2.7	21.7	7.9	66.0

Atom %

	O	Mg	Al	Si	Nd
pt1	5.8	6.3	45.8	16.0	26.0

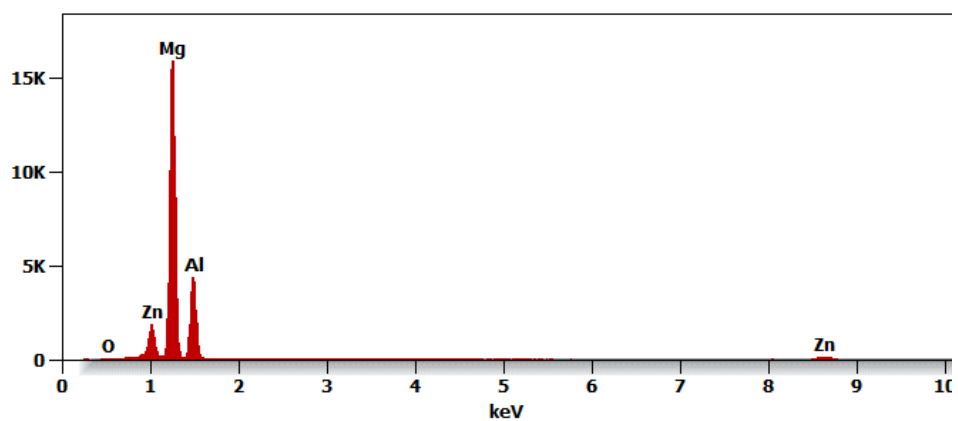


Weight %

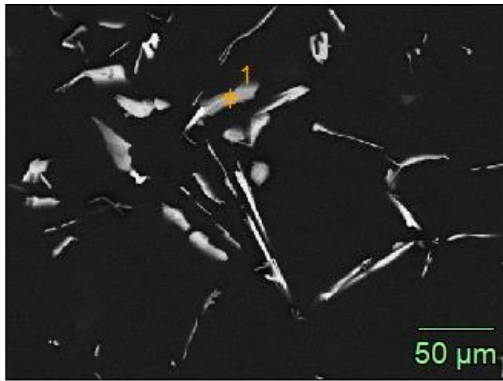
	O	Mg	Al	Zn
pt1	0.6	56.9	34.0	8.5

Atom %

	O	Mg	Al	Zn
pt1	0.9	62.1	33.5	3.5



Rys. 57 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ31+Nd/750, EDS

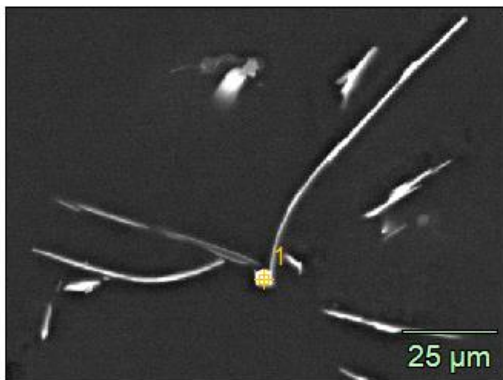
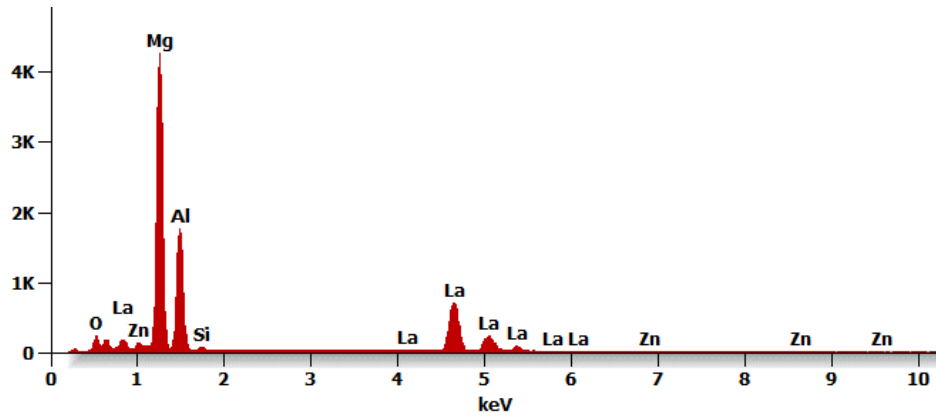


Weight %

	O	Mg	Al	Si	Zn	La
<i>pt1</i>	4.2	41.5	25.5	0.8	0.7	27.2

Atom %

	O	Mg	Al	Si	Zn	La
<i>pt1</i>	8.4	54.1	30.0	1.0	0.3	6.2

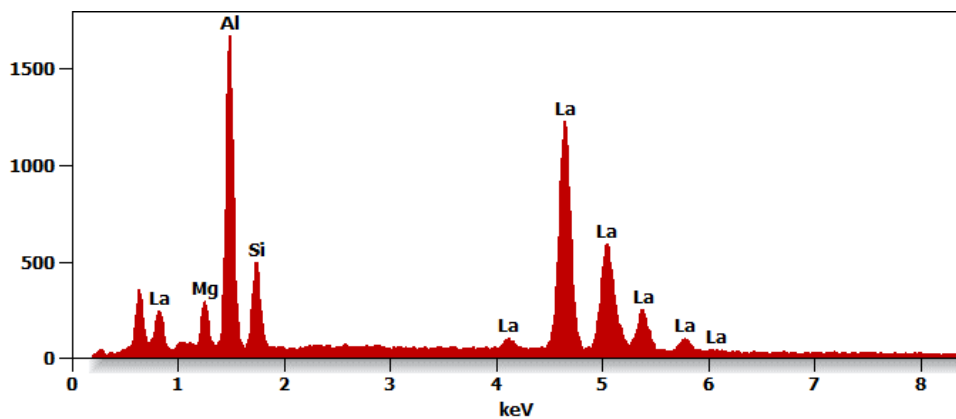


Weight %

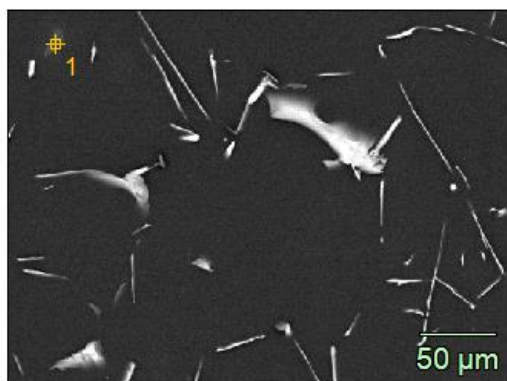
	Mg	Al	Si	La
<i>pt1</i>	4.9	26.3	8.1	60.6

Atom %

	Mg	Al	Si	La
<i>pt1</i>	10.5	51.3	15.2	22.9



Rys. 58 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ31+La/700, EDS

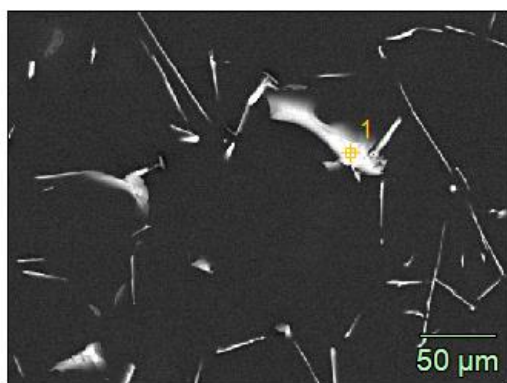
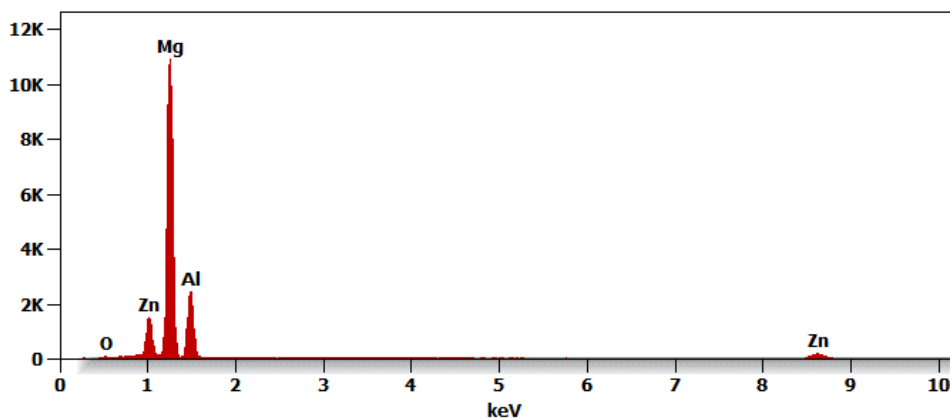


Weight %

	O	Mg	Al	Zn
pt1	0.6	59.6	25.8	14.0

Atom %

	O	Mg	Al	Zn
pt1	1.1	67.0	26.1	5.9

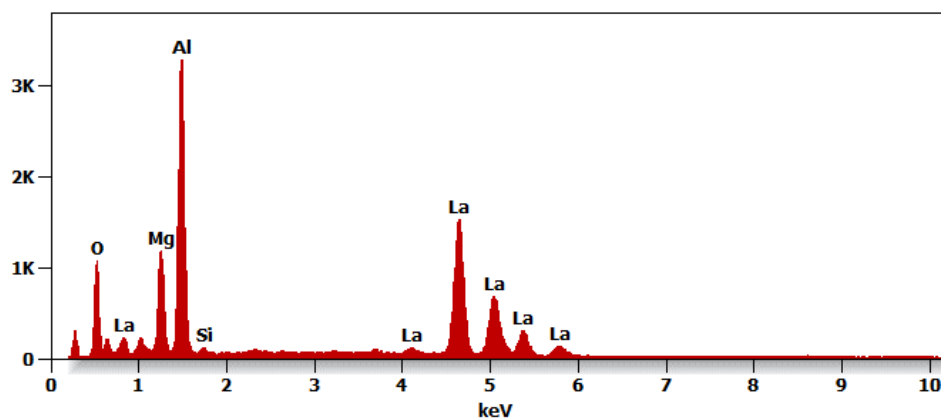


Weight %

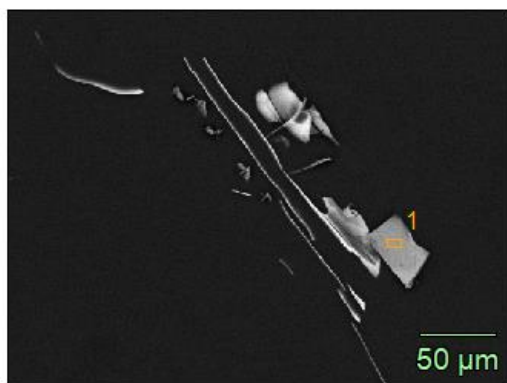
	O	Mg	Al	Si	La
pt1	10.9	10.8	30.2	0.6	47.6

Atom %

	O	Mg	Al	Si	La
pt1	26.1	17.0	43.0	0.8	13.2



Rys. 59 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ31+La/750, EDS

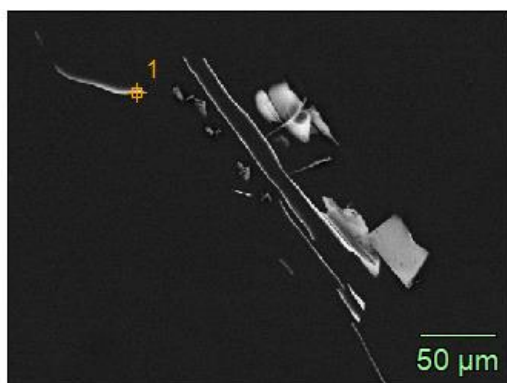
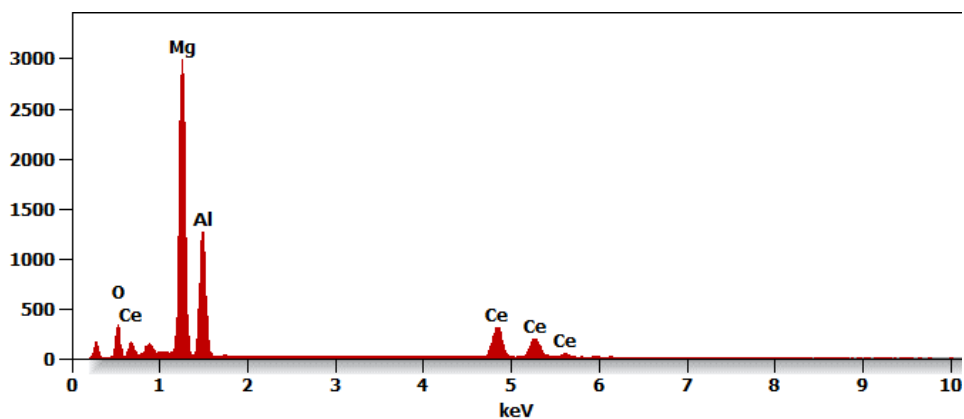


Weight %

	O	Mg	Al	Ce
pt1	7.1	40.1	25.1	27.7

Atom %

	O	Mg	Al	Ce
pt1	13.7	51.2	28.9	6.1

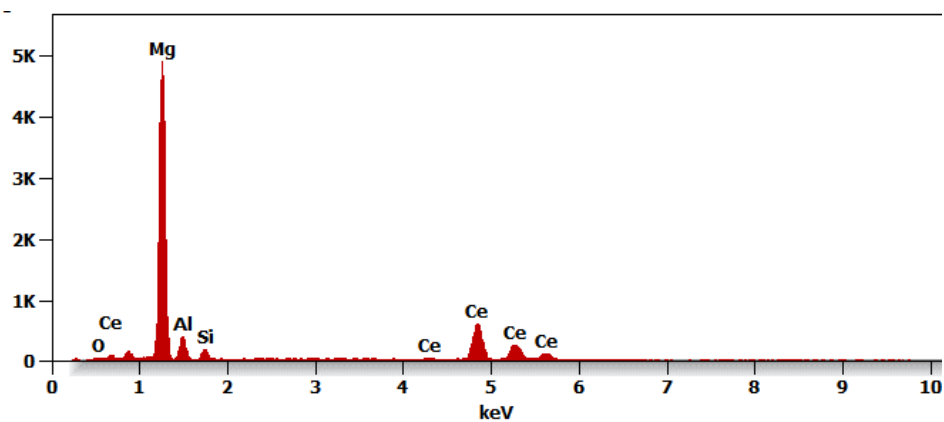


Weight %

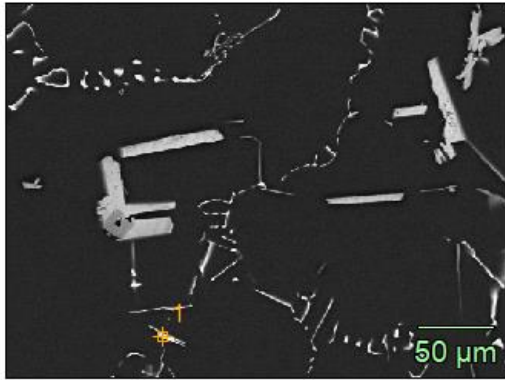
	O	Mg	Al	Si	Ce
pt1	1.0	54.0	7.2	2.8	35.0

Atom %

	O	Mg	Al	Si	Ce
pt1	2.1	76.7	9.2	3.4	8.6



Rys. 60 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ31+Ce/700, EDS

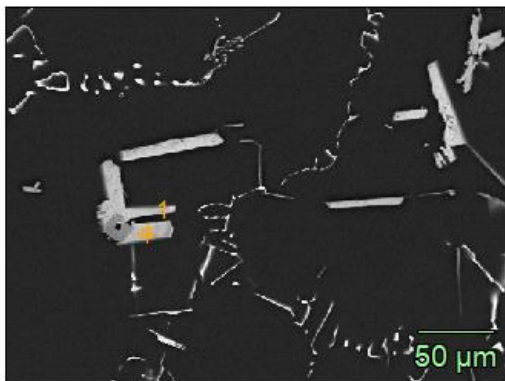
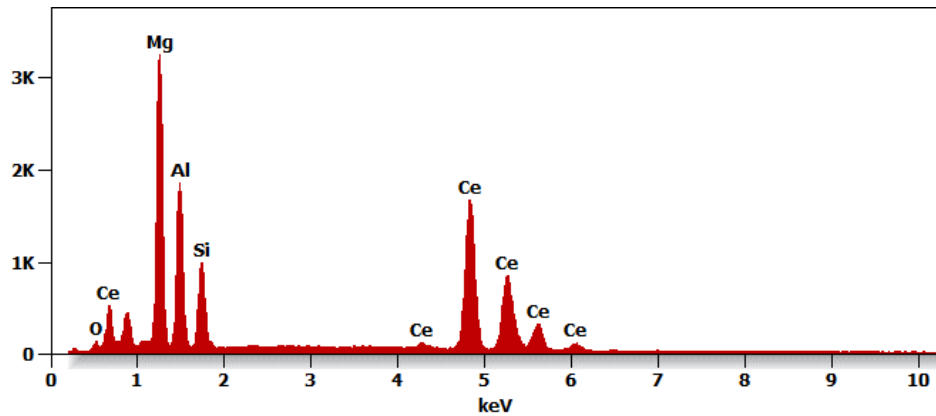


Weight %

	O	Mg	Al	Si	Ce
pt1	0.3	23.8	15.5	8.2	52.2

Atom %

	O	Mg	Al	Si	Ce
pt1	0.8	43.8	25.6	13.1	16.7

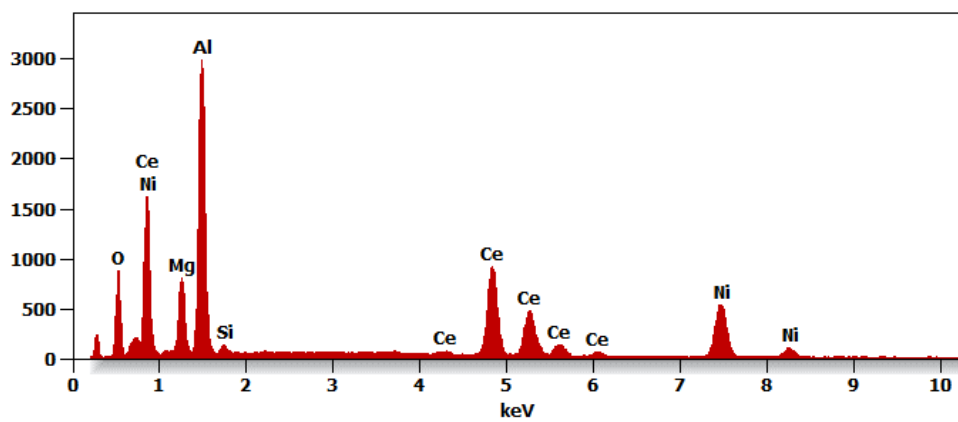


Weight %

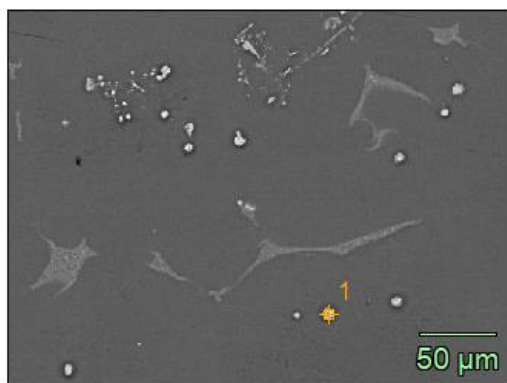
	O	Mg	Al	Si	Ni	Ce
pt1	10.8	7.5	26.7	0.6	21.2	33.3

Atom %

	O	Mg	Al	Si	Ni	Ce
pt1	26.0	11.9	38.2	0.8	13.9	9.2



Rys. 61 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ31+Ce/750, EDS

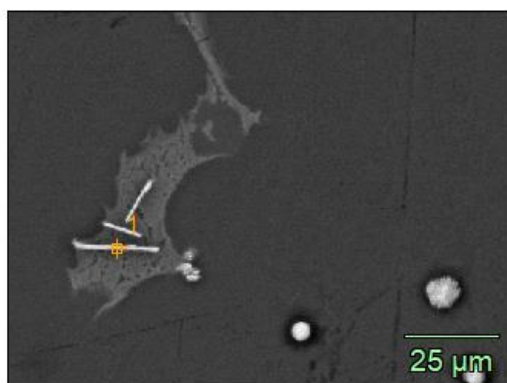
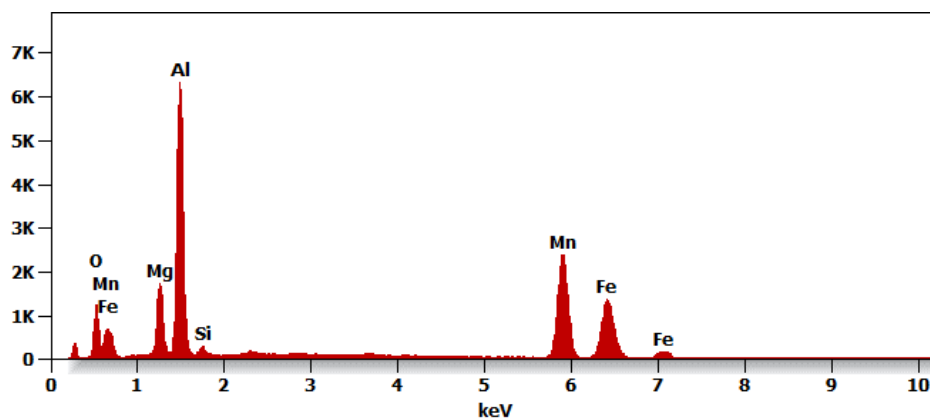


Weight %

	O	Mg	Al	Si	Mn	Fe
pt1	5.0	8.9	29.2	1.0	35.5	20.4

Atom %

	O	Mg	Al	Si	Mn	Fe
pt1	11.1	13.0	38.5	1.3	23.1	13.0

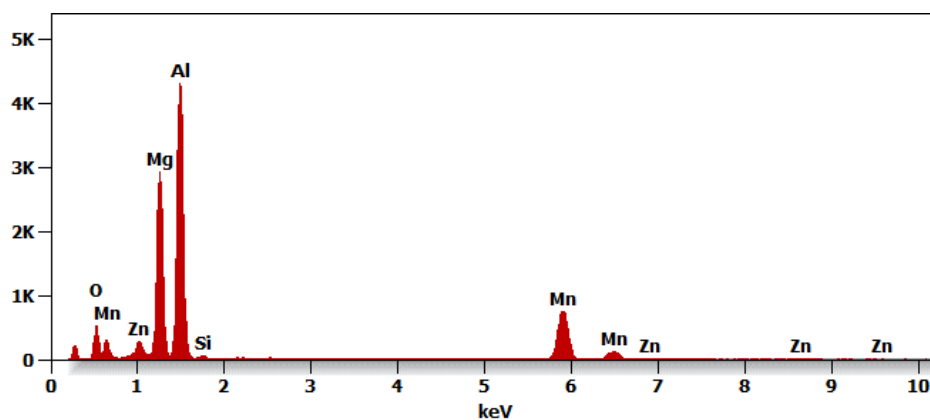


Weight %

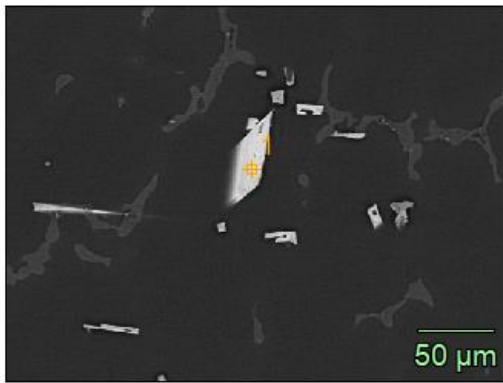
	O	Mg	Al	Si	Mn	Zn
pt1	5.3	23.5	42.2	0.5	27.5	1.0

Atom %

	O	Mg	Al	Si	Mn	Zn
pt1	9.7	28.5	46.1	0.5	14.7	0.5



Rys. 62 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ91, EDS

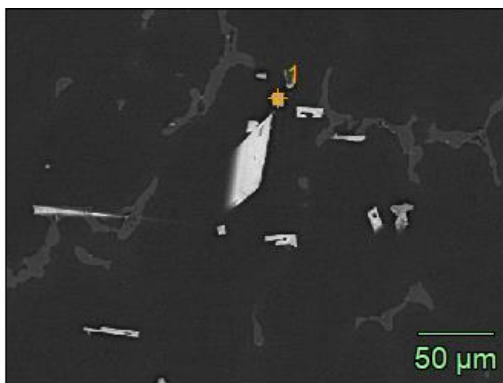
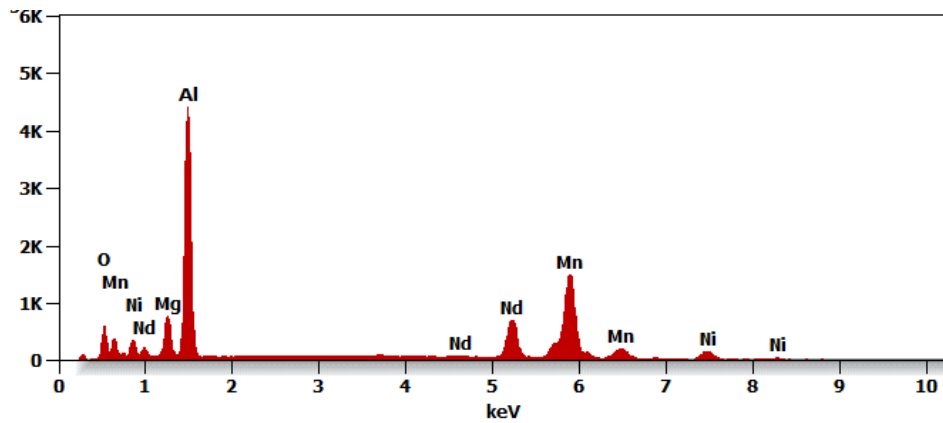


Weight %

	O	Mg	Al	Mn	Ni	Nd
pt1	3.3	5.7	31.5	32.9	5.3	21.2

Atom %

	O	Mg	Al	Mn	Ni	Nd
pt1	8.5	9.6	47.7	24.5	3.7	6.0

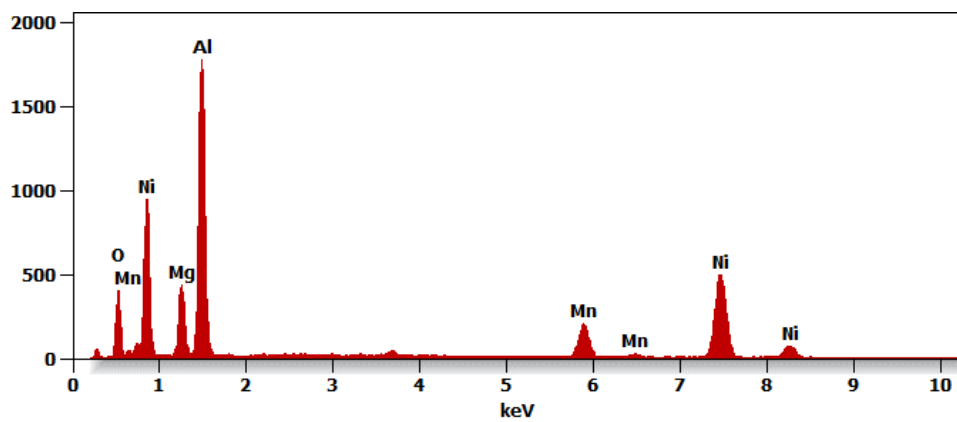


Weight %

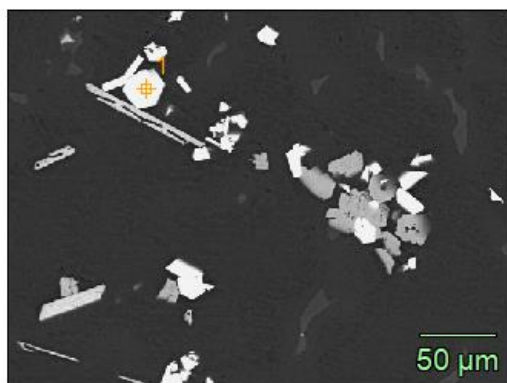
	O	Mg	Al	Mn	Ni
pt1	9.8	8.8	31.6	9.0	40.9

Atom %

	O	Mg	Al	Mn	Ni
pt1	20.4	12.1	39.0	5.4	23.2



Rys. 63 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ91+Nd/700, EDS

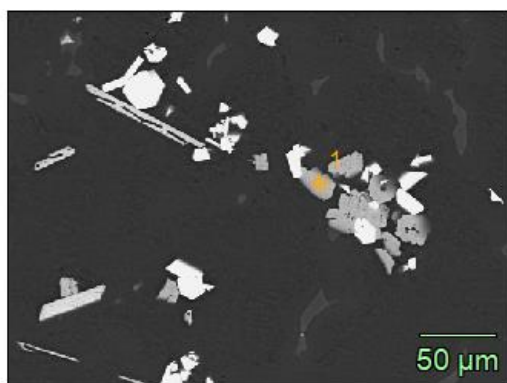
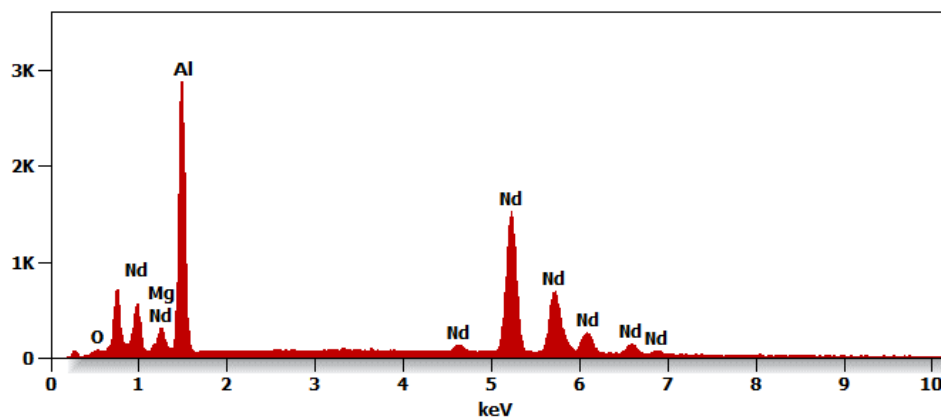


Weight %

	O	Mg	Al	Nd
pt1	1.4	2.5	33.0	63.1

Atom %

	O	Mg	Al	Nd
pt1	4.7	5.5	66.1	23.6

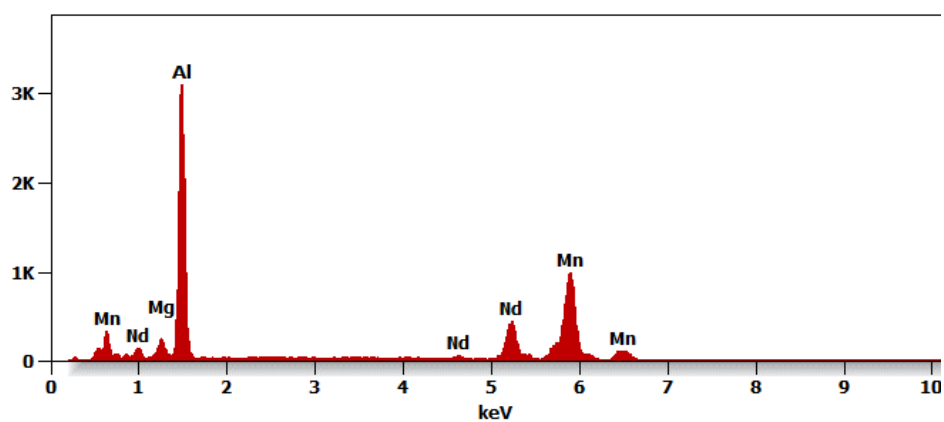


Weight %

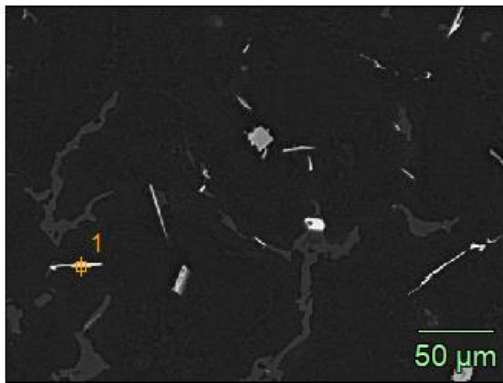
	Mg	Al	Mn	Nd
pt1	3.1	37.4	38.2	21.3

Atom %

	Mg	Al	Mn	Nd
pt1	5.4	58.8	29.5	6.3



Rys. 64 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ91+Nd/750, EDS

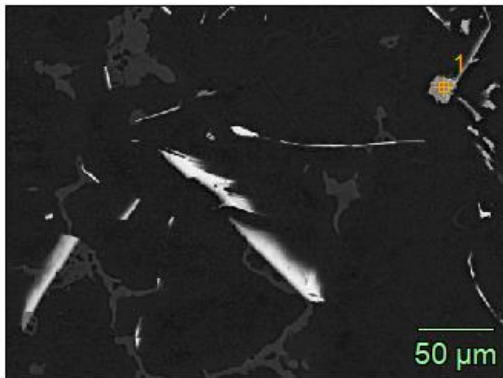
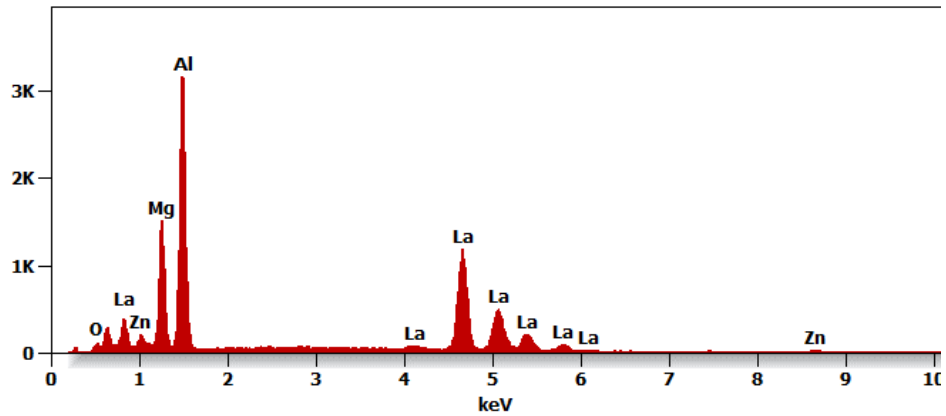


Weight %

	O	Mg	Al	Zn	La
pt1	1.6	16.4	37.5	2.3	42.2

Atom %

	O	Mg	Al	Zn	La
pt1	3.9	27.0	55.6	1.4	12.1

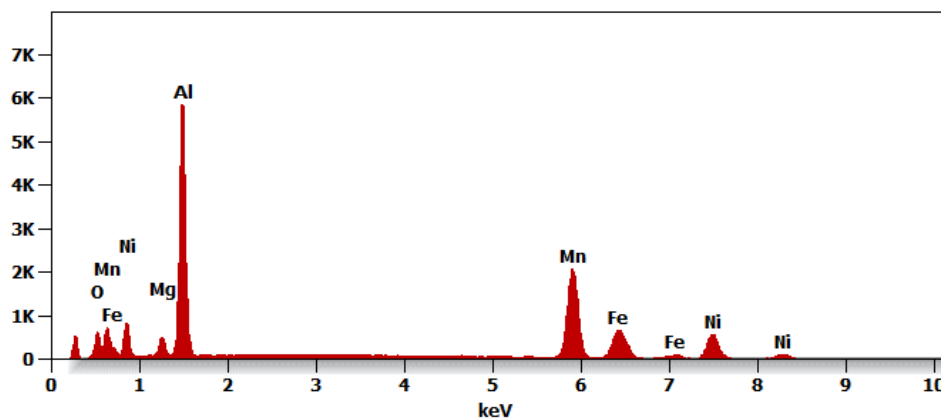


Weight %

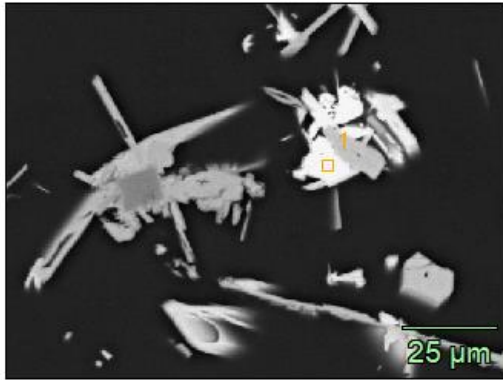
	O	Mg	Al	Mn	Fe	Ni
pt1	4.6	2.7	31.4	35.5	10.2	15.6

Atom %

	O	Mg	Al	Mn	Fe	Ni
pt1	10.8	4.1	43.9	24.3	6.9	10.0



Rys. 65 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ91+La/700, EDS

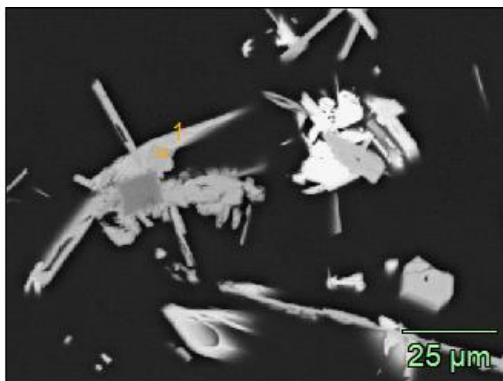
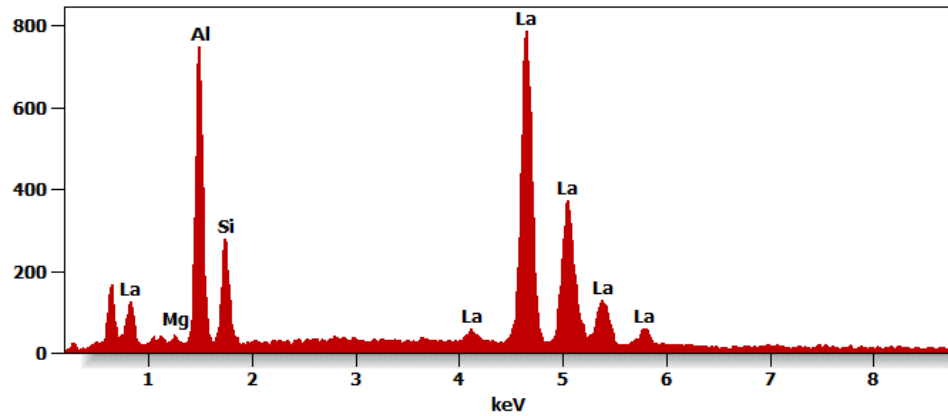


Weight %

	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>La</i>
<i>pt1</i>	0.7	23.8	8.5	67.1

Atom %

	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>La</i>
<i>pt1</i>	1.6	52.1	17.8	28.5

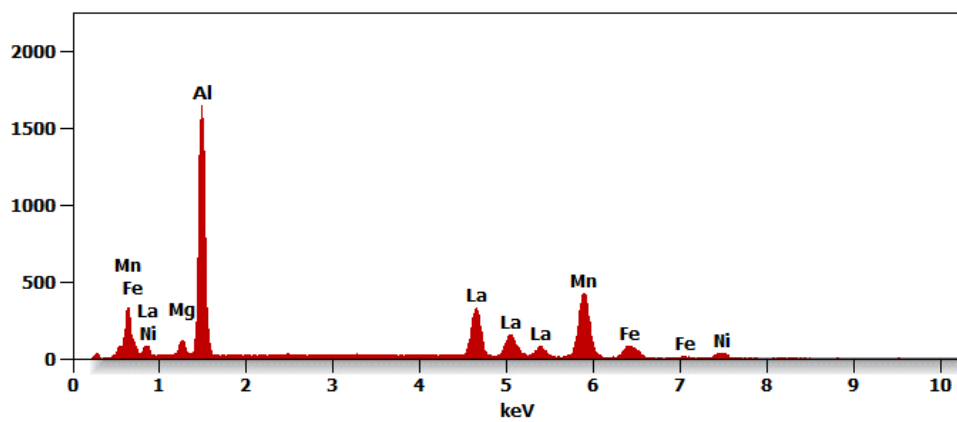


Weight %

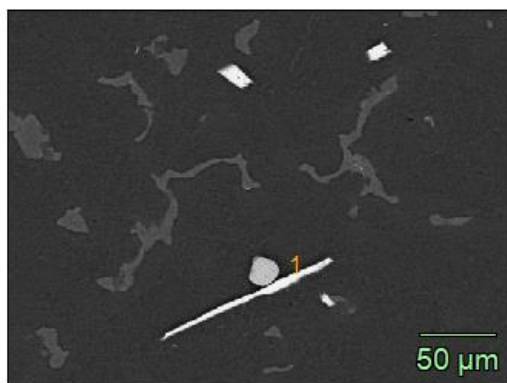
	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>La</i>
<i>pt1</i>	3.1	35.5	29.9	3.9	3.5	24.1

Atom %

	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>La</i>
<i>pt1</i>	5.6	57.4	23.8	3.0	2.6	7.6



Rys. 66 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ91+La/750, EDS

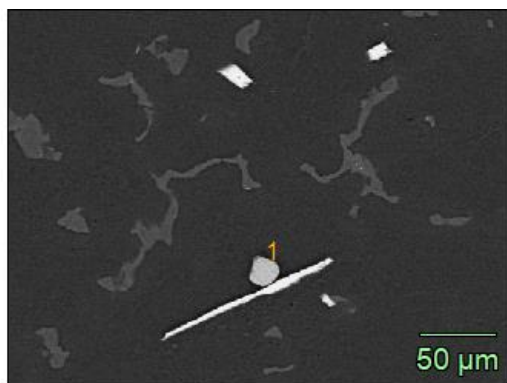
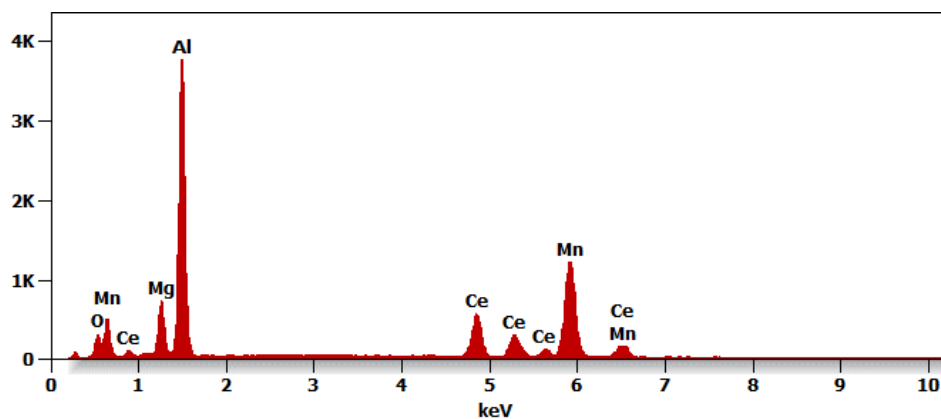


Weight %

	O	Mg	Al	Mn	Ce
pt1	2.1	6.6	34.2	35.1	22.0

Atom %

	O	Mg	Al	Mn	Ce
pt1	5.3	11.0	51.4	25.9	6.4

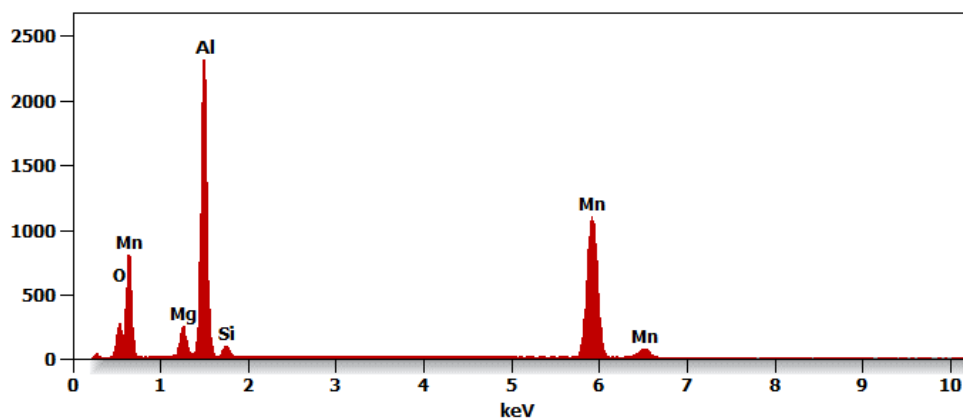


Weight %

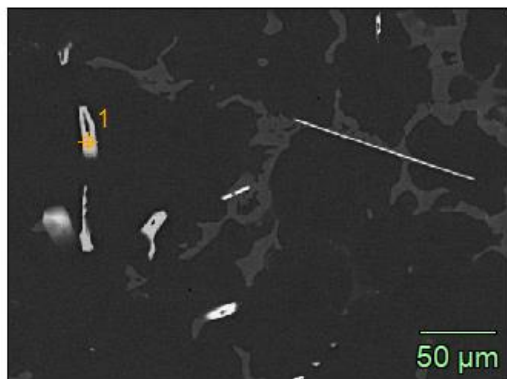
	O	Mg	Al	Si	Mn
pt1	0.0	4.3	34.6	1.5	59.5

Atom %

	O	Mg	Al	Si	Mn
pt1	0.0	6.9	49.4	2.1	41.6



Rys. 67 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ91+Ce/700, EDS

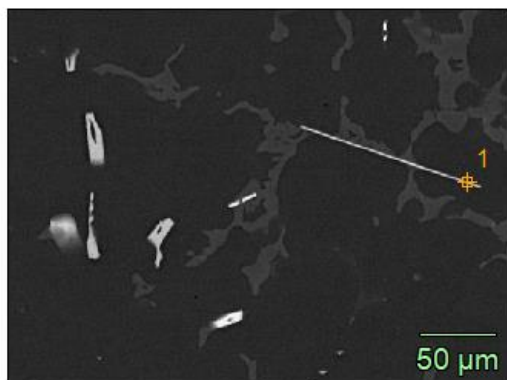
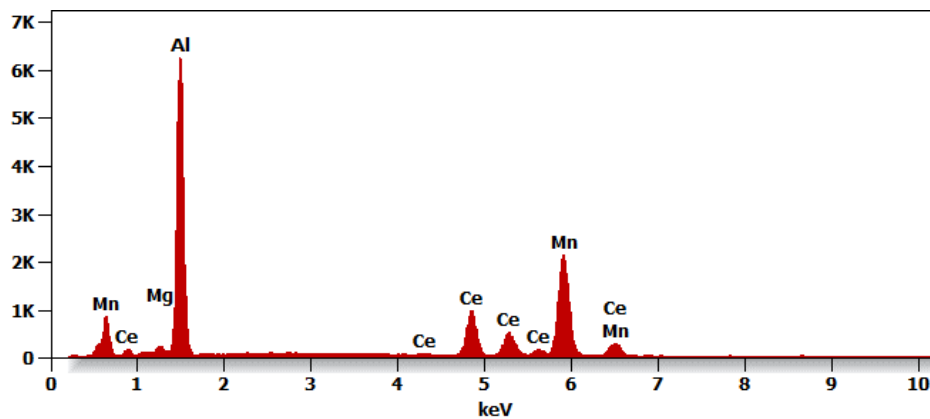


Weight %

	Mg	Al	Mn	Ce
pt1	0.8	36.1	38.9	24.1

Atom %

	Mg	Al	Mn	Ce
pt1	1.4	59.5	31.5	7.6

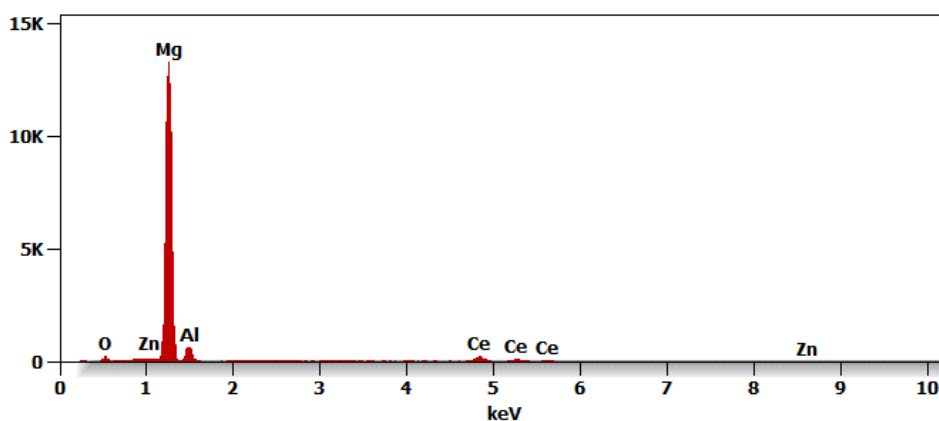


Weight %

	O	Mg	Al	Zn	Ce
pt1	4.2	75.1	9.6	0.8	10.3

Atom %

	O	Mg	Al	Zn	Ce
pt1	7.0	81.4	9.3	0.3	1.9

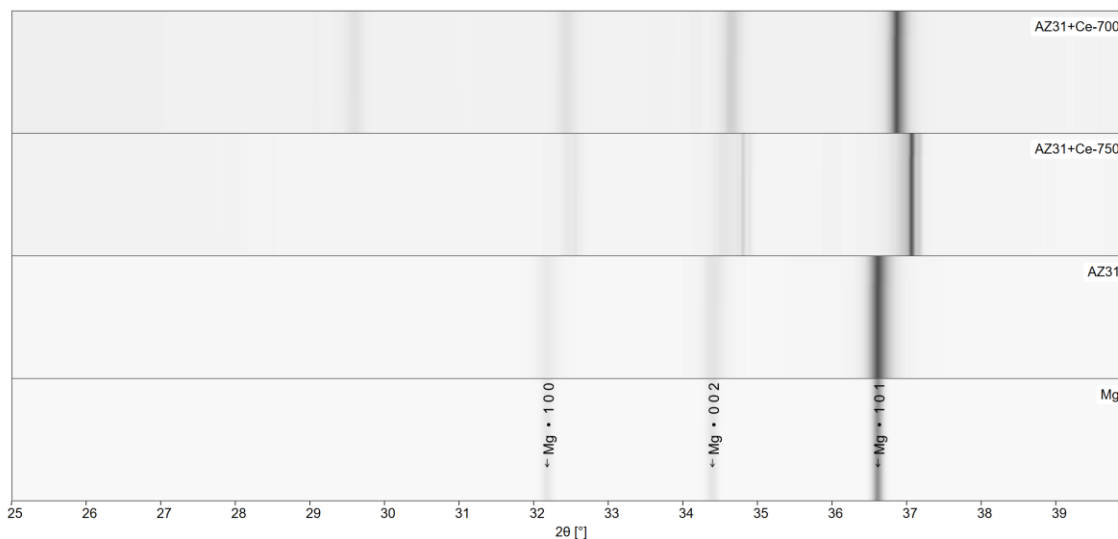


Rys. 68 Wyniki analizy składu chemicznego stopu AZ91+Ce/750, EDS

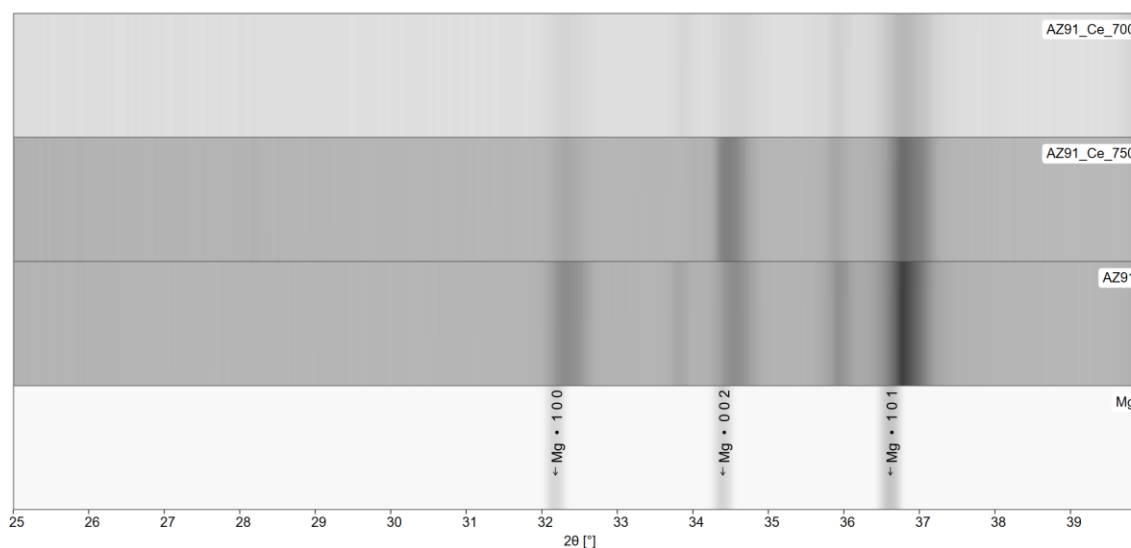
6.3 Wyniki badań XRD

Analiza XRD potwierdziła, że podstawowym składnikiem wszystkich badanych próbek jest Mg ($a=3.209 \text{ \AA}$, $c=5.211 \text{ \AA}$, P63/mmc). W próbkach stopu AZ31 dodatkowo wyraźne są refleksy pochodzące od fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ($a = 10,545 \text{ \AA}$, I4/mmm). W porównaniu do stopu bazowego AZ31 refleksy pochodzące od Mg w stopach modyfikowanych Ce są znacząco (ok. 0,4 stopnia) przesunięte w stronę wyższych kątów (rys. 69). Dla próbek stopu AZ91 położenie refleksów Mg pod dodaniu Ce nie zmieniło się względem niemodyfikowanego stopu AZ91 (rys. 70).

Na podstawie przedstawionych wyników analizy XRD można wywnioskować, że dodatek ceru w przypadku stopu AZ31 spowodował zmniejszenie parametrów komórki elementarnej.

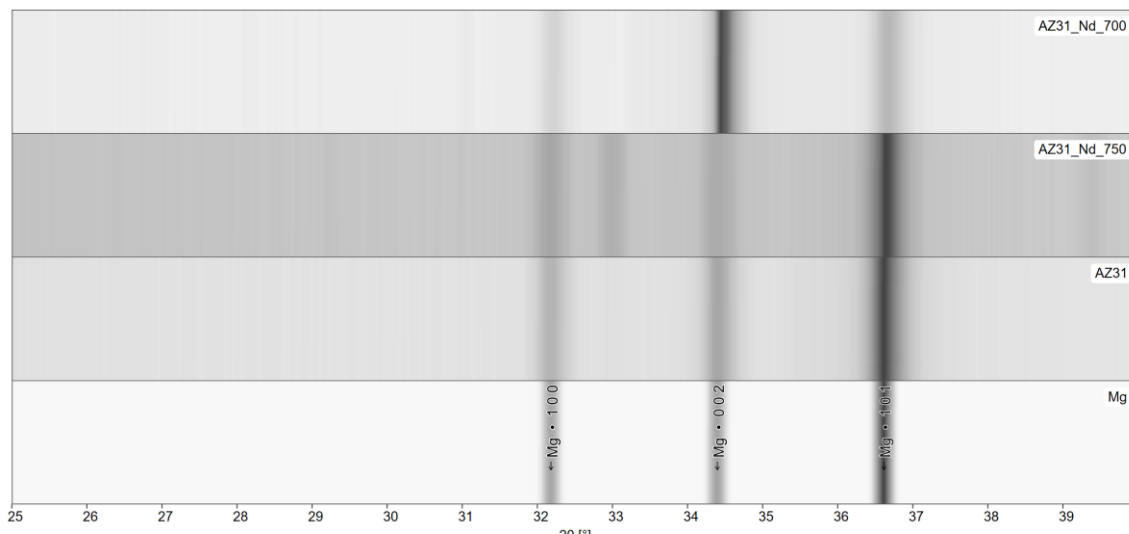


Rys. 69 Porównanie dyfraktogramów XRD próbek AZ31+Ce/700, AZ31+Ce/750 i AZ31

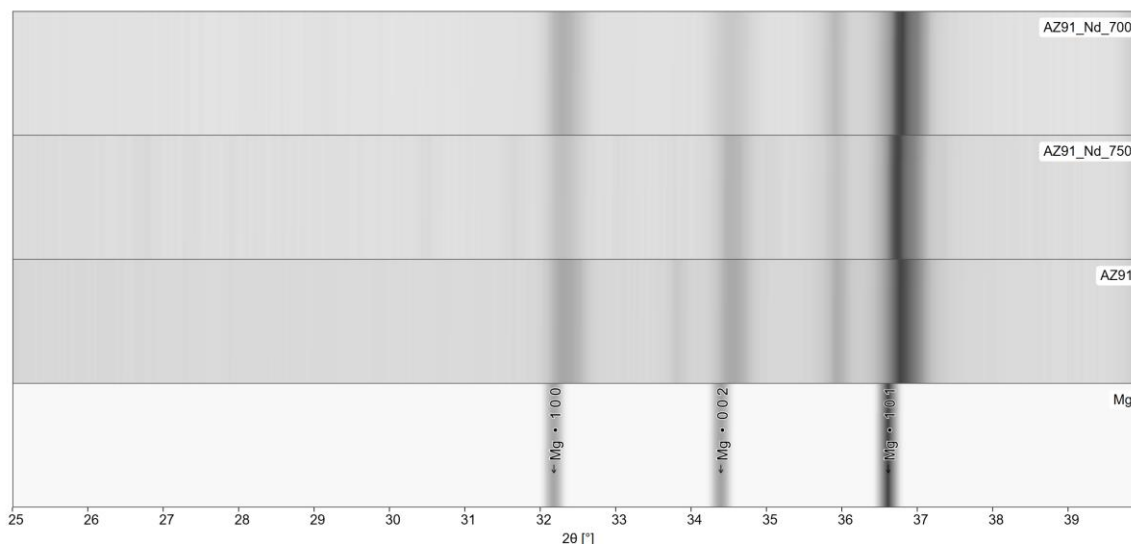


Rys. 70 Porównanie dyfraktogramów XRD próbek AZ91+Ce/700, AZ91+Ce/750, AZ91

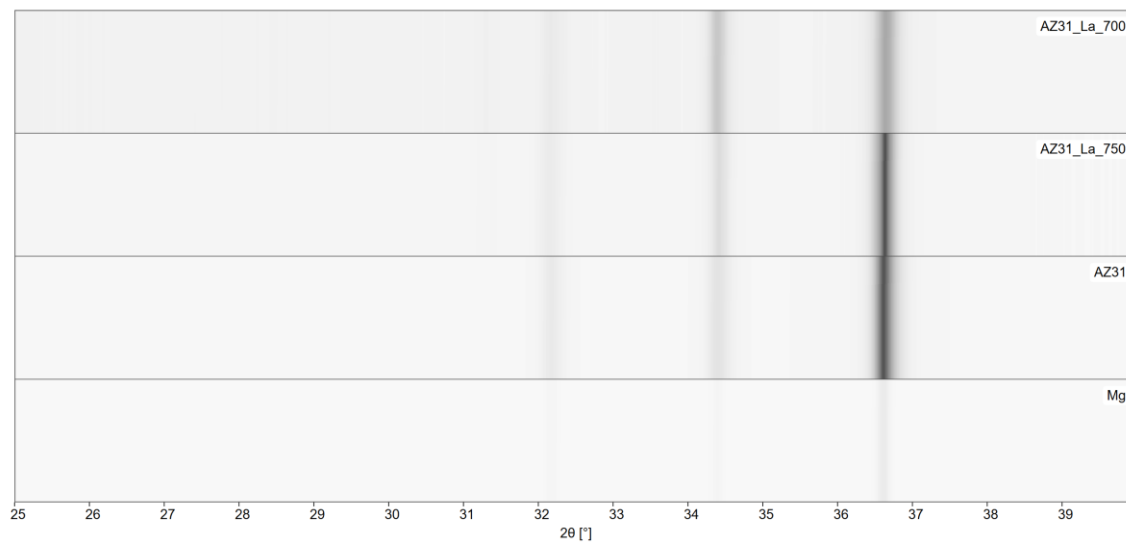
Dodatek Nd i La nie zmienił znacząco położenia refleksów Mg w stopie AZ31 (Rys. 71 i Rys.73). Podobnie jest dla stopu AZ91, gdzie jednak można zauważyć niewielkie przesunięcie refleksów w kierunku niższych kątów dla próbek modyfikowanych w temperaturze 750°C (Rys. 72 i Rys. 74). Na podstawie przedstawionych wyników analizy XRD stwierdzić można, że dodatek Nd i La nie wpłynął znacząco na zmianę parametrów sieci krystalicznej badanych stopów. Stwierdzono jedynie niewielkie zwiększenie parametrów komórki elementarnej dla stopu AZ91 modyfikowanego w temperaturze 750°C.



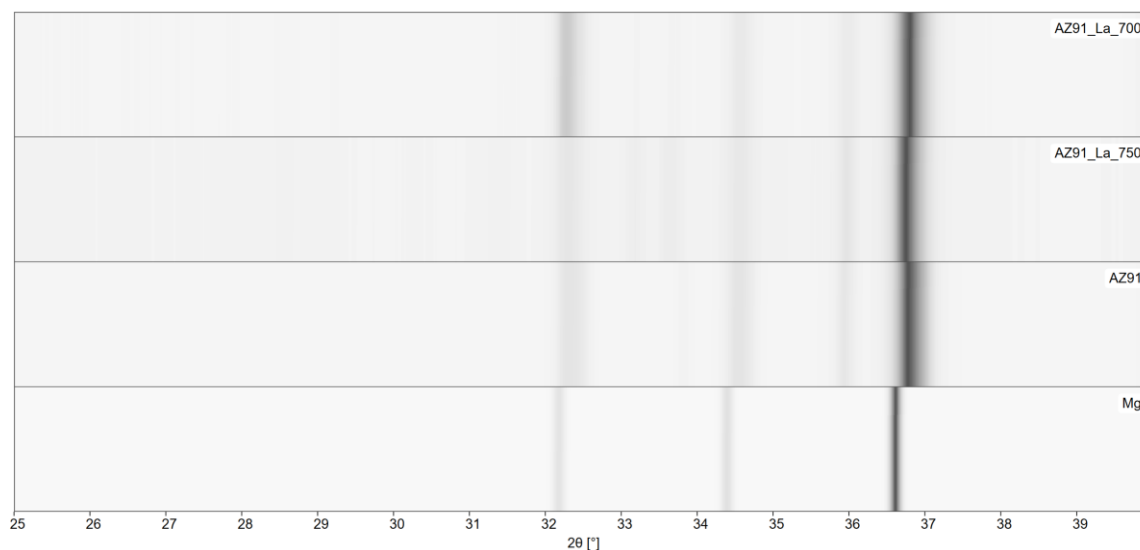
Rys. 71 Porównanie dyfraktogramów XRD próbek AZ31+Nd/700, AZ31+Nd/750 i AZ31



Rys. 72 Porównanie dyfraktogramów XRD próbek AZ91+Nd/700, AZ91+Nd/750 i AZ91



Rys. 73 Porównanie dyfraktogramów XRD próbek AZ31+La/700, AZ31+La/750 i AZ31

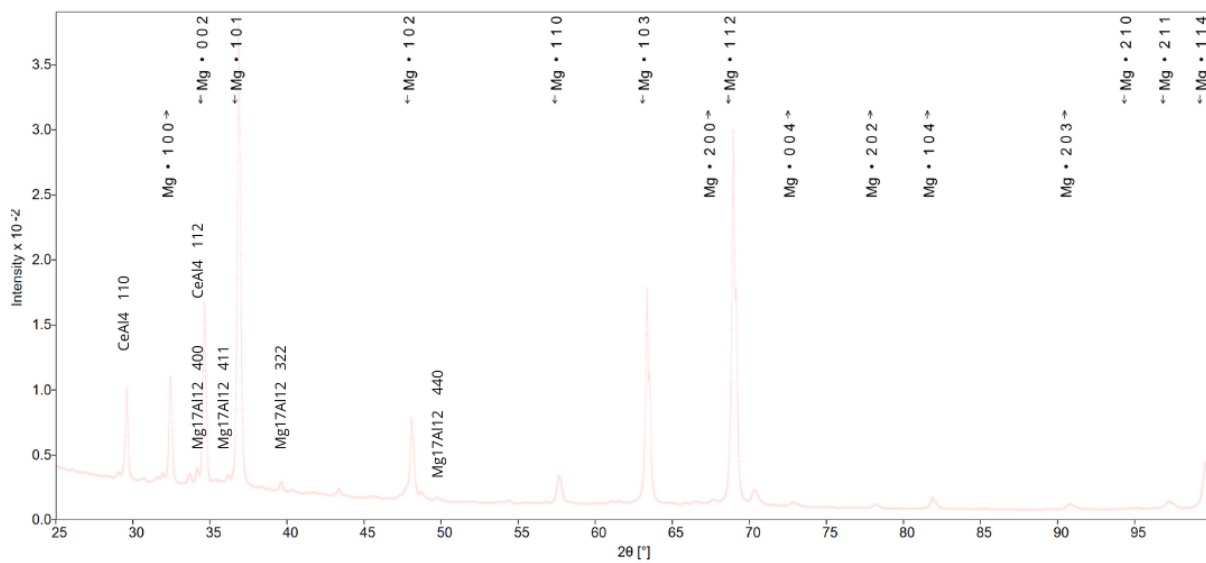


Rys. 74 Porównanie dyfraktogramów XRD próbek AZ91+La/700, AZ91+La/750 i AZ91

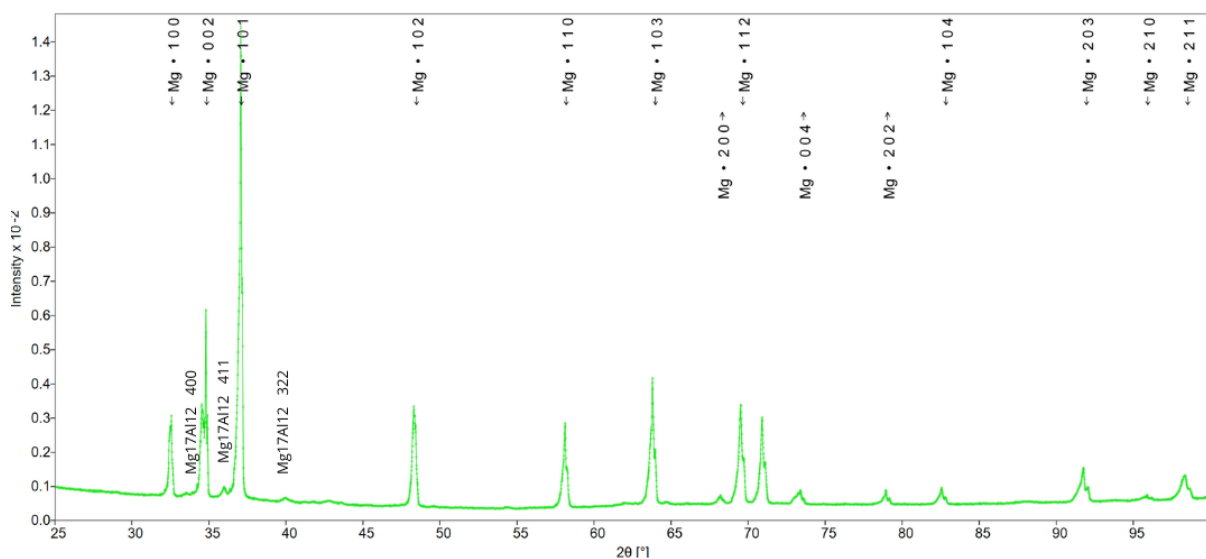
W próbkach stopu AZ31 z dodatkiem Ce głównymi zidentyfikowanymi fazami są Mg i $Mg_{17}Al_{12}$ (Rys.75, Rys. 76). Dla próbki AZ31+Ce/700 dodatkowo pojawiają się refleksy odpowiadające fazie Al_4Ce (Rys.75), Dla próbek stopu AZ91 jedynymi zidentyfikowanymi fazami są Mg i $Mg_{17}Al_{12}$ (rys. 77 i 78).

W próbkach z dodatkiem Ce występują następujące fazy:

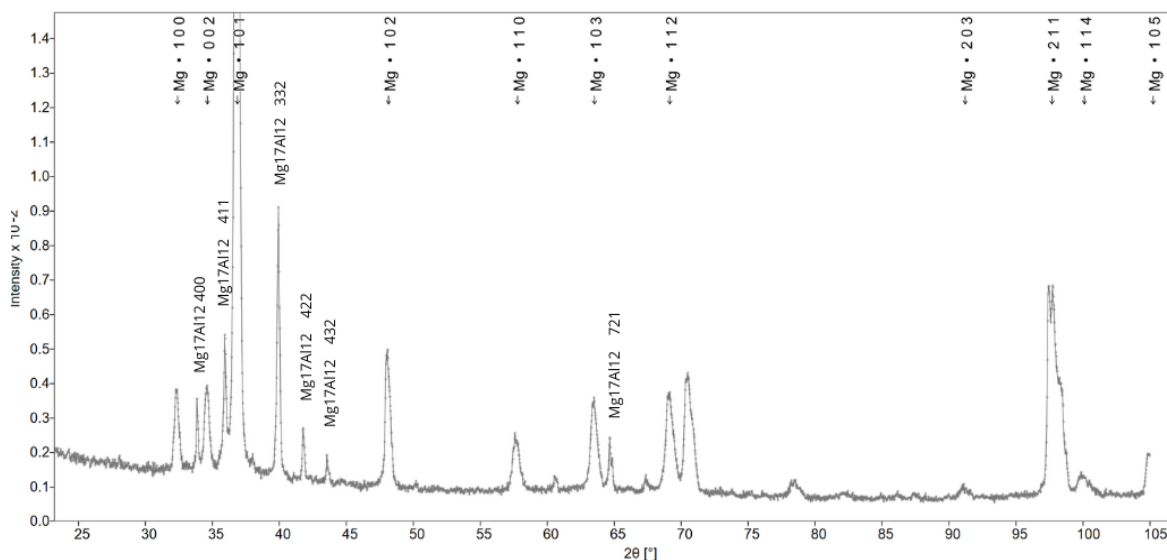
- Mg ($a=3.209 \text{ \AA}$, $c=5.211 \text{ \AA}$, $P63/mmc$),
- $Mg_{17}Al_{12}$ ($a = 10,545 \text{ \AA}$, $I4/mmm$),
- Al_4Ce ($a = 4,2731 \text{ \AA}$, $c = 11,05 \text{ \AA}$, $I4/mmm$).



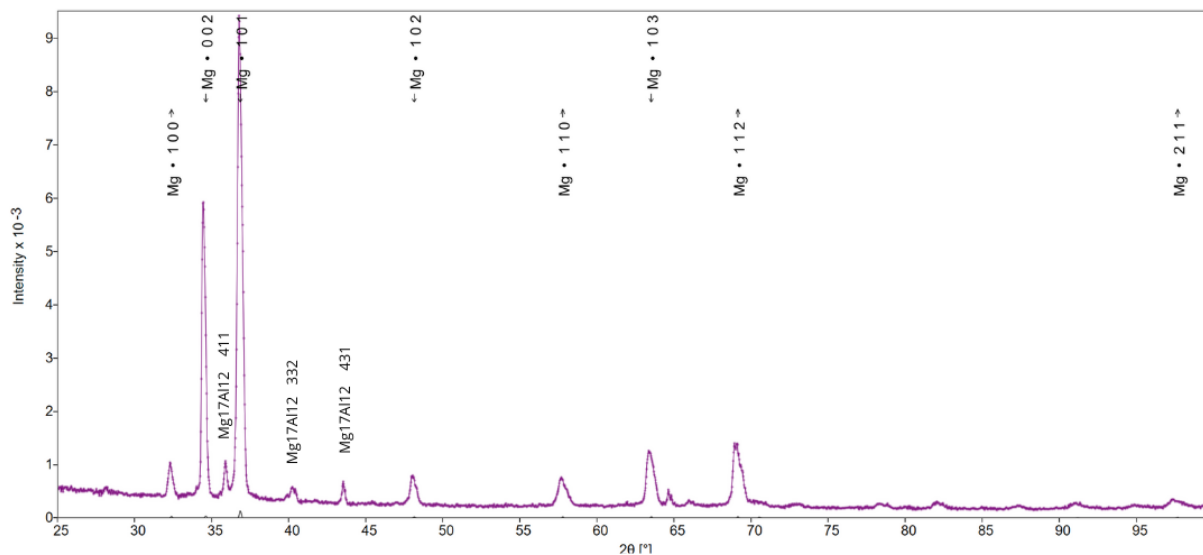
Rys. 75 Dyfraktogram XRD próbki AZ31+Ce/700



Rys. 76 Dyfraktogram XRD próbki AZ31+Ce/750



Rys. 77 Dyfraktogram XRD próbki AZ91+Ce/700



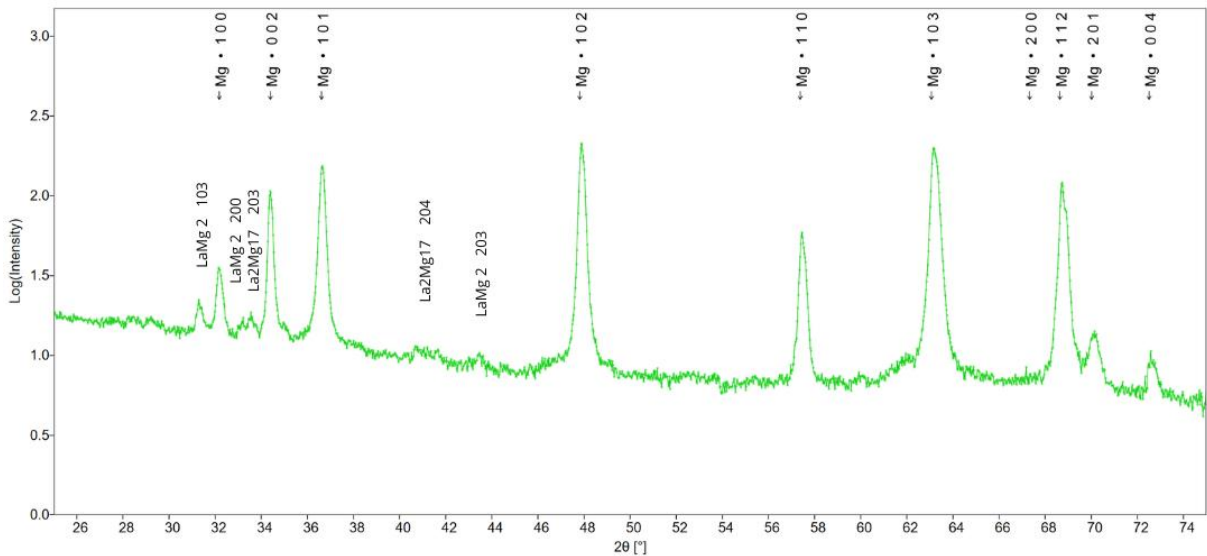
Rys. 78 Dyfraktogram XRD próbki AZ91+Ce/750

W próbkach z dodatkiem La zidentyfikowano następujące fazy (rys. 79-82):

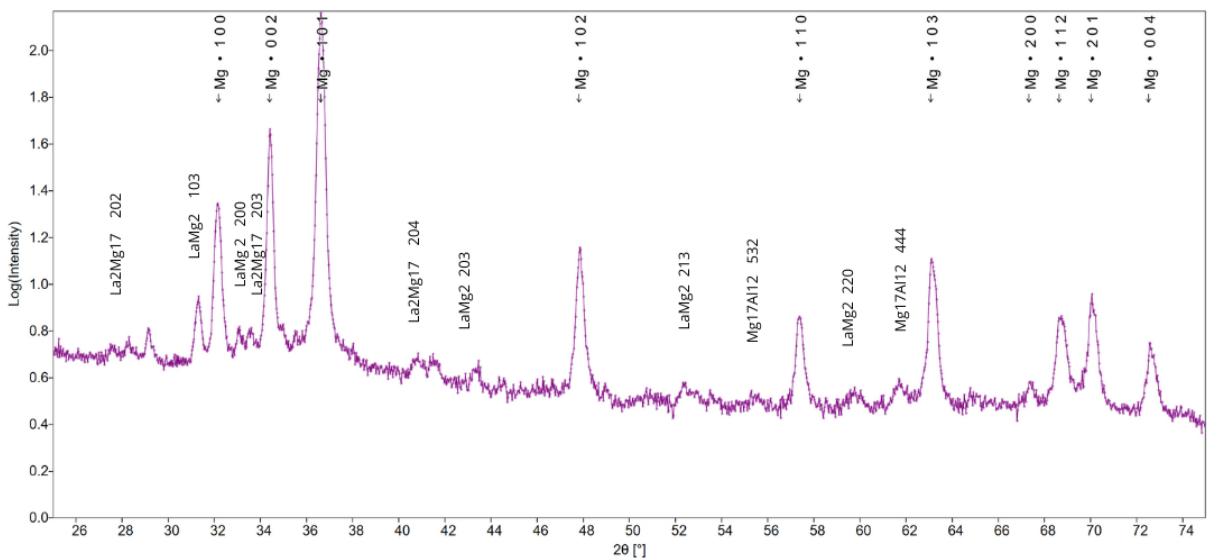
- Mg ($a=3.209 \text{ \AA}$, $c=5.211 \text{ \AA}$, $P63/mmc$),
- $Mg_{17}Al_{12}$ ($a = 10,545 \text{ \AA}$, $I4/mmm$),
- La_2Mg_{17} ($a= 10,3118 \text{ \AA}$, $c=10,1525 \text{ \AA}$, $P 63/mmc$),
- $LaMg_2$ ($a= 6,2161 \text{ \AA}$, $c= 10,1291 \text{ \AA}$, $P 63/mmc$).

W próbkach stopu AZ31 z dodatkiem La głównymi wykrytymi fazami są Mg, $Mg_{17}Al_{12}$ oraz $LaMg_2$. W przypadku próbki AZ31+La/750 obserwuje się znacznie większą intensywność refleksów przypisanych do fazy $LaMg_2$ w porównaniu do próbki AZ31+La/700. Świadczy to o

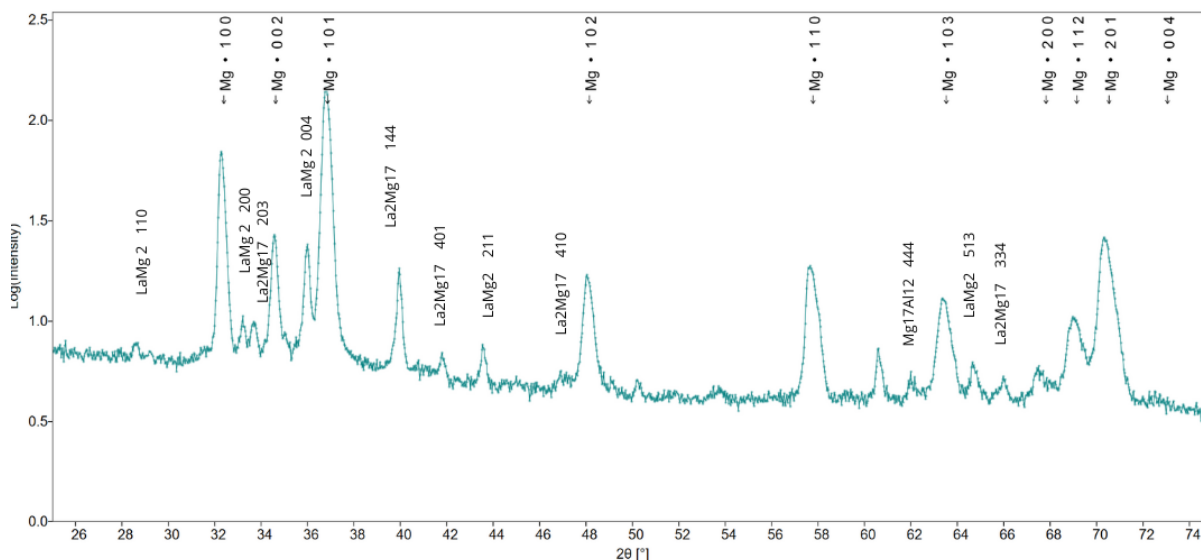
tym, że wyższa temperatura modyfikacji sprzyja tworzeniu fazy LaMg_2 kosztem czystej fazy Mg, co może być wynikiem intensywniejszej dyfuzji lantanu do magnezu.



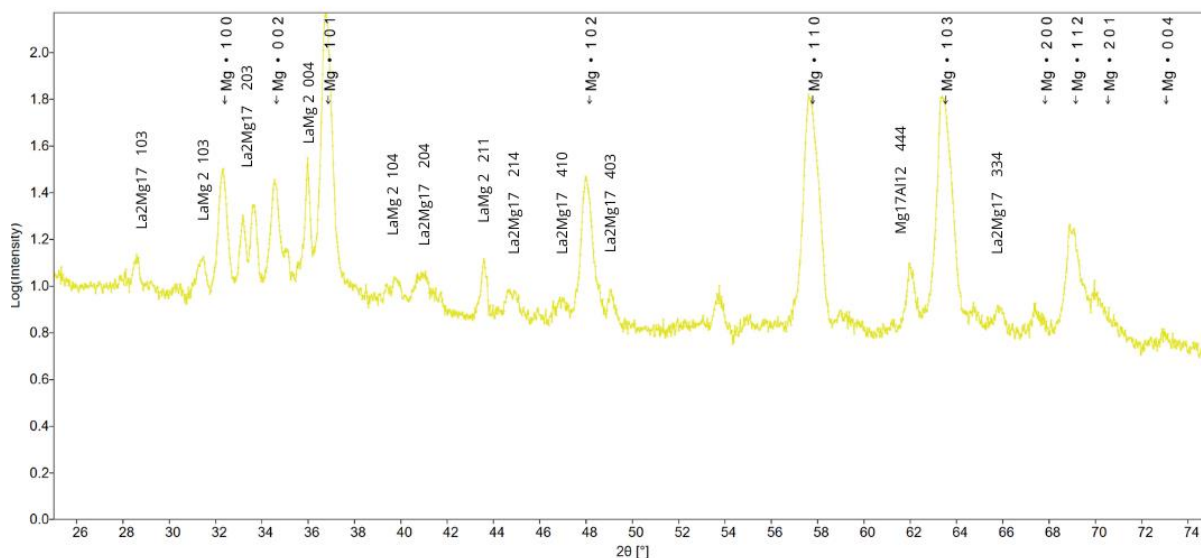
Rys. 79 Dyfraktogram XRD próbki AZ31+La/700



Rys. 80 Dyfraktogram XRD próbki AZ31+La/750



Rys. 81 Dyfraktogram XRD próbki AZ91+La/700

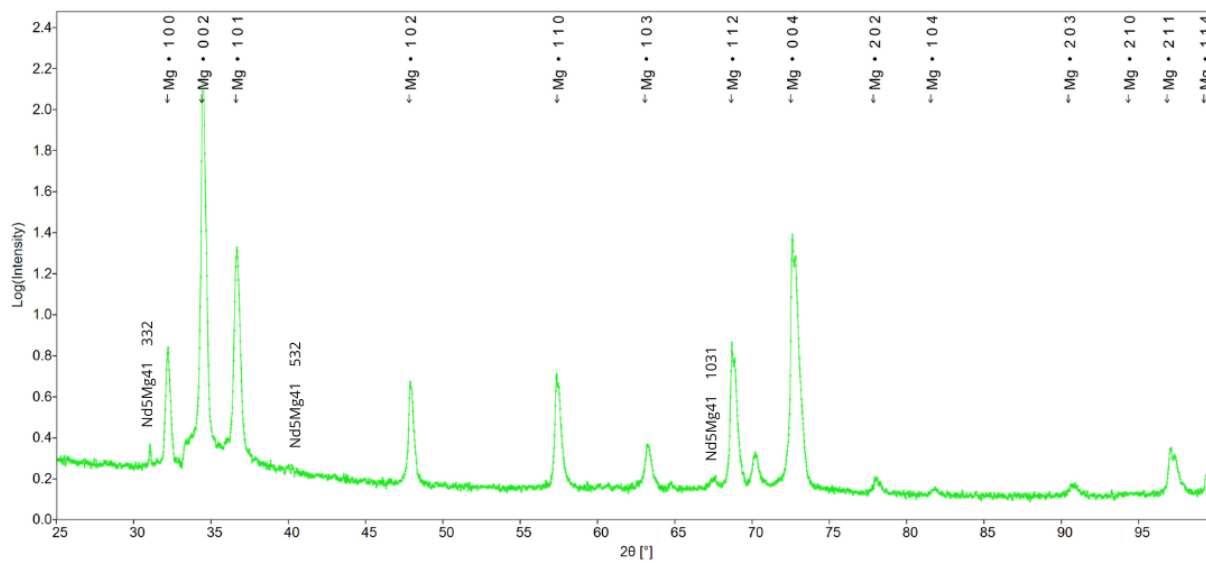


Rys. 82 Dyfraktogram XRD próbki AZ91+La/750

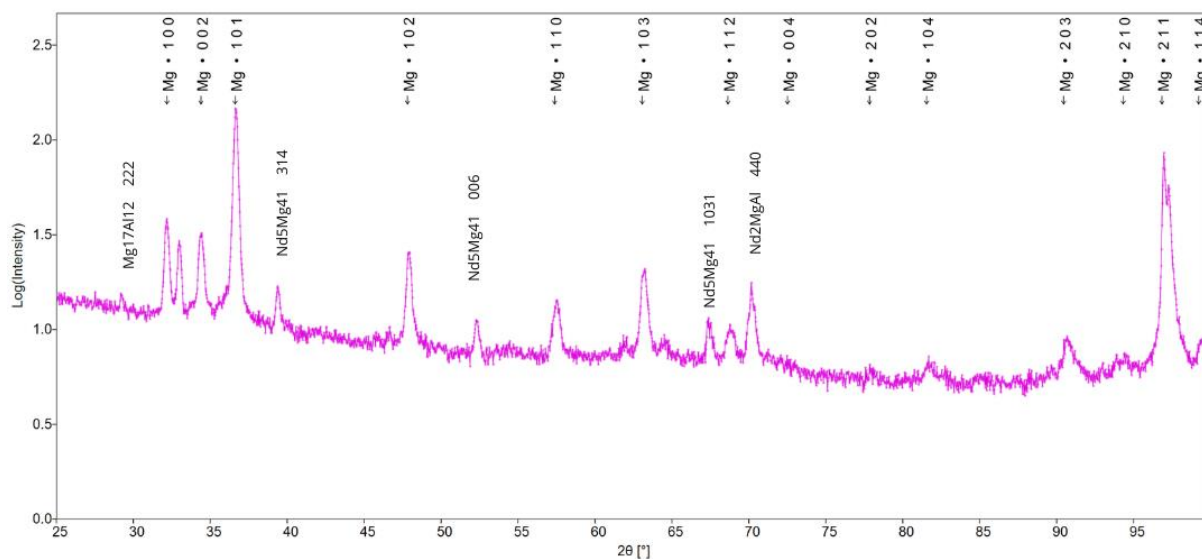
W próbkach z dodatkiem Nd zidentyfikowano następujące fazy (rys. 83-86):

- Mg ($a=3.209 \text{ \AA}$, $c=5.211 \text{ \AA}$, $P63/mmc$),
- Mg₁₇Al₁₂ ($a = 10,545 \text{ \AA}$, $I4/mmm$),
- Nd₅Mg₄₁ ($a= 14,6943 \text{ \AA}$, $c= 10,4534 \text{ \AA}$, $I4/m$),
- NdMg₂ ($a= 8,6652 \text{ \AA}$, $Fd\bar{3}m$).

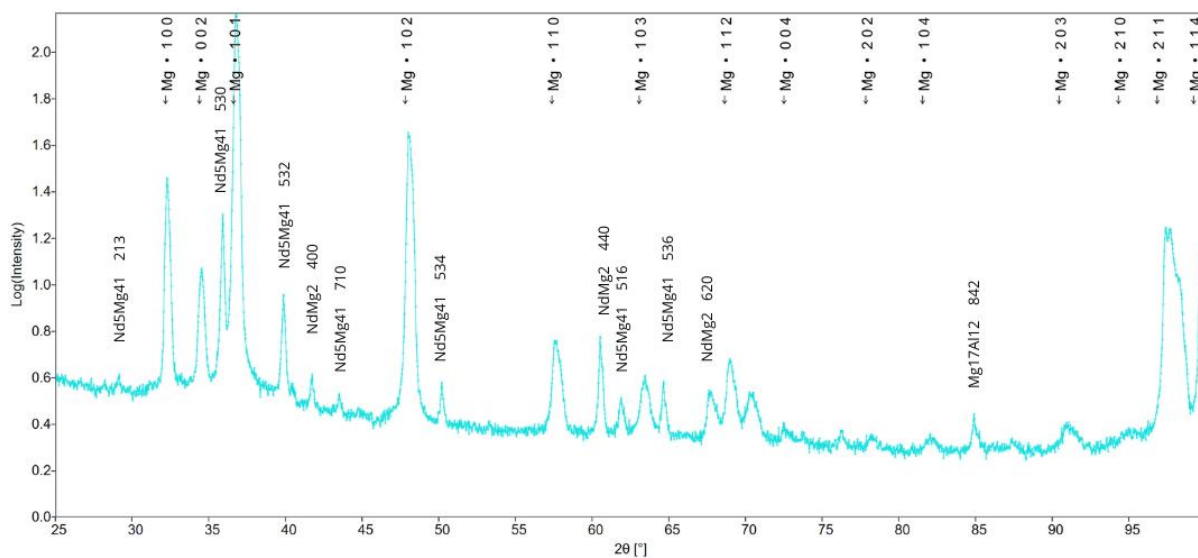
Głównymi fazami są Mg, Mg₁₇Al₁₂ oraz Nd₅Mg₄₁. Obecność fazy NdMg₂ wskazuje na interakcję między neodymem a magnezem, co sugeruje, że Nd tworzy stabilną fazę międzymetaliczną z magnezem w obu temperaturach modyfikacji (700°C i 750°C).



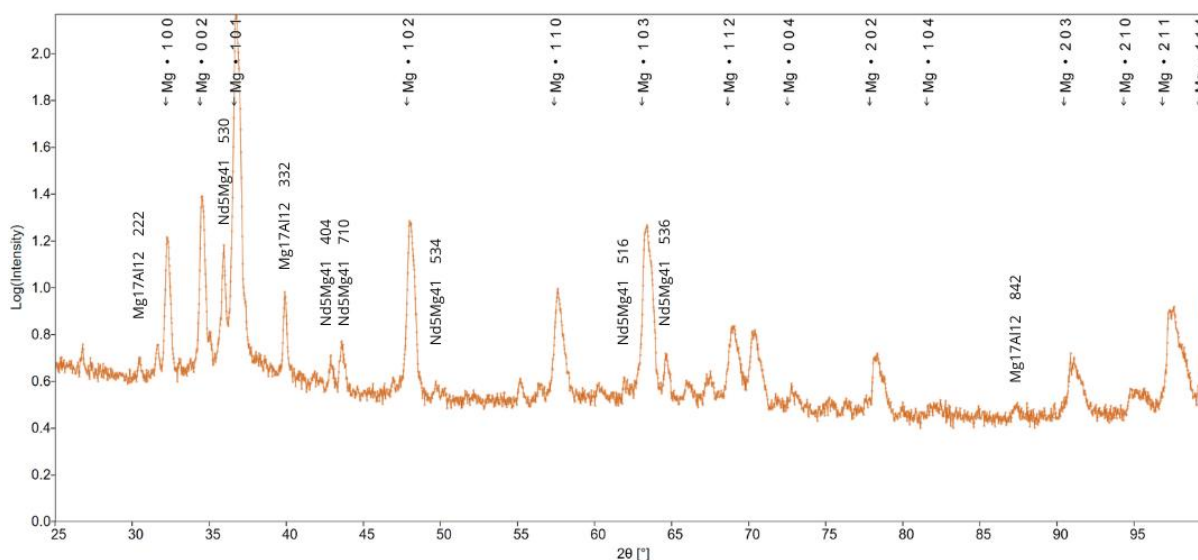
Rys. 83 Dyfraktogram XRD próbki AZ31+Nd/700



Rys. 84 Dyfraktogram XRD próbki AZ31+Nd/750



Rys. 85 Dyfraktogram XRD próbki AZ91+Nd/700



Rys. 86 Dyfraktogram XRD próbki AZ91+Nd/750

Analiza XRD przeprowadzona dla stopów AZ31 i AZ91 wykazała istotny wpływ dodatków pierwiastków takich jak Ce, La, Nd oraz temperatury na mikrostrukturę i stabilność krystaliczną tych materiałów. Dodatek pierwiastków ziem rzadkich przyczynił się do przesunięcia refleksów magnezu do wyższych kątów, szczególnie widoczne dla próbek modyfikowanych Ce, wynik ten potwierdzono w publikacji [66]. Analiza obecności faz międzymetalicznych w próbkach ujawniła różnorodne efekty w zależności od dodanego pierwiastka. W próbkach z dodatkiem ceru zidentyfikowano fazy Mg, Mg₁₇Al₁₂ oraz Al₄Ce. Faza Al₄Ce pojawiła się jedynie w próbce AZ31+Ce/700, co sugeruje, że tworzenie tej fazy jest selektywne w zależności od temperatury. Wyniki te są zgodne z wynikami literaturowymi [63]. Dla próbek z dodatkiem lantanu stwierdzono obecność faz Mg, Mg₁₇Al₁₂ oraz LaMg₂, przy czym intensywność refleksów LaMg₂ była znacząco wyższa dla próbki AZ31+La/750, co może świadczyć o intensywniejszej dyfuzji lantanu do magnezu przy wyższej temperaturze, wyniki te częściowo pokrywają się z doniesieniami literaturowymi, gdzie potwierdzono występowanie fazy Al₃La [71]. W próbkach zawierających neodym zidentyfikowano stabilną fazę Nd₅Mg₄₁, co sugeruje dobrą interakcję neodymu z magnezem w obu temperaturach modyfikacji (700°C i 750°C), co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [83,86].

6.4 Wyniki badań korozyjnych

Badania odporności na korozję stopów AZ31 i AZ91 (tablica 5) w różnych warunkach wykazuje znaczące różnice w zależności od dodatków stopowych (Ce, La, Nd) oraz temperatury modyfikacji (700°C i 750°C). Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek ceru w temperaturze 700°C szczególnie poprawia własności antykorozyjne. Potencjał obwodu otwartego (E_{ocp}) jest mniej negatywny dla próbek z dodatkami Ce, La i Nd w porównaniu do czystych stopów AZ31 i AZ91. Wzrost E_{ocp} wskazuje na wyższą odporność na korozję, co jest szczególnie widoczne dla próbek AZ31+Ce/700 oraz AZ31+La/700.

Gęstość prądu korozyjnego (J_{kor}) dla próbki AZ31+Ce/700 wynosi jedynie 2,6 μA/cm², co wskazuje na minimalną aktywność korozyjną i tym samym wysoką odporność na korozję. Natomiast wzrost temperatury modyfikacji do 750°C w przypadku tej próbki prowadzi do znaczącego wzrostu wartości J_{kor} (307,5 μA/cm²), co sugeruje obniżenie odporności na korozję. Podobny trend można zaobserwować w przypadku stopów AZ91, szczególnie w

kombinacjach z La/750 ($J_{kor} = 217,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) oraz Nd/750 ($J_{kor} = 204,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Wyniki te wskazują, że wyższa temperatura procesu (750°C) pogarsza odporność na korozję.

W przypadku próbki AZ31+Ce/700, E_{ocp} wynosi -1462 mV , co jest wyższe (mniej negatywne) niż dla czystego AZ31 (-1489 mV), sugerując poprawę odporności na korozję. Jednak w przypadku próbki AZ31+Nd/700, wartość E_{ocp} wynosi -1439 mV , co jest bardziej pozytywne niż w próbce referencyjnej, ale E_{kor} dla tej próbki wynosi -1405 mV , co jest bardziej negatywne niż dla czystego AZ31 (-1390 mV). Podobny efekt można zauważyć w przypadku próbki AZ31+Nd/750, gdzie E_{ocp} (-1465 mV) jest bardziej negatywne niż dla czystego AZ31, a E_{kor} (-1367 mV) wskazuje na poprawę, choć nie jest to jednoznaczna tendencja.

Tablica 5. Wyniki badań korozyjnych

	E_{ocp} [mV]	J_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	E_{kor} [mV]	R_{pol} [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$]	E_{pr} [mV]
AZ31	-1489	9,2	-1390	1,45	-1338
AZ31+Ce/700	-1462	2,6	-1274	10,06	-1152
AZ31+Ce/750	-1439	307,5	-1384	0,97	-
AZ31+La/700	-1484	8,3	-1469	5,9	-1237
AZ31+La/750	-1472	5,4	-1391	4,7	-1259
AZ31+Nd/700	-1439	36,2	-1405	0,9	-1286
AZ31+Nd/750	-1465	46,9	-1367	0,8	-1246
AZ91	-1489	50,5	-1420	0,3	-1391
AZ91+Ce/700	-1459	85,5	-1445	0,41	bd
AZ91+Ce/750	-1428	170,2	-1416	0,17	bd
AZ91+La/700	-1436	158,7	-1437	0,26	bd
AZ91+La/750	-1442	217,5	-1427	0,16	bd
AZ91+Nd/700	-1434	113,2	-1445	0,35	bd
AZ91+Nd/750	-1402	204,7	-1396	0,17	bd

Podobnie, w próbkach stopu AZ91, różnice między E_{ocp} a E_{kor} są subtelne i nie zawsze jednoznacznie wskazują na poprawę odporności korozyjnej. Przykładowo, dla próbki AZ91+Ce/700, wartość E_{ocp} wynosi -1459 mV (bardziej pozytywna niż dla AZ91), jednak E_{kor} dla tej próbki (-1445 mV) jest bardziej negatywne niż dla czystego AZ91 (-1420 mV), co sugeruje nieznaczne pogorszenie odporności korozyjnej.

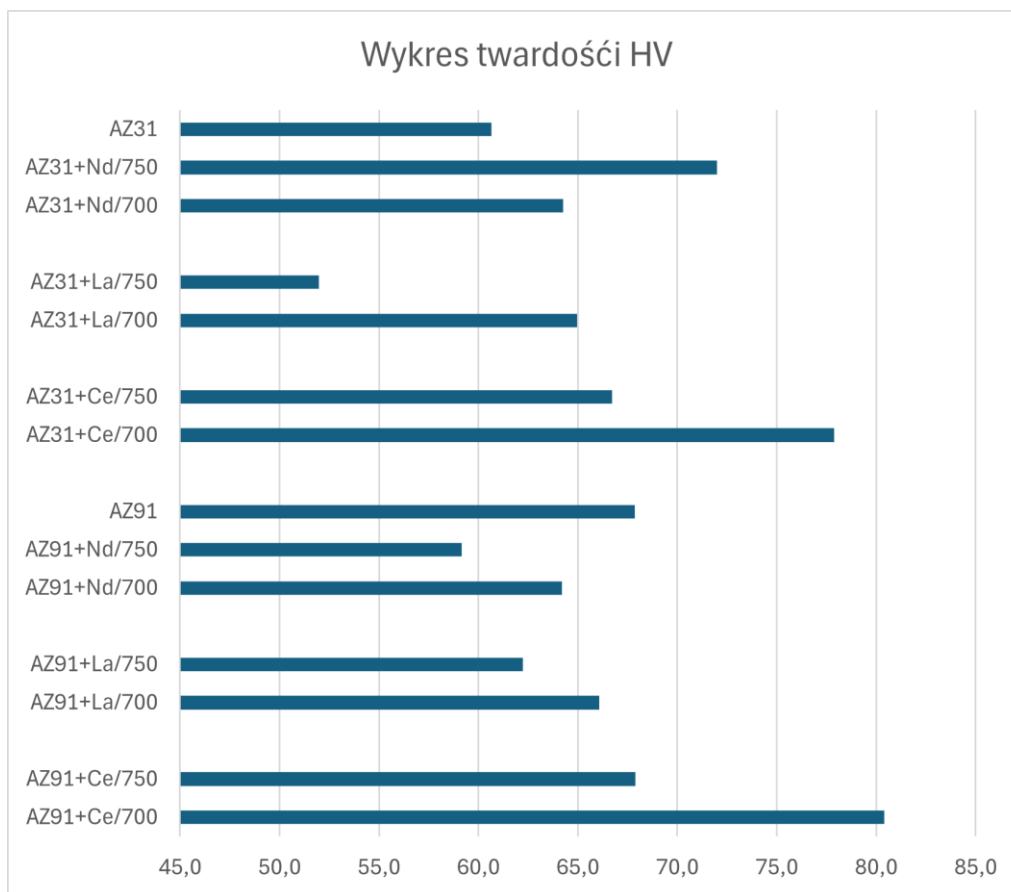
Dodatkowo, potencjał przebicia (E_{pr}) dla próbek z dodatkami Ce i La jest bardziej pozytywny niż dla pozostałych próbek, co sugeruje poprawę odporności na inicjację korozji wżerowej. Na podstawie analizy można stwierdzić, że kombinacja AZ31+Ce/700 wykazuje najlepszą

odporność na korozję, co potwierdzają zarówno niskie wartości J_{kor} , jak i wysokie wartości R_{pol} . Wyższa temperatura obróbki cieplnej (750°C) ogólnie pogarsza odporność na korozję dla obu stopów (AZ31 i AZ91) z dodatkami, co sugeruje, że optymalna temperatura dla poprawy własności antykorozyjnych to 700°C . W analizowanych próbkach dodatek Ce okazuje się bardziej skuteczny w poprawie odporności na korozję w porównaniu do La i Nd, szczególnie dla stopu AZ31.

6.5 Wyniki badań twardości

Na wykresie przedstawiono twardość (rys. 87) stopów magnezu z dodatkami pierwiastków ziem rzadkich po modyfikacji w temperaturze 700°C i 750°C . Dodatek neodymu wpływa na twardość stopów AZ31 i AZ91. Dla AZ31+Nd wyższa twardość uzyskiwana jest po modyfikacji w 750°C (72,0 HV) w porównaniu do 700°C (64,3 HV). W przypadku AZ91+Nd modyfikacja w niższej temperaturze (700°C) również daje wyższą twardość (64,2 HV) niż przy 750°C (59,2 HV). Lantan wykazuje inny wpływ. W stopie AZ31+La twardość po modyfikacji w niższej temperaturze (700°C) wynosi 65,0 HV, podczas gdy przy 750°C spada do 52,0 HV. Podobny efekt obserwujemy w przypadku AZ91+La, gdzie twardość w 700°C wynosi 66,1 HV, a przy 750°C jest niższa i wynosi 62,2 HV. Cer ma szczególnie korzystny wpływ na twardość stopów, szczególnie w temperaturze modyfikacji 700°C . Dla AZ31+Ce twardość wynosi wtedy 77,9 HV, a dla AZ91+Ce aż 80,4 HV. Po modyfikacji w wyższej temperaturze (750°C) twardość obu stopów z cerem spada odpowiednio do 66,7 HV (AZ31+Ce) i 67,9 HV (AZ91+Ce).

Porównując stopy bazowe, AZ91 osiąga wyższą twardość (67,9 HV) niż AZ31 (60,7 HV), co sugeruje jego lepsze własności mechaniczne. Ogólnie, temperatura modyfikacji (700°C) oraz dodatek ceru (Ce) sprzyjają uzyskaniu wyższej twardości w stopach magnezu.



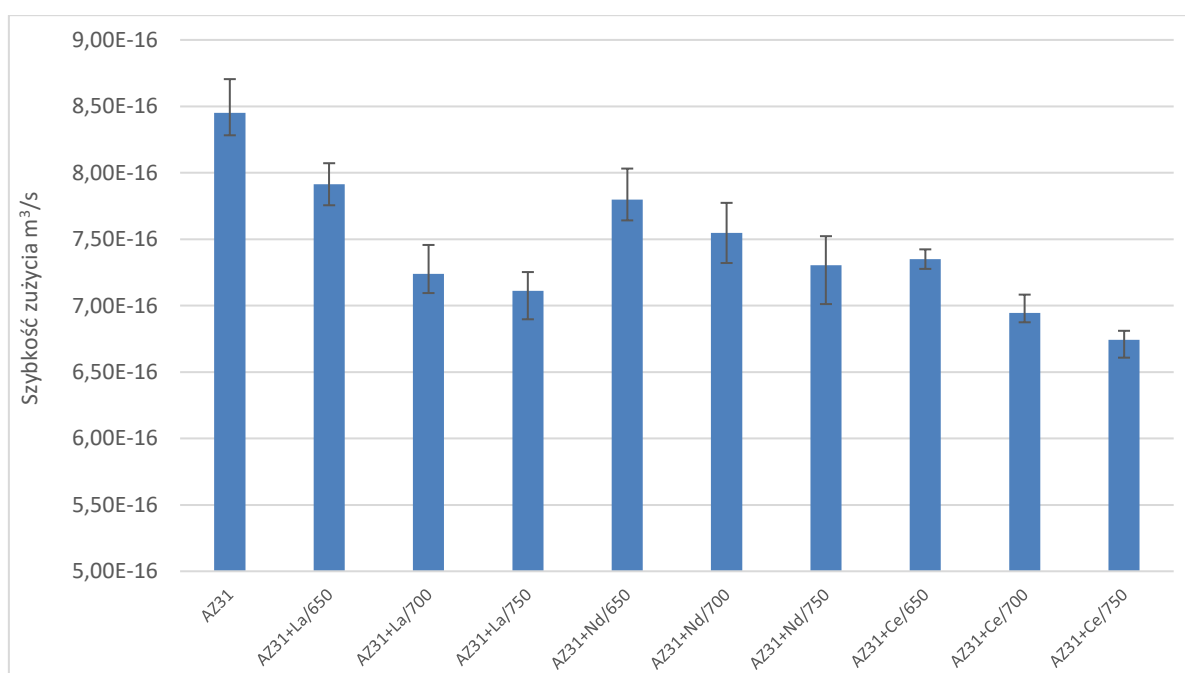
Rys. 87 Wyniki pomiarów twardości

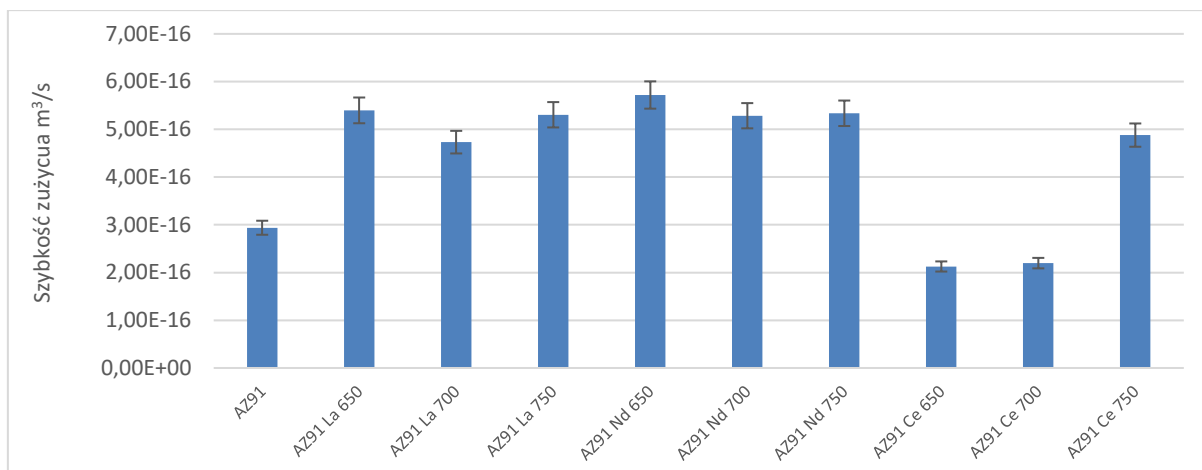
6.6 Wyniki badań trybologicznych

Na podstawie wykonanych testów odporności na ścieranie ujawniono wyraźny wpływ tlenków metali ziem rzadkich na odporności trybologiczną badanych stopów magnezu (rys. 88). W przypadku stopu AZ31 największy wzrost odporności trybologicznej ujawniono dla próbek modyfikowanych cerem. Średnia szybkość zużycia w stosunku do stopu wyjściowego zmalała odpowiednio o 13% dla temperatury modyfikacji 650°C oraz o 14% w przypadku temperatury 750°C. Pomiarzy szybkości zużycia wykazały również wpływ dodatków lantanu i neodymu na zwiększenie odporności trybologicznej. Średnia szybkość zużycia dla stopu AZ31 modyfikowanego w temperaturze 650°C po modyfikacji La zmniejszyła się o 6%, a w przypadku temperatury modyfikacji 750°C o 9%. Wprowadzenie dodatku Nd skutkowało zmniejszeniem szybkości zużycia od 8% dla stopu modyfikowanego w 650°C do 7% podczas badania stopu modyfikowanego w temperaturze 750°C. Jednocześnie, badania trybologiczne modyfikowanego stopu AZ31 wykazały wzrost odporności na ścieranie próbek wraz ze

wzrostem temperatury modyfikacji. W każdym z analizowanych wariantów dla AZ31 największą odporność na ścieranie ujawniono dla próbek odlewanych w temperaturze 750°C.

Badania trybologiczne stopu AZ91 ujawniły jego wyższą odporność na ścieranie w odniesieniu do AZ31. Szybkość zużycia stopu AZ91 wynosi $2,94E-16$ m³/s i jest o około $4,9E-16$ m³/s mniejsza od AZ31. Wprowadzenie lantanu do stopu AZ91 prowadzi jednak do znaczącego spadku odporności trybologicznej. Jest szczególnie widoczne przy próbkach modyfikowanych w temperaturze 650°C, gdzie zużycie jest większe o 83,7%. Znaczący spadek odporności trybologicznej zaobserwowano również dla próbek modyfikowanych w temperaturze 700°C (wzrost o 61%) oraz 750°C gdzie wzrost szybkości zużycia wzrósł o ponad 80% w odniesieniu do AZ91 bez dodatków. Szybkość zużycia próbek AZ91 z dodatkiem Nd wzrosła w odniesieniu do stopu wyjściowego od 94% dla próbek modyfikowanych w temperaturze 650°C do 79% w przypadku temperatury 700°C. Średnia szybkość zużycia zawierała się w przedziale od $5,29E-16$ m³/s (temperatura 700°C) do $5,72E-16$ m³/s dla stopu odlanego w temperaturze 650°C. W przypadku próbek Nd modyfikowanych w temperaturze 750°C szybkość zużycia wynosiła $5,43E-16$ m³/s. Znaczącą poprawę odporności trybologicznej zaobserwowano dla próbek modyfikowanych cerem. Pomiar ujawnił spadek szybkości zużycia od 25% dla próbki modyfikowanej w temperaturze 700°C do ponad 27 w przypadku próbki uzyskanej w 650°C. Zwiększenie temperatury do 750°C skutkowało wzrostem szybkości zużycia o 66%. Zestawienie średnich szybkości zużycia dla analizowanych próbek przedstawiono na rysunku 88.

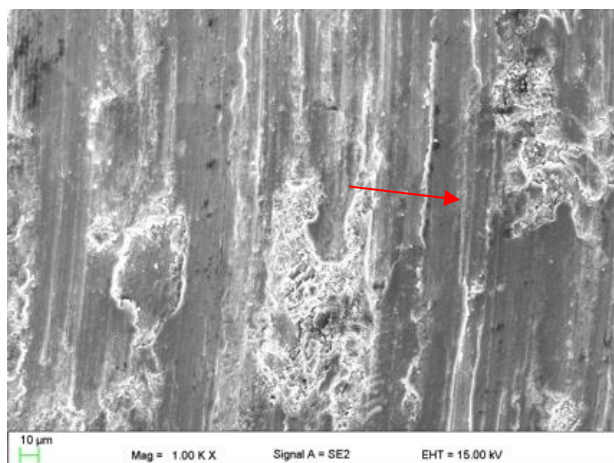




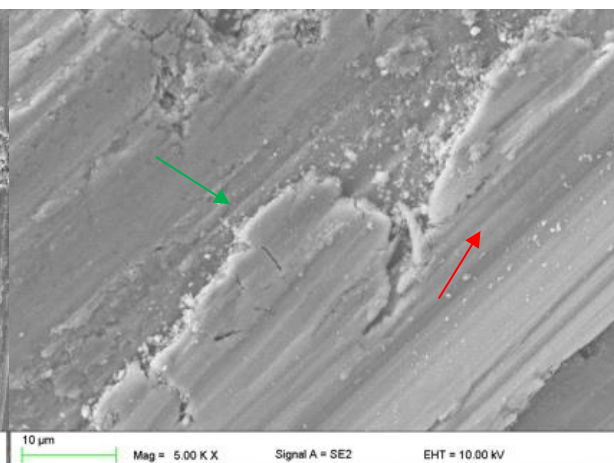
Rys. 88 Szybkość zużycia po teście ball-on-disk

Analiza śladów wytarcia otrzymanych na powierzchni próbek ze stopu AZ31 ujawniła występowanie delaminacji, oksydacji (zwłaszcza na krawędziach wyrw) oraz widocznego przy powiększeniu 5kx odkształcenia plastycznego w mikroobszarach (rys. 89). Jednocześnie wraz ze wzrostem temperatury stopowania ujawniono zmniejszenie częstości występowania delaminacji i mikropęknięć. Ślad wytarcia na powierzchni próbki ze stopu AZ31 z dodatkiem Ce modyfikowanego w temperaturze 650°C charakteryzował się stosunkowo niewielkim udziałem delaminacji, odkształcenia plastycznego oraz oksydacji w odniesieniu do stopu bez dodatku tlenków. Średnica wyrw na powierzchni wytarcia nie przekraczała 50 um. Wraz ze wzrostem temperatury modyfikacji powierzchnia delaminacji malała. W przypadku próbki uzyskanej w temperaturze 750°C średnica wyrw nie przekraczała 10um. Ponadto na powierzchni zaobserwowano nieliczne pęknięcia i ślady odkształcenia plastycznego. Wprowadzenie do stopu magnezu lantanu oraz neodymu również miało korzystny wpływ na chropowatość i falistość powierzchni oraz zredukowanie obszarów występowania delaminacji, odkształcenia plastycznego oraz bruzdowania. Skuteczność tych pierwiastków była znacznie mniejsza (rys. 89÷91) niż ceru.

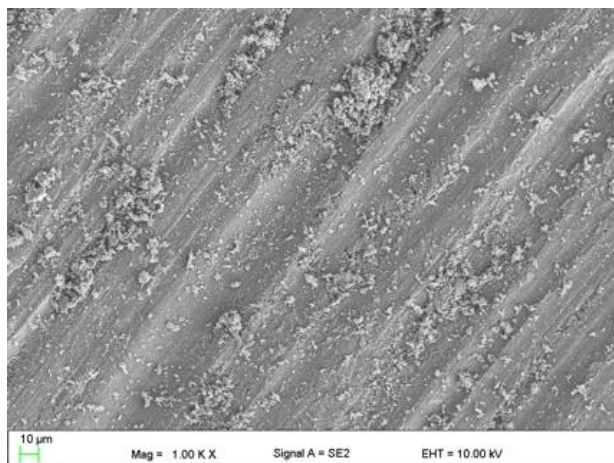
a)



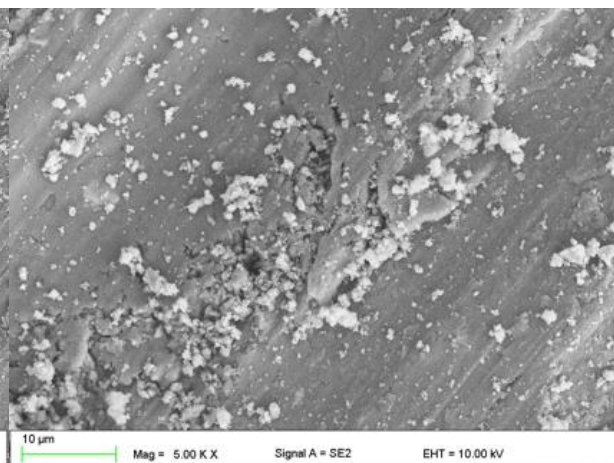
b)



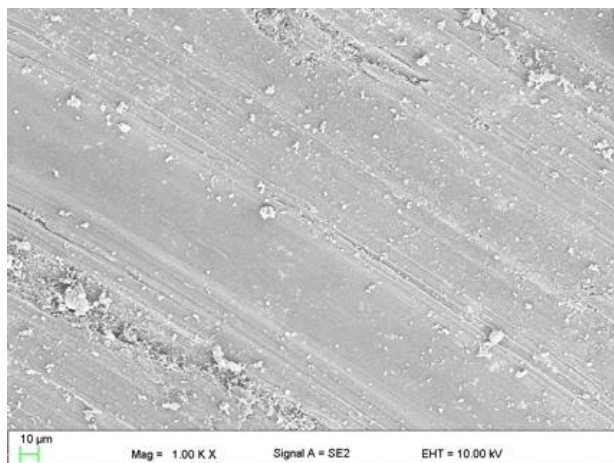
c)



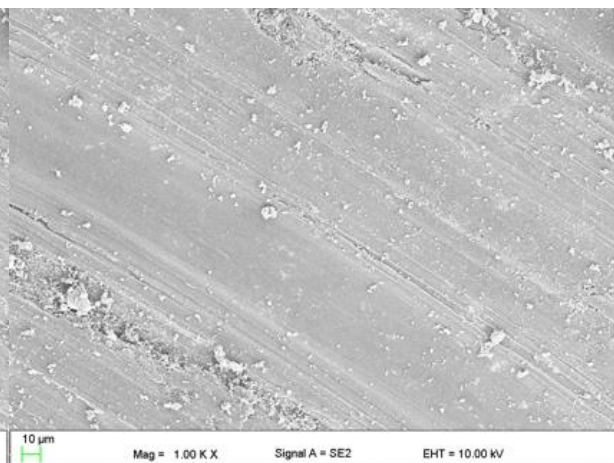
d)



e)

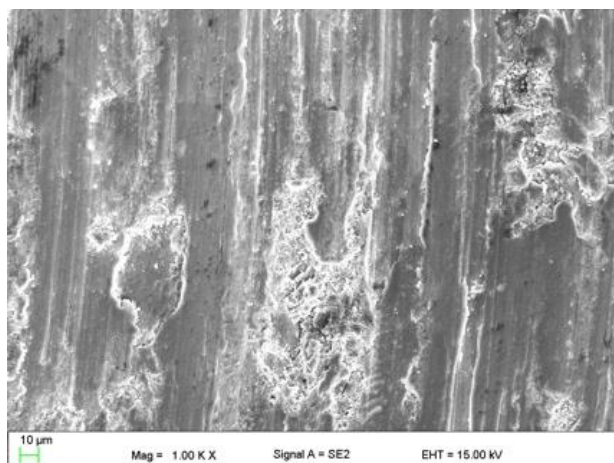


f)

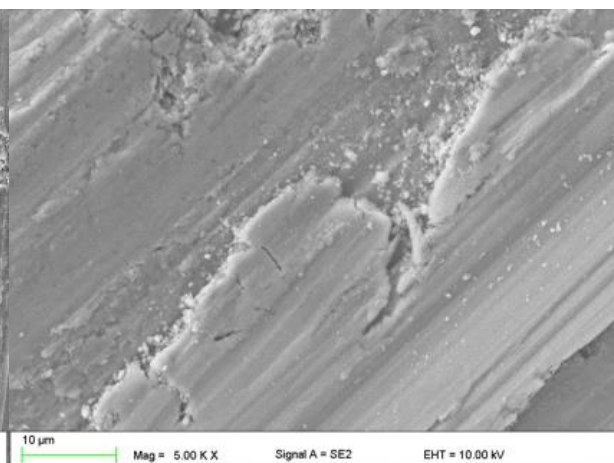


Rys. 89 Obraz zużycia po procesie ball-on-disk stopu a);b) AZ31+Ce/650, c);d) AZ31+Ce/700, e);f) AZ31+Ce/750

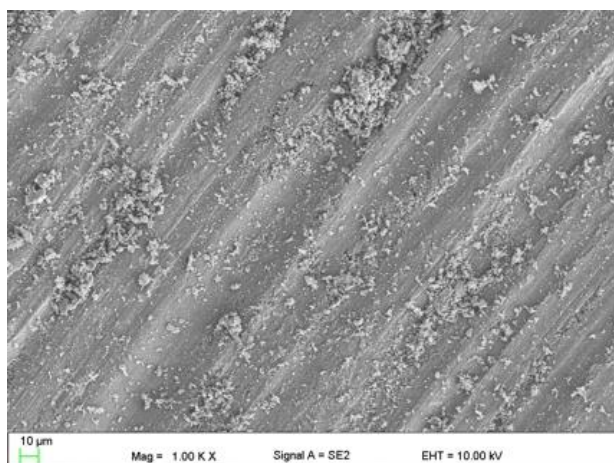
a)



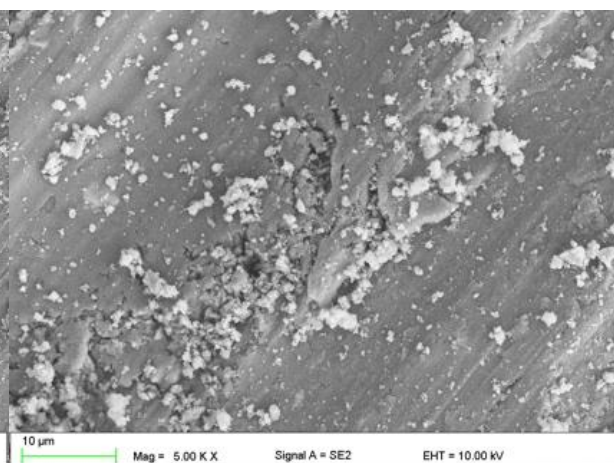
b)



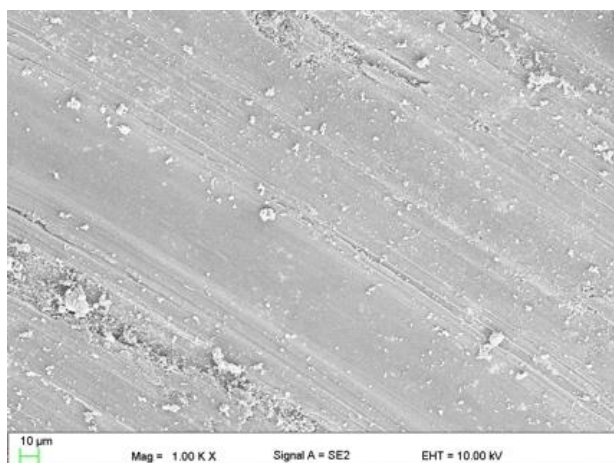
c)



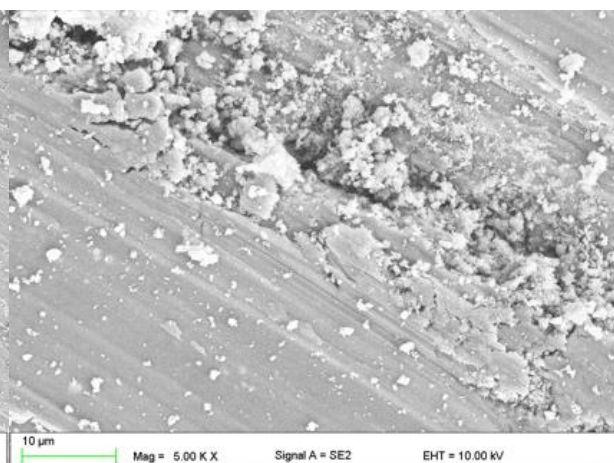
d)



e)

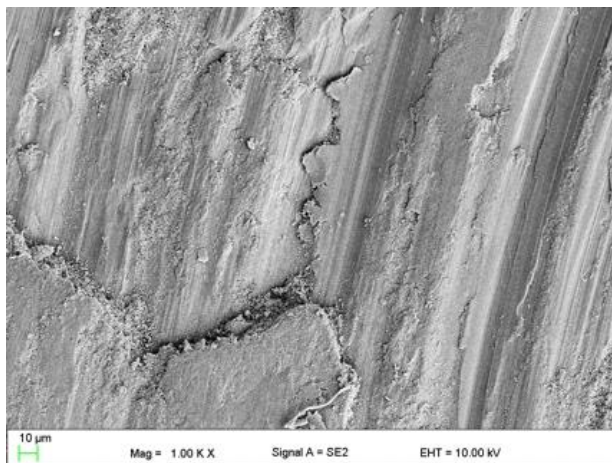


f)

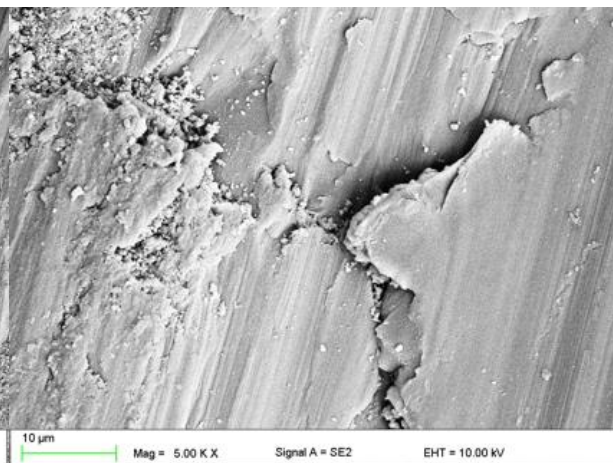


Rys. 90 Obraz zużycia po pracie ball-on-disk stopu a);b) AZ31+La/650, c);d) AZ31+ La /700, e);f) AZ31+ La /750

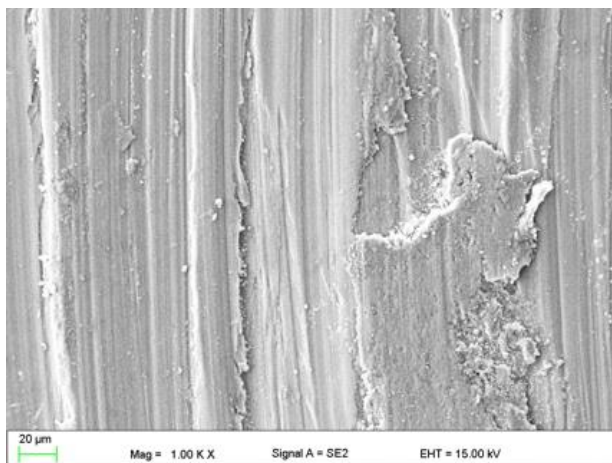
a)



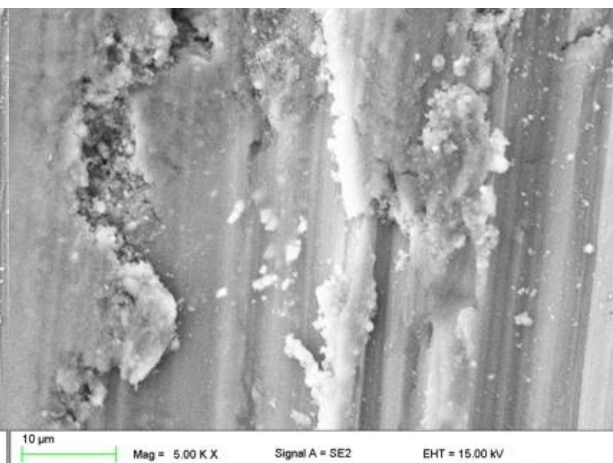
b)



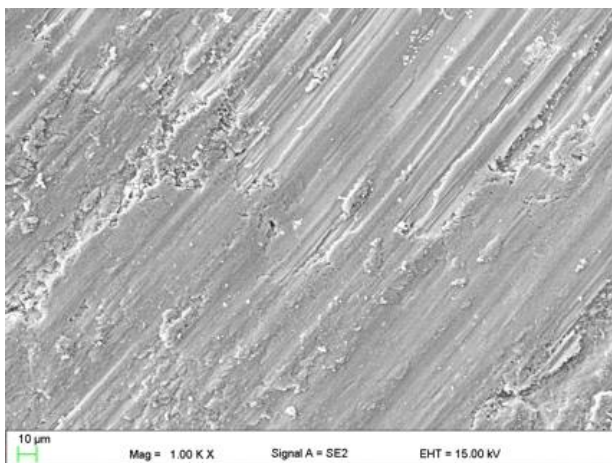
c)



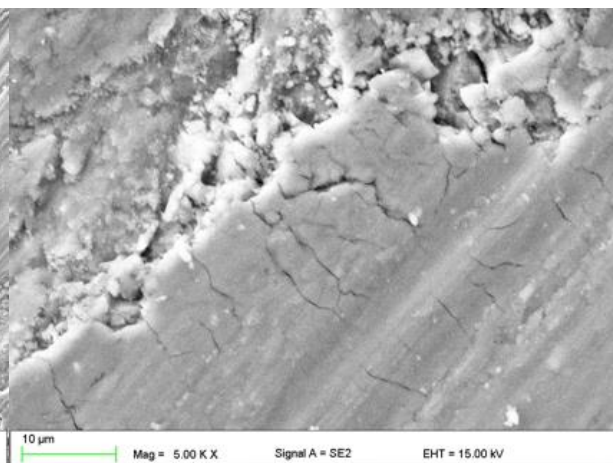
d)



e)

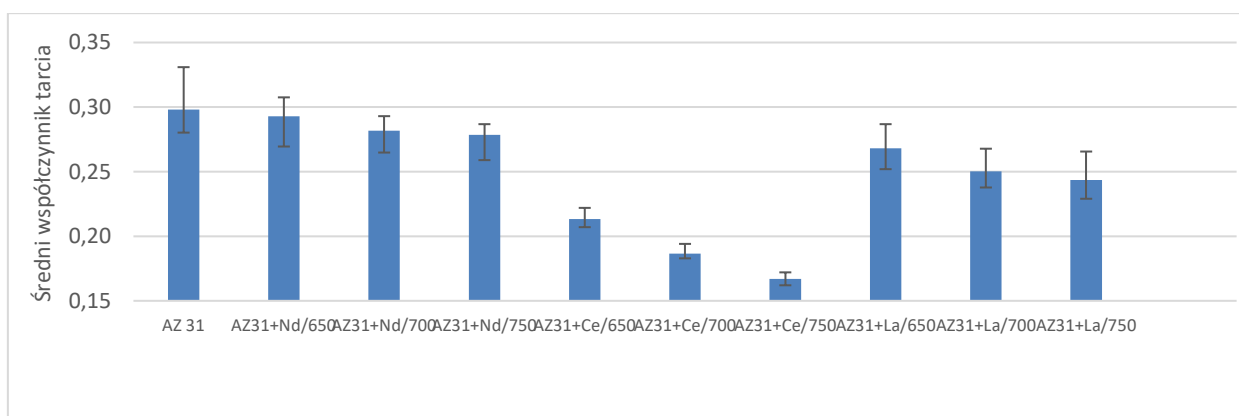


f)

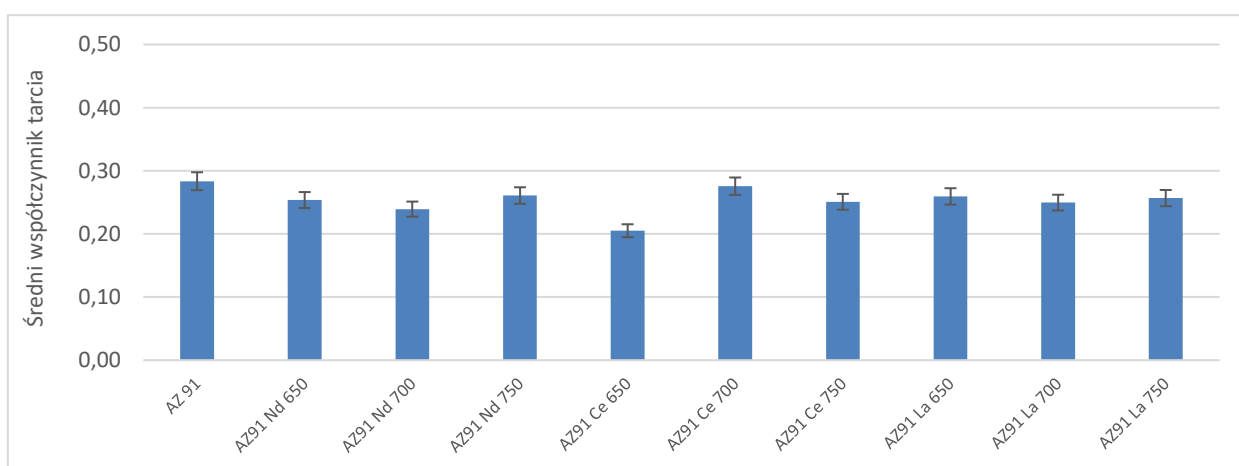


Rys. 91 Obraz zużycia po procesie ball-on-disk stopu a);b) AZ31+Nd/650, c);d) AZ31+ Nd /700, e);f) AZ31+ Nd /750

Dodanie ceru, lantanu oraz neodymu, zarówno do stopu AZ31 jak i czystego magnezu, pozwala na znaczące zmniejszenie wartości współczynnika tarcia. W przypadku wyjściowego stopu AZ31 współczynnik tarcia zawierał się w przedziale od $0,30 \pm 0,03$ dla temperatury 650°C do $0,29 \pm 0,02$ dla temperatury 750°C . Wprowadzenie La, Ce i Nd do stopu AZ31 skutkowało zmniejszeniem współczynnika tarcia. Najniższe wartości otrzymano dla próbek z dodatkiem Ce. W przypadku magnezu wartość współczynnika zawierała się w przedziale od $0,25 \pm 0,01$ dla temperatury 700°C do $0,21 \pm 0,03$ dla temperatury 750°C . Wartość współczynnika dla stopu z dodatkiem Ce zawierała się w przedziale od $0,21 \pm 0,02$ dla temperatury 650°C do $0,17 \pm 0,03$ dla temperatury 750°C . Dodatek lantanu pozwolił na zmniejszenie współczynnika do $0,24 \pm 0,03$ w przypadku stopu modyfikowanego w temperaturze 750°C natomiast w przypadku neodymu najniższa wartość współczynnika wynosiła $0,28 \pm 0,02$ (rys. 92).



Rys. 92 Średni współczynnik tarcia dla próbek stopu AZ31



Rys. 93 Średni współczynnik tarcia dla próbek stopu AZ91

Na podstawie analizy średniego współczynnika tarcia badanych próbek stopu magnezu AZ91 oraz stopu modyfikowanego Nd, Ce, La (rys. 93) w temperaturach 650 , 700 , 750°C ,

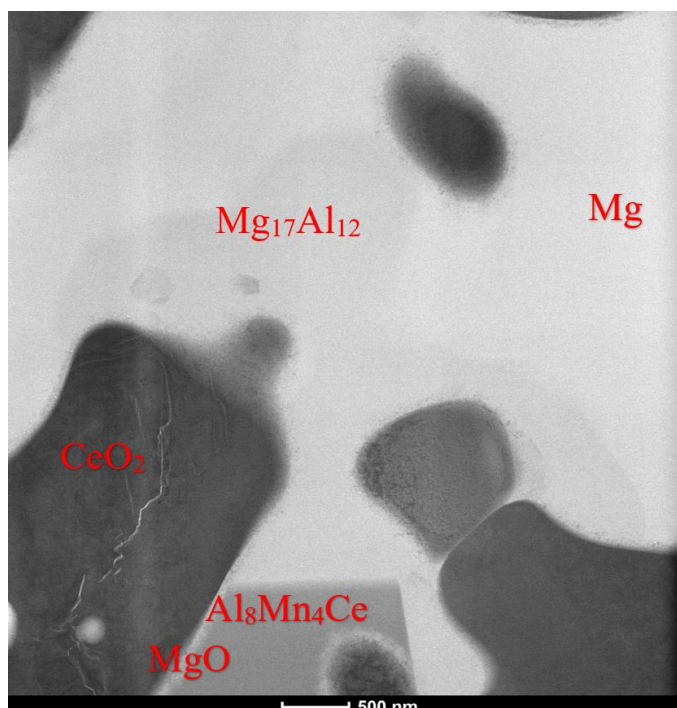
można zauważyć, że próbka AZ91 bez dodatków wykazuje najwyższy współczynnik tarcia w porównaniu z pozostałymi wariantami. Średnia wartość współczynnika dla AZ91 bez modyfikacji wynosi $0,28 \pm 0,06$. Dodanie pierwiastków, takich jak neodym, cer i lantan, wyraźnie obniża współczynnik tarcia, co sugeruje, że modyfikacje te wpływają korzystnie na własności tribologiczne stopu AZ91.

Wprowadzenie do AZ91 Nd skutkowało zmniejszeniem współczynnika tarcia względem stopu wyjściowego od 0,04 (próbka modyfikowana w 700°C) do 0,02 w przypadku modyfikacji w temperaturze 750°C . Podobnie próbki z dodatkiem Ce mają średni współczynnik tarcia na poziomie porównywalnym do próbek z Nd, z niewielką tendencją wzrostu w wyższych temperaturach. Najniższy współczynnik tarcia ($0,21 \pm 0,02$) ujawniono dla próbki z cerem dla temperatury 650°C . Próbki z dodatkiem La charakteryzują się stosunkowo stabilnym współczynnikiem tarcia w różnych temperaturach, co może wskazywać na większą stabilność tego stopu w zmiennych warunkach temperaturowych. Średnia wartość współczynnika tarcia próbek AZ91z La wynosi $0,25 \pm 0,05$.

Test trybologiczny ball on disk wykazał wyraźny wzrost odporności na ścieranie stopu AZ31 po wprowadzeniu wybranych metali ziem rzadkich. Ponadto ujawniono wzrost odporności na ścieranie wraz ze wzrostem temperatury modyfikacji. Najlepsze własności trybologiczne otrzymano po wprowadzeniu ceru. Wprowadzenie ceru do stopu AZ31 w 750°C spowodowało wzrost odporności na ścieranie o około 14% w stosunku do stopu wyjściowego. Znaczący spadek zużycia ujawniono również dla temperatury modyfikacji 700°C – około 13%, oraz 650°C – 13%. Odporność na ścieranie stopu AZ91 jest znacząco większa od stopu AZ31. Szybkość zużycia jest stopu AZ31 o około $4,9\text{E-}16 \text{ m}^3/\text{s}$ większa od AZ91. Wprowadzenie Nd i La nie wpływa na poprawę odporności trybologicznej. Modyfikacja stopu AZ91 cerem skutkowałą poprawą własności trybologicznych dla temperatury 650 i 700°C . Szybkość zużycia dla próbek AZ91 z dodatkiem Ce modyfikowanych w temperaturze 650 i 700 była odpowiednio o $0,81\text{E-}16$ i $0,74 \text{E-}16 \text{ m}^3/\text{s}$ mniejsza od stopu bez dodatków

6.7 Wyniki badań TEM

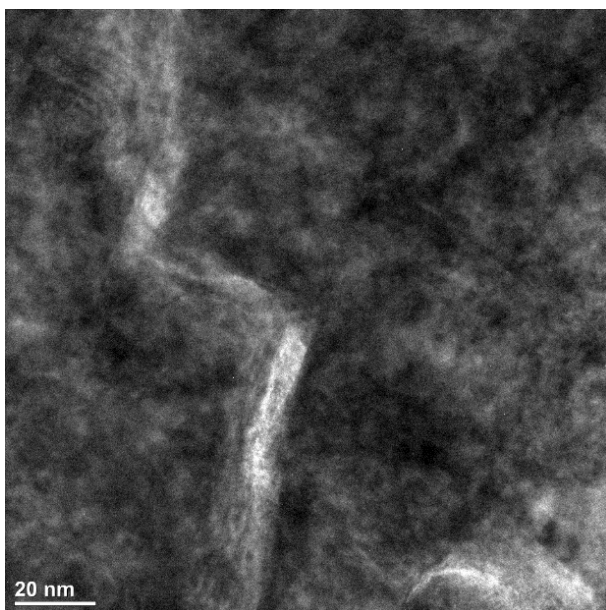
Badania wykonane na wybranym fragmencie próbki AZ31+Ce/750 w formie lamelki z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego pozwoliły na wyróżnienie pięciu charakterystycznych faz w wytworzonym materiale oraz analizę obszarów granicy między fazą ceramiczną a stopem. Na rysunku 94 przedstawiono obraz STEM-BF z zidentyfikowanymi fazami. Faza ceramiczna CeO_2 (F m-3 m, $a=5.40972$) została zidentyfikowana na podstawie dyfrakcji elektronowej SAED (Rys. 95b). W trakcie badań zaobserwowano również nanopęknięcia o szerokości 10-15 nm i długości kilku mikrometrów, co przedstawiono na rysunku 95.a Zaobserwowane nanopęknięcia są szczególnie interesujące, ponieważ zostały zinfiltrowane przez fazę metaliczną podczas procesu przetapiania. To sugeruje, że faza metaliczna może odgrywać rolę we wzmocnieniu struktury otrzymanych stopów, zwłaszcza w obszarach, gdzie występują pęknięcia.



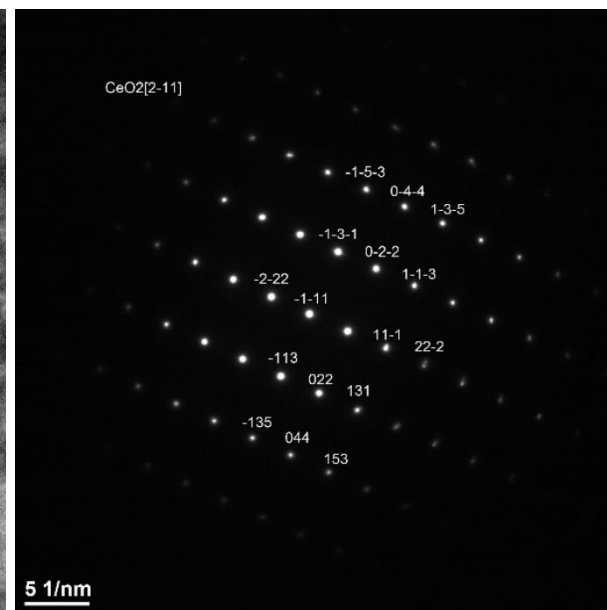
Rys. 94 Obraz BF fragmentu lamelki z próbki AZ31+Ce/750

Wydzielenia fazy $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$ o strukturze krystalicznej I 4/m m m, z parametrami komórki elementarnej $a=8.94 \text{ \AA}$ i $c=5.133 \text{ \AA}$ również zostały zidentyfikowane w strukturze. Identyfikacja została dokonana na podstawie badań składu chemicznego przy użyciu spektroskopii EDS (Al -58.6%, Mn - 32.3%, Ce -8.9%) oraz dyfrakcji elektronów. Wydzielenie tej fazy jest zorientowane w kierunku [1-25], co zostało przedstawione na rysunku 96 a,b.

a)



b)

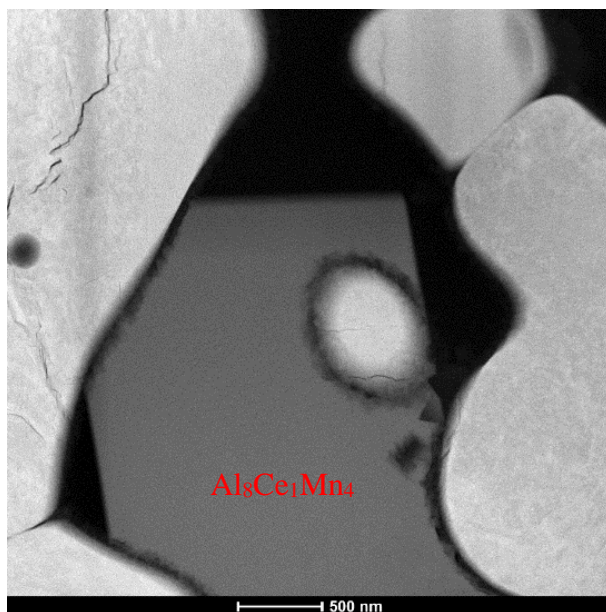


Rys. 95 Wydzielenie CeO₂ w stopie AZ31+Ce/750. a) obraz HRTEM fazy CeO₂, b) obraz SAED fazy CeO₂ zorientowanej w kierunku [2-11]

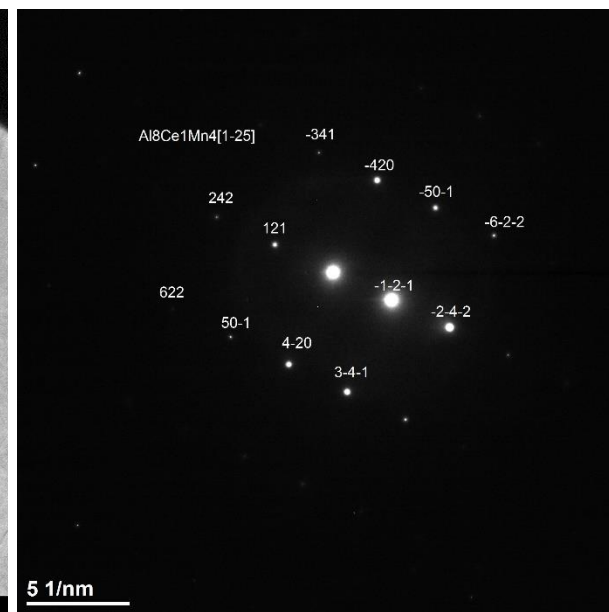
Charakterystyczną cechą obserwowanych wydzieleni jest ich duża foremność. Powstają one w wyniku procesu, w którym aluminium i mangan ze stopu łączą się z cerem. Cer dyfunduje do roztopionego stopu z fazy ceramicznej, co jest istotnym etapem w formowaniu wydzieleni. Warto również zauważyć, że występowanie wydzieleni tego typu potwierdza dyfuzję ceru z tlenku ceru do stopu magnezu.

W badaniach została zidentyfikowana również eutektyka Mg₁₇Al₁₂. Struktura krystaliczna tej fazy jest opisana przez grupę przestrzenną I-4 3 m, a jej stała sieciowa wynosi $a=10.549 \text{ \AA}$. Rysunek 97 przedstawia analizę granicy między fazą Al₈Ce₁Mn₄ a eutektyką Mg₁₇Al₁₂. Potwierdzono, że obie fazy wykazują dobre dopasowanie na granicy, co jest decydujące dla utrzymania własności mechanicznych materiału. Co więcej, brak jest nieciągłości w skali atomowej między tymi fazami, co sugeruje, że granica między nimi jest koherentna lub półkoherentna. Takie połączenie gwarantuje podwyższoną odporność na ścieranie i niski współczynnik tarcia. Dobre połączenie między fazami, brak porów oraz nieciągłości na granicy są wskaźnikami wysokiej jakości połączenia faz. Rysunek 97 a-c obrazuje różne miejsca granicy międzyfazowej. Dodatkowo, obserwacja gradientowego połączenia między tymi fazami wskazuje na możliwość tworzenia stabilnych i trwałych struktur. Wszystko to razem pozwala stwierdzić, że występowanie wydzieleni fazy Al₈Ce₁Mn₄ nie obniża własności mechanicznych materiału, co jest obiecujące z punktu widzenia jego potencjalnych zastosowań w inżynierii materiałowej.

a)



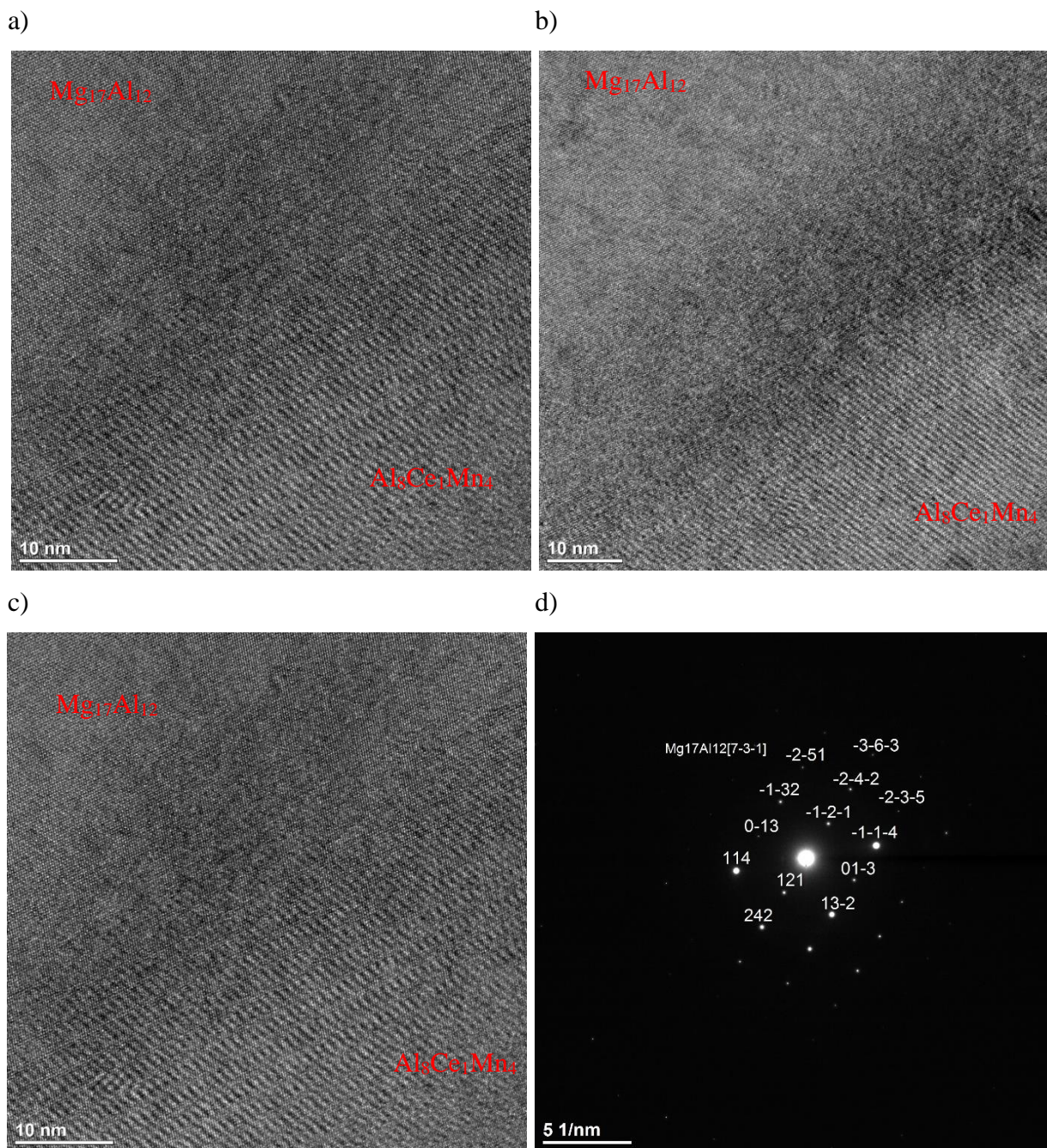
b)



Rys. 96 Wydzielenie $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$ w stopie AZ31+Ce/750. a) obraz HAADF, b) obraz SAED

Faza zidentyfikowana jako MgO (F m-3 m, $a=4.217 \text{ \AA}$), występuje na powierzchni styku fazy ceramicznej z innymi fazami (Rys. 98). We wszystkich przypadkach jej grubość wynosi około 50-100 nm. Faza MgO charakteryzuje się w badanym materiale wysoką polikrystalicznością z rozmiarem ziaren około 10-15 nm (rys. 98-101). Warstwa wytworzonego MgO między CeO_2 a wydzieleniem $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$, charakteryzuje się dobrym dopasowaniem z płynnym przejściem z fazy ceramicznej do fazy tlenkowej, a następnie do wydzielenia. Nie jest widoczna porowatość oraz pęknięcia (Rys. 98). Wynika to z dyfuzyjnego procesu tworzenia się warstwy tlenkowej. Cer dyfunduje do fazy metalicznej, a następnie wydziela się w postaci $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$, natomiast tlen z ceramiki oraz metal z fazy metalicznej tworzą na granicy kontaktu ceramika-metal warstwę tlenkową o silnym połączeniu między obydwooma fazami (rys. 101).

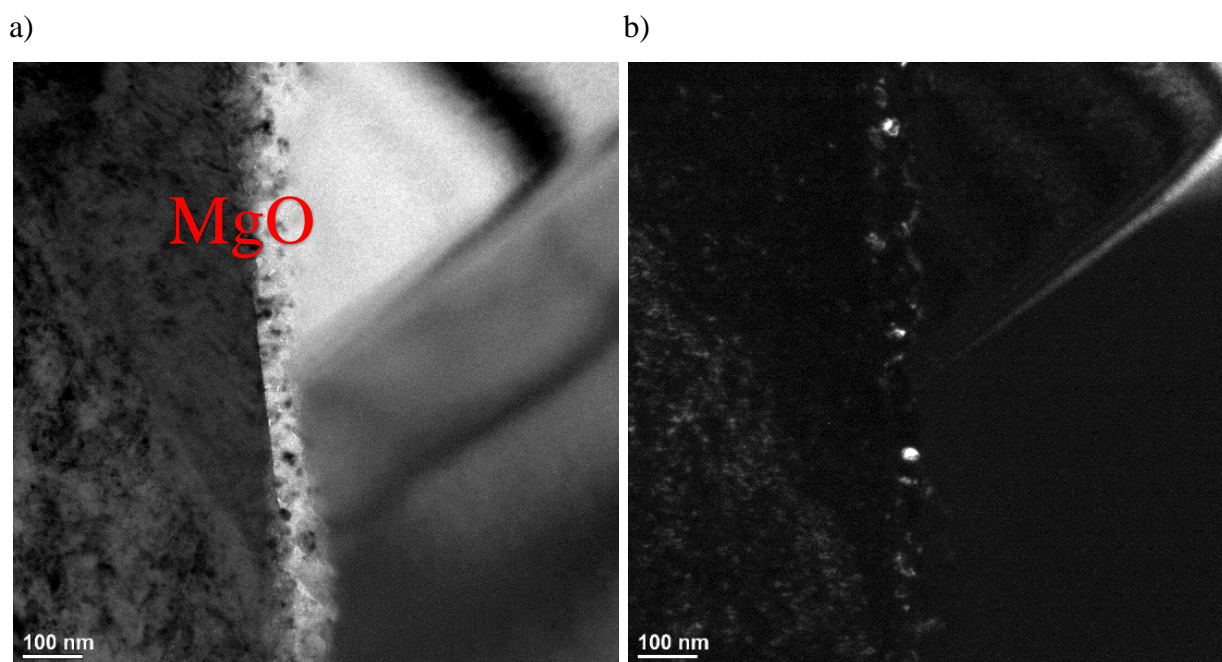
Należy również zauważyć, że faza MgO występuje również na granicy między ceramiką a fazą $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. W tym przypadku również obserwuje się bardzo dobre połączenie między fazami, a morfologia tej fazy jest podobna do tej obserwowanej w przypadku wydzielenia $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$. To sugeruje, że mechanizmy dyfuzyjne i interakcje międzyfazowe są podobne w różnych regionach badanego materiału.



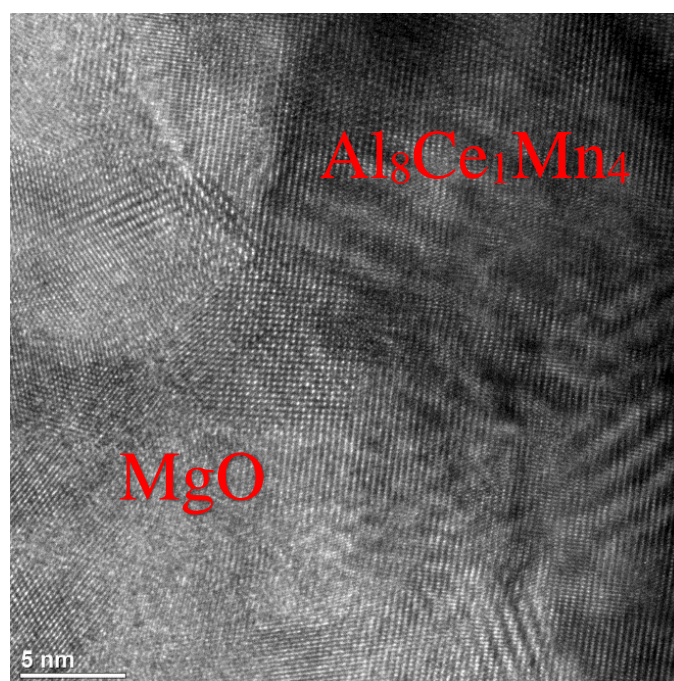
Rys. 97 Wydzielenie $Al_8Ce_1Mn_4$ w stopie AZ31+Ce/750. a-c) Obrazy HRTEM granicy między fazą $Al_8Ce_1Mn_4$ a $Mg_{17}Al_{12}$, d) obraz SAED fazy $Mg_{17}Al_{12}$

W badaniach stopu AZ31+Ce/700 zidentyfikowano obecność fazy Al_2Ce , która została oznaczona na rysunku 102. Struktura krystaliczna tej fazy jest opisana przez układ przestrzenny $Fd\bar{3}m$ z parametrem sieciowym $a = 7.95 \text{ \AA}$. Analiza granic fazowych, przeprowadzona za pomocą obrazowania HRTEM (rys. 102b), wykazała znaczącą koherencję między fazą ceramiczną CeO_2 a nowo wytworzoną fazą Al_2Ce . W szczególności obrazy HRTEM (przedstawione na rysunku 102b) sugerują, że istnieje bardzo dobre połączenie między tymi dwoma fazami, co może wskazywać na silne oddziaływania chemiczne lub mechaniczne na

granicy fazowej. Dobre dyfuzyjne połączenie granic międzyfazowych wpływa na właściwości mechaniczne i korozyjne materiału. Analizy EDS oraz analizy EELS — przedstawione na rysunku 100 i 103 wykazują zjawisko dyfuzji ceru z tlenku ceru (CeO_2) do osnowy materiału, przy jednoczesnym ograniczeniu dyfuzji tlenu. Ograniczona dyfuzja tlenu jest również korzystna, ponieważ może to minimalizować niepożądane reakcje utleniania w procesach, w których uczestniczy cer.

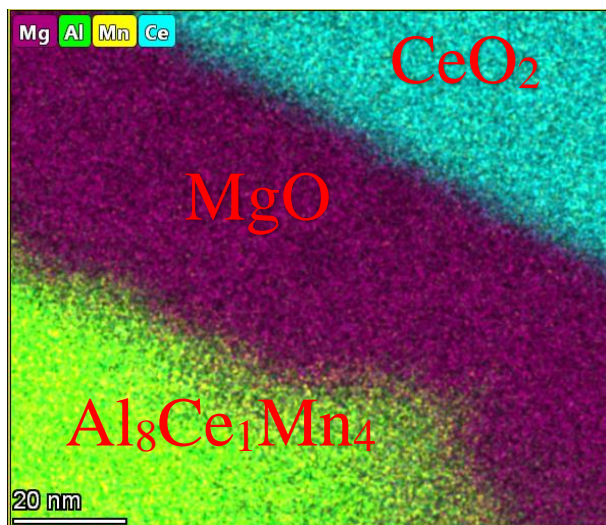


Rys. 98 Wydzielenie MgO w stopie AZ31+Ce/750. a) Obraz BF, b) Obraz DF

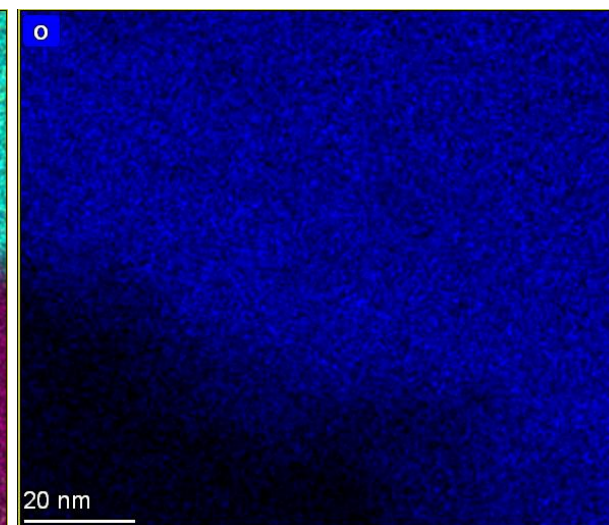


Rys. 99 Obraz HRTEM granicy pomiędzy MgO, a wydzieleniem $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$ w stopie AZ31+Ce/700

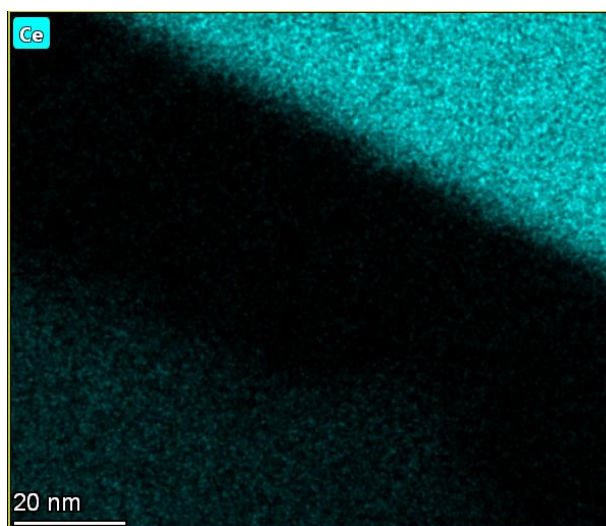
a)



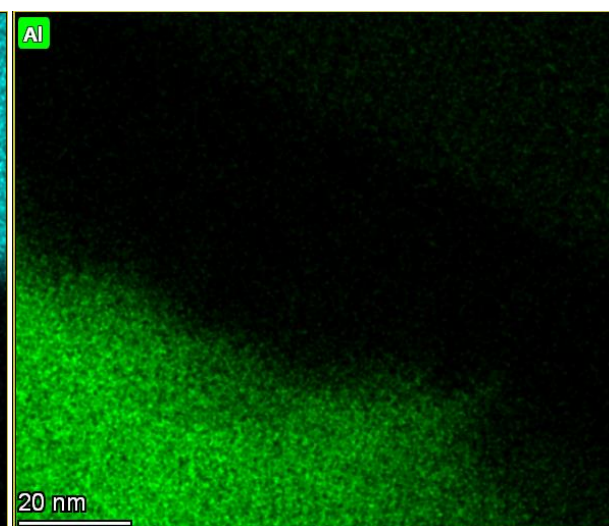
b)



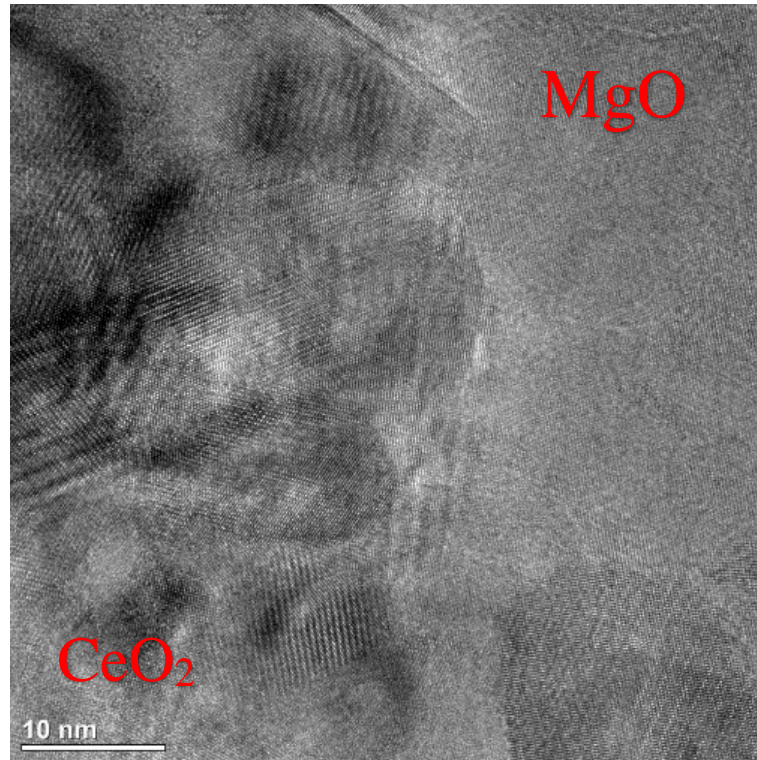
c)



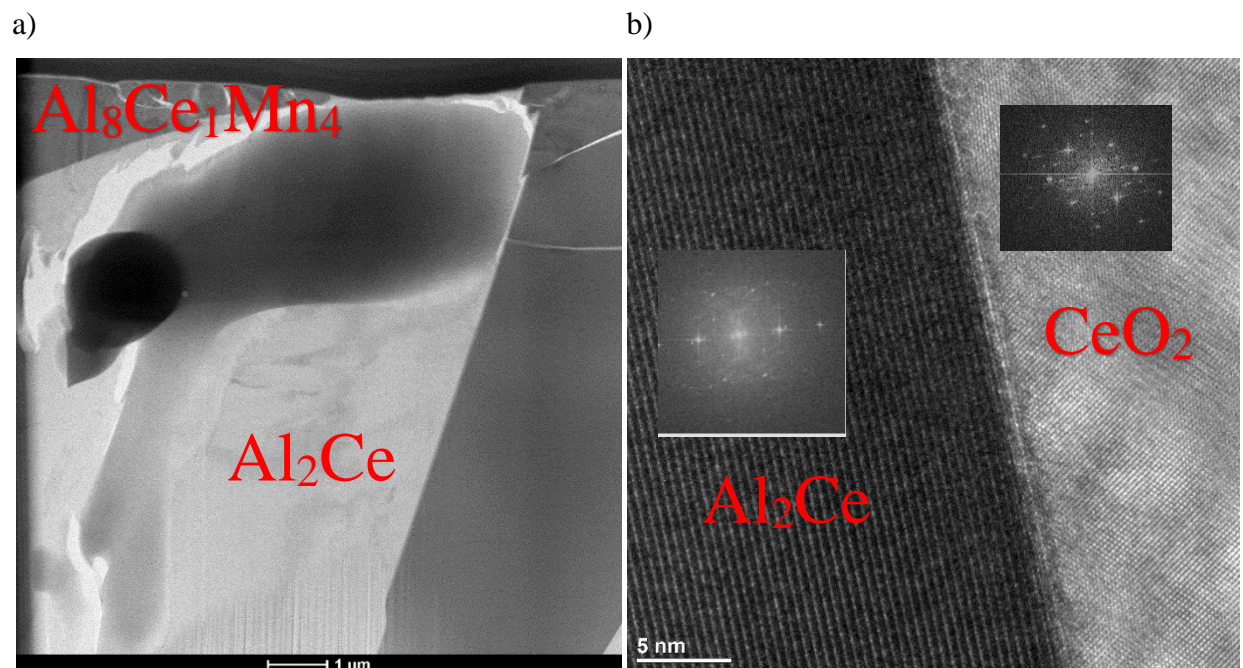
d)



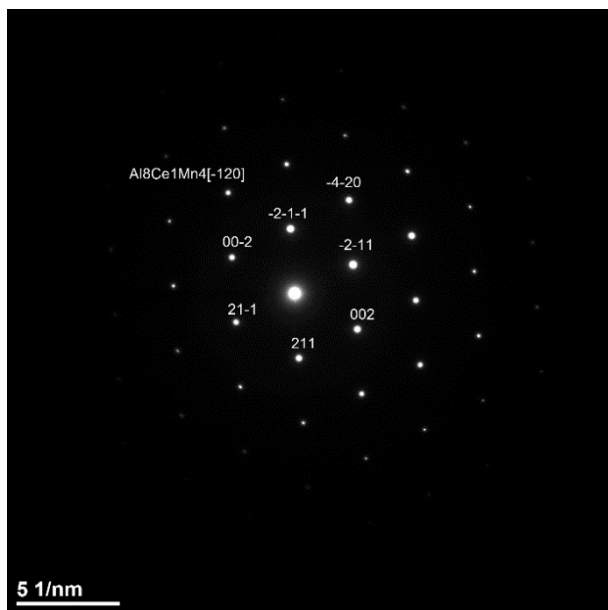
Rys. 100 Mapy rozkładu pierwiastkowego na granicy między fazami CeO_2 oraz $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$ w stopie AZ31+Ce/700. a) mapa Mg, Al, Mn, Ce, b) mapa O, c) mapa Ce, d) mapa Al



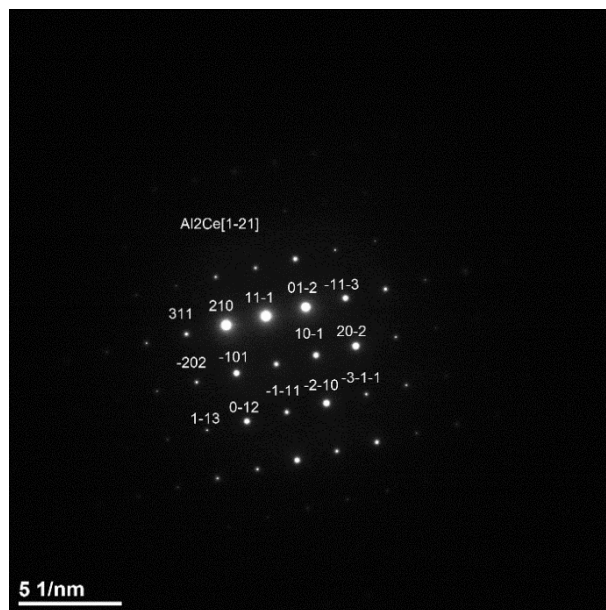
Rys. 101 Obraz HRTEM granicy pomiędzy MgO a CeO₂ w stopie AZ31+Ce/700



c)



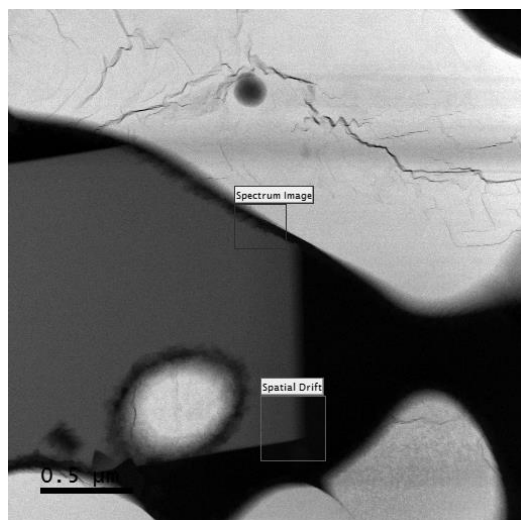
d)



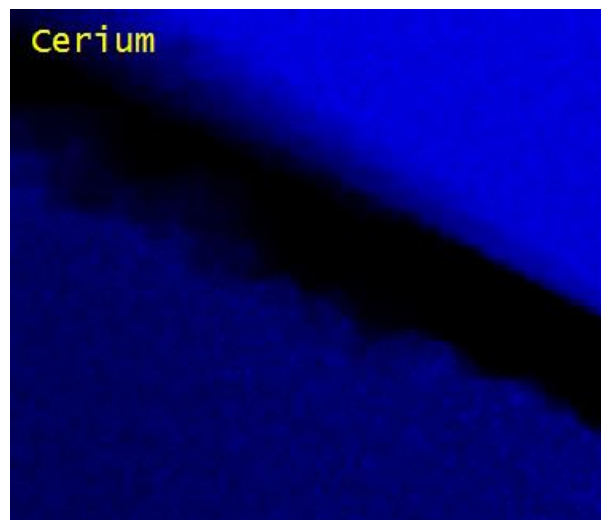
Rys. 102 Obraz BF fragmentu lamelki z próbki AZ31+Ce/700, a) obraz BF lamelki b) obraz HRTEM granicy pomiędzy fazą CeO_2 a fazą Al_2Ce , c) obraz SAED fazy $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$, d) obraz SAED fazy Al_2Ce

Badania TEM próbki AZ31+Ce/700 zostały wykonane dla dwóch obszarów (lamelki wykonano z dwóch miejsc znajdujących się po przeciwnych stronach próbki). Na rysunkach 104-105 przedstawiono zdjęcia STEM-BF z drugiego obszaru próbki AZ31+Ce/700, a także wyniki mapowania składu pierwiastkowego za pomocą EDS. Zastosowana technika TEM, w połączeniu z analizą dyfrakcyjną, pozwoliła na identyfikację wydzieleni faz Al_2Ce oraz $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$. Wydzielenia te mają istotny wpływ na własności mechaniczne stopu, w tym jego wytrzymałość oraz odporność na pełzanie. Analiza próbki poddanej procesowi modyfikacji w temperaturze 750°C pozwoliła na identyfikację fazy Al_2Ce , co zostało przedstawione na rysunkach 106-108.

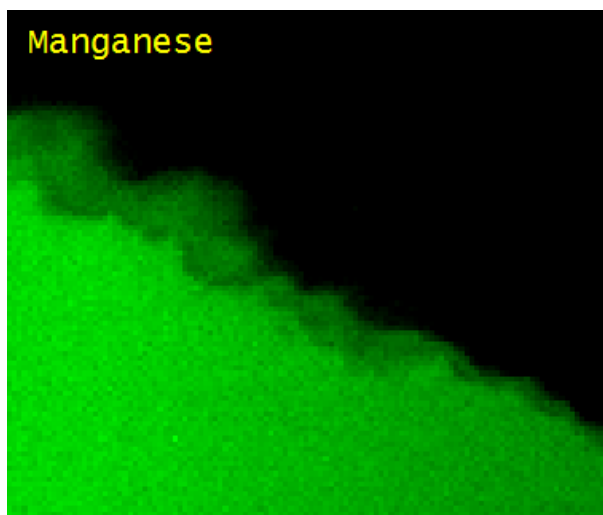
a)



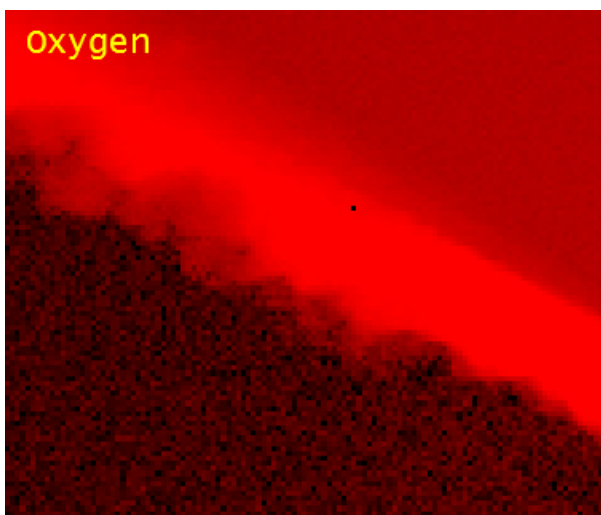
b)



c)



d)

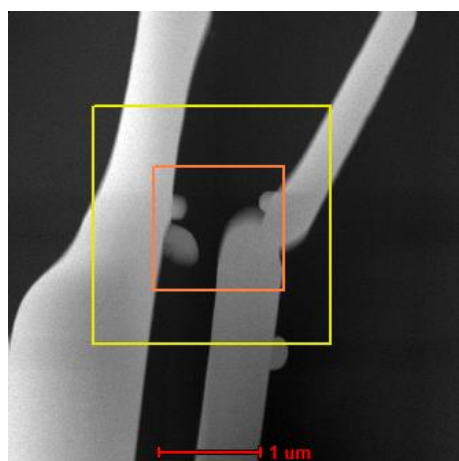


Rys. 103 Struktura próbki AZ31+Ce/700, a) zdjęcie HAADF pogładowe, b) mapa EELS ceru, c) mapa EELS manganu, d) mapa EELS tlenu



Rys. 104 Struktura próbki AZ31+Ce/700. Lamelka wycięta z drugiego obszaru. Obraz BF

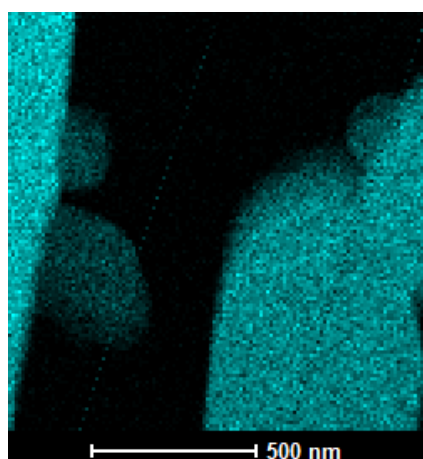
a)



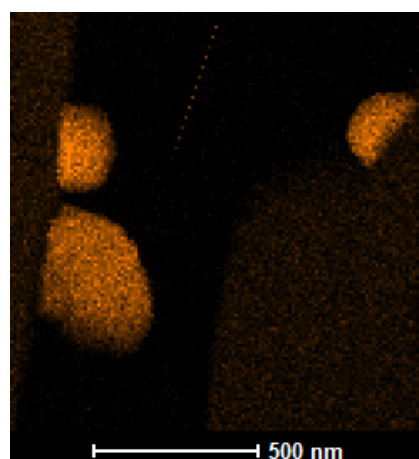
b)



c)

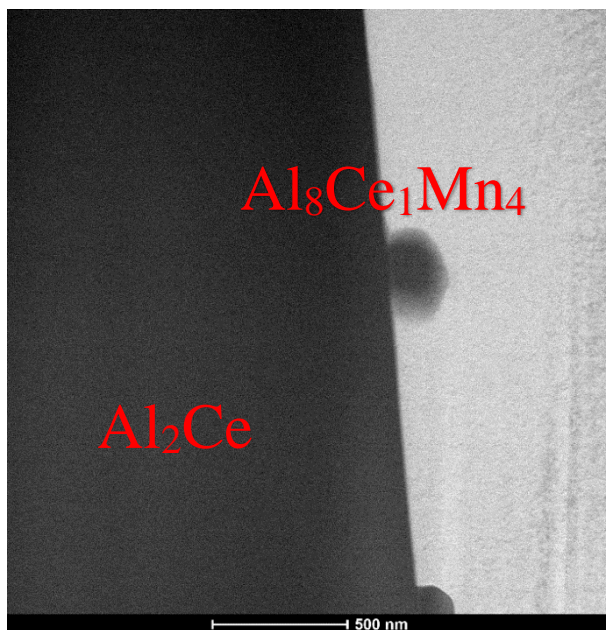


d)

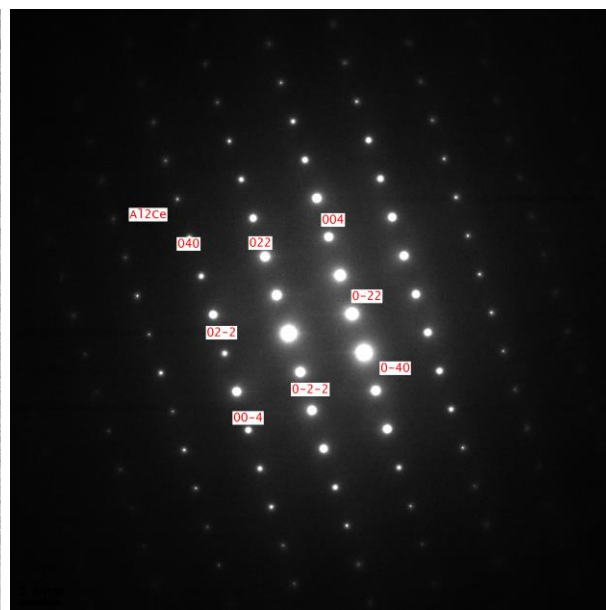


Rys. 105 Struktura próbki AZ31+Ce/700, a) zdjęcie HAADF poglądowe, b) mapa EDS magnezu, c) mapa EDS ceru, d) mapa EDS manganu

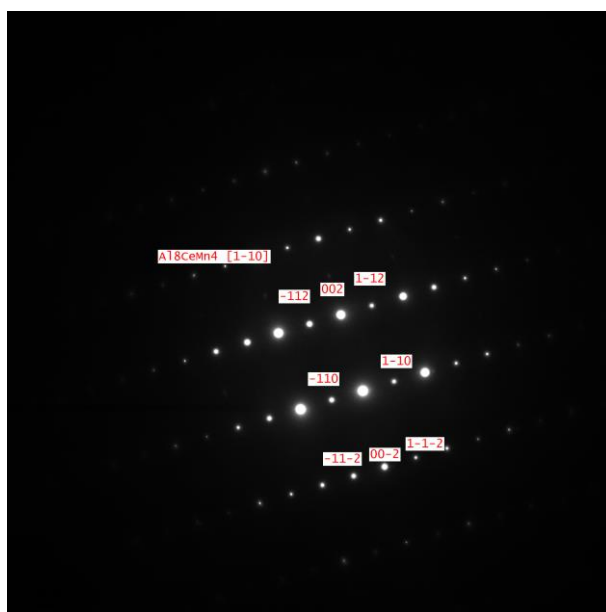
a)



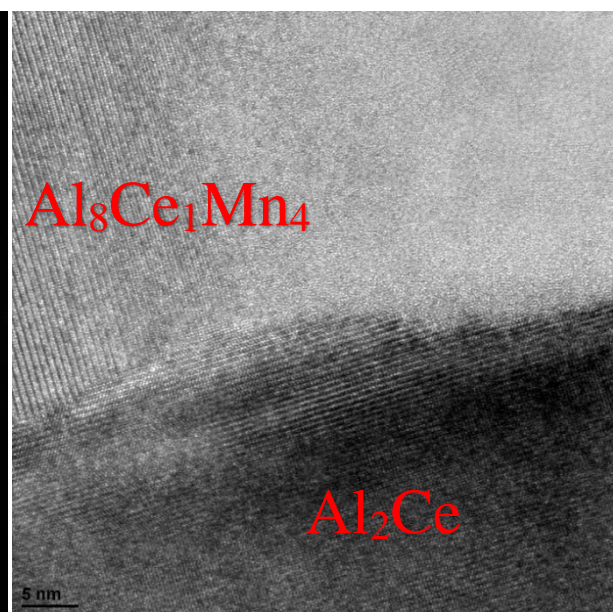
b)



c)

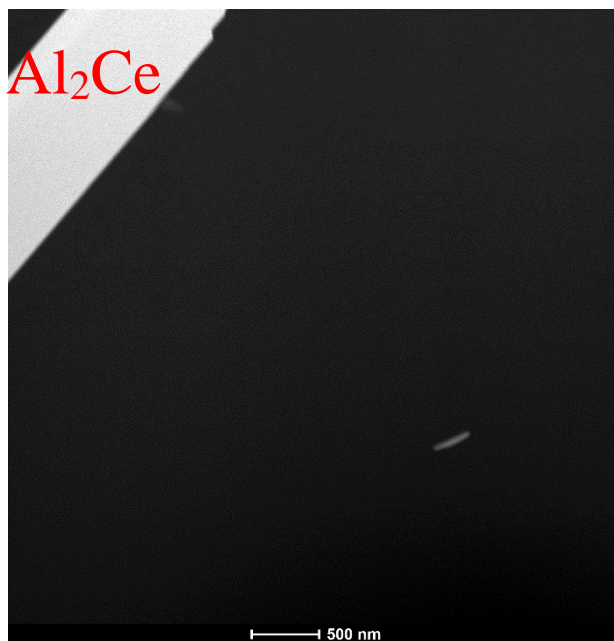


d)

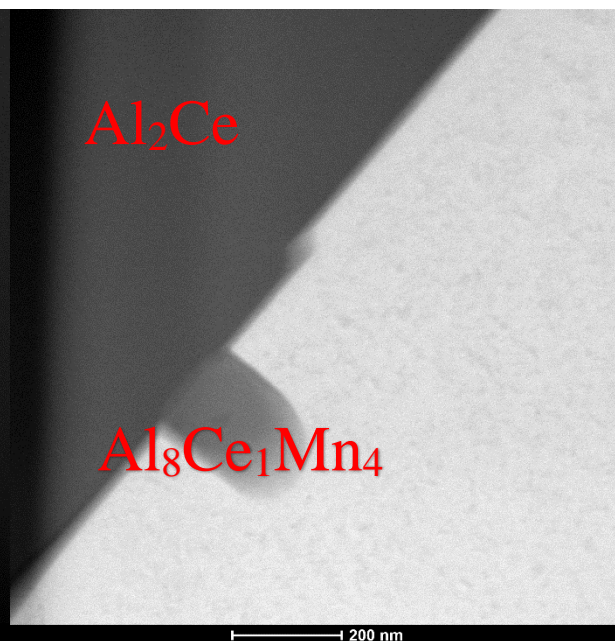


Rys. 106 Struktura próbki AZ31+Ce/700, a) zdjęcie HAADF poglądowe, b) SAED fazy Al_2Ce , c) SAED fazy $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$, d) Zdjęcie HAADF granicy pomiędzy fazami Al_2Ce i $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$

a)



b)



c)



Rys. 107 Struktura próbki AZ31+Ce/750, a) zdjęcie HAADF pogładowe, b) Wydzielenia Al_2Ce i $Al_8Ce_1Mn_4$, obraz BF, c) wydzielenie $Al_8Ce_1Mn_4$, obraz HAADF

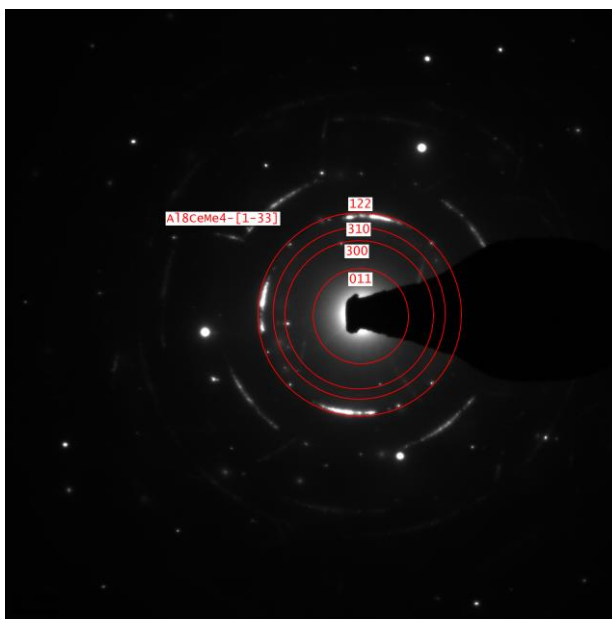
a)

b)



c)

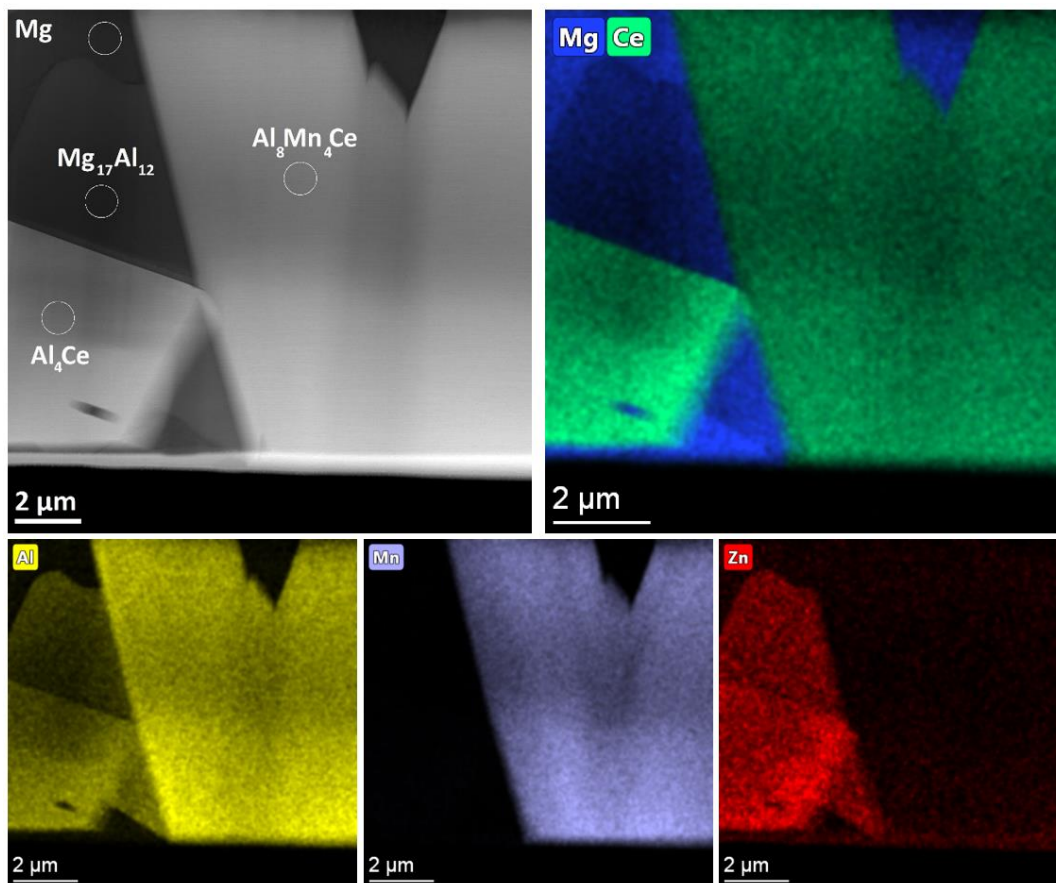
d)



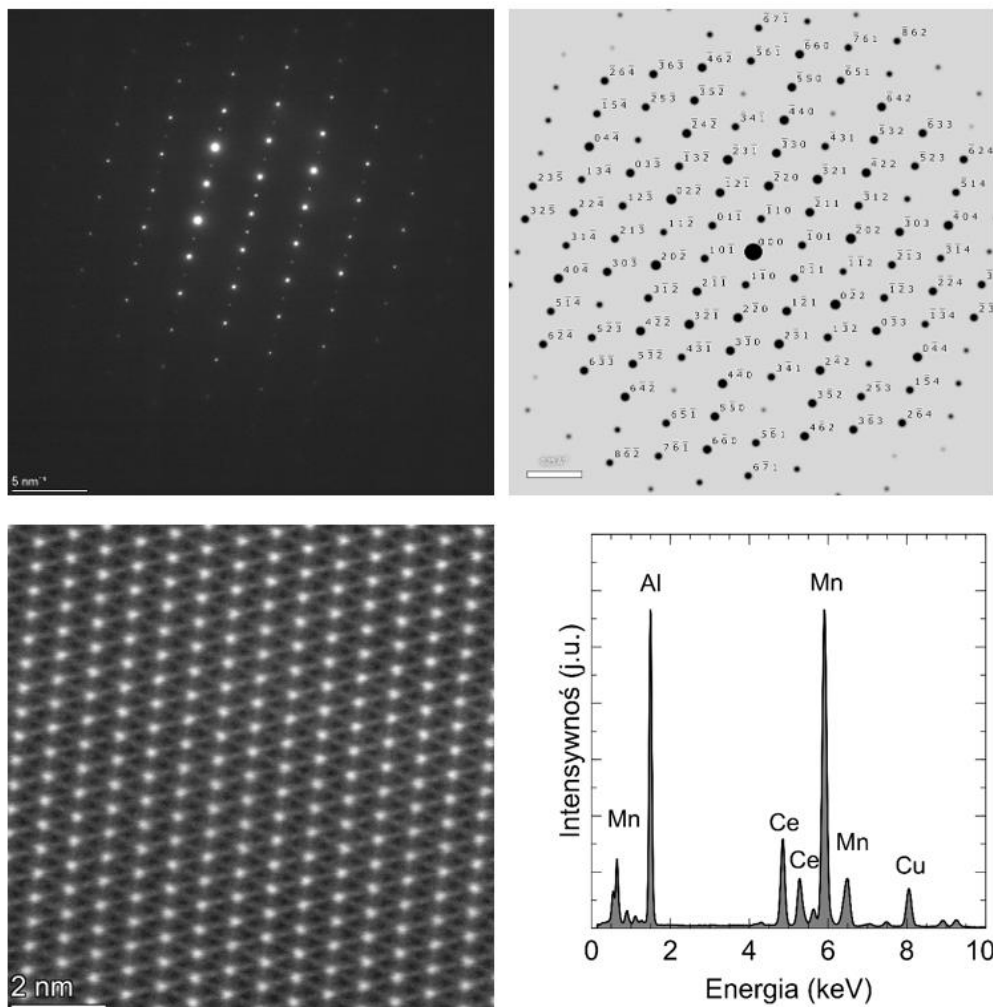
Rys. 108 Struktura AZ31+Ce/750, a) SAED Al₂Ce, b) SAED Al₈CeMn₄, c) SAED Al₈CeMn₄

Wyniki analizy struktury próbki stopu AZ91+Ce/750 przedstawiono na rysunkach 109-116. Rysunek 109 przedstawia obraz STEM-HAADF lamelki, na którym zaznaczono fazy zidentyfikowane na podstawie spektroskopii EDS i dyfrakcji elektronowej SAED. Zidentyfikowano fazy typowe dla stopu AZ91 domieszkowanego Ce: Mg, Mg₁₇Al₁₂, Al₄Ce

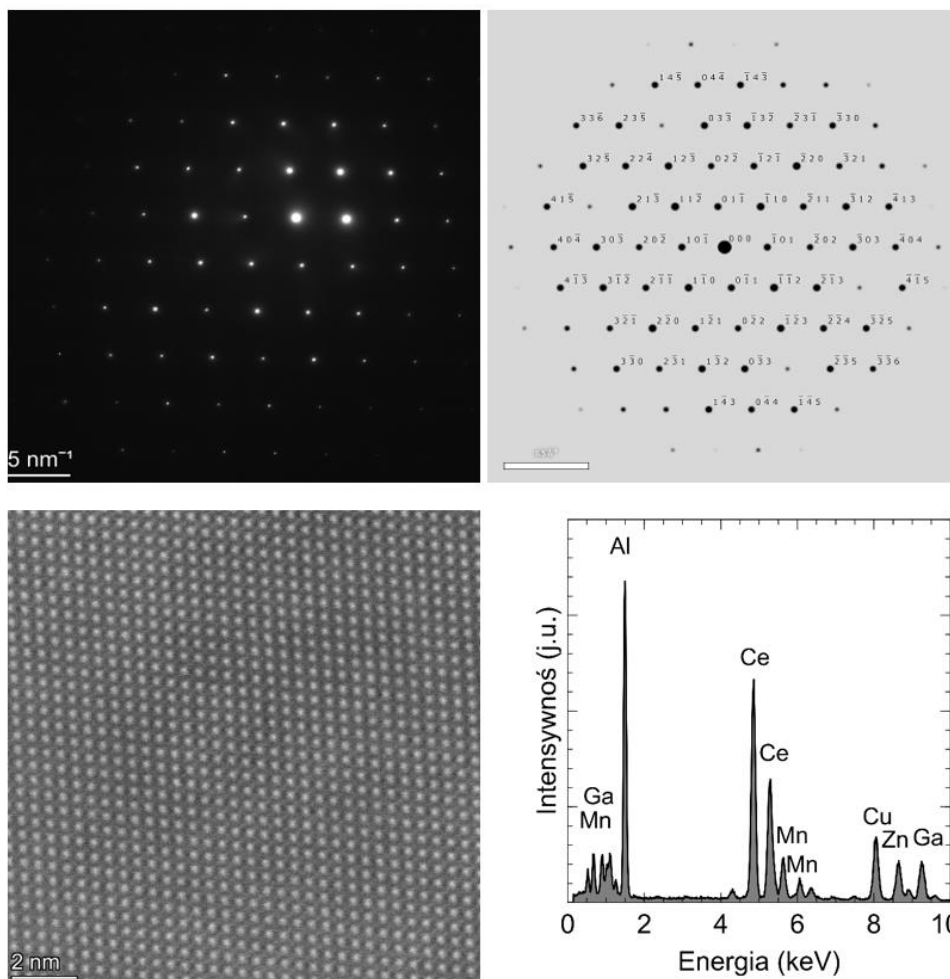
oraz $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$. Obrazy prezentujące szczegóły poszczególnych faz zamieszczono na rysunkach 110-113, które ukazują ich rozmieszczenie oraz morfologię. W tabelicy 6 zebrano parametry krystalograficzne poszczególnych faz oraz wyniki analizy składu chemicznego metodą EDS.



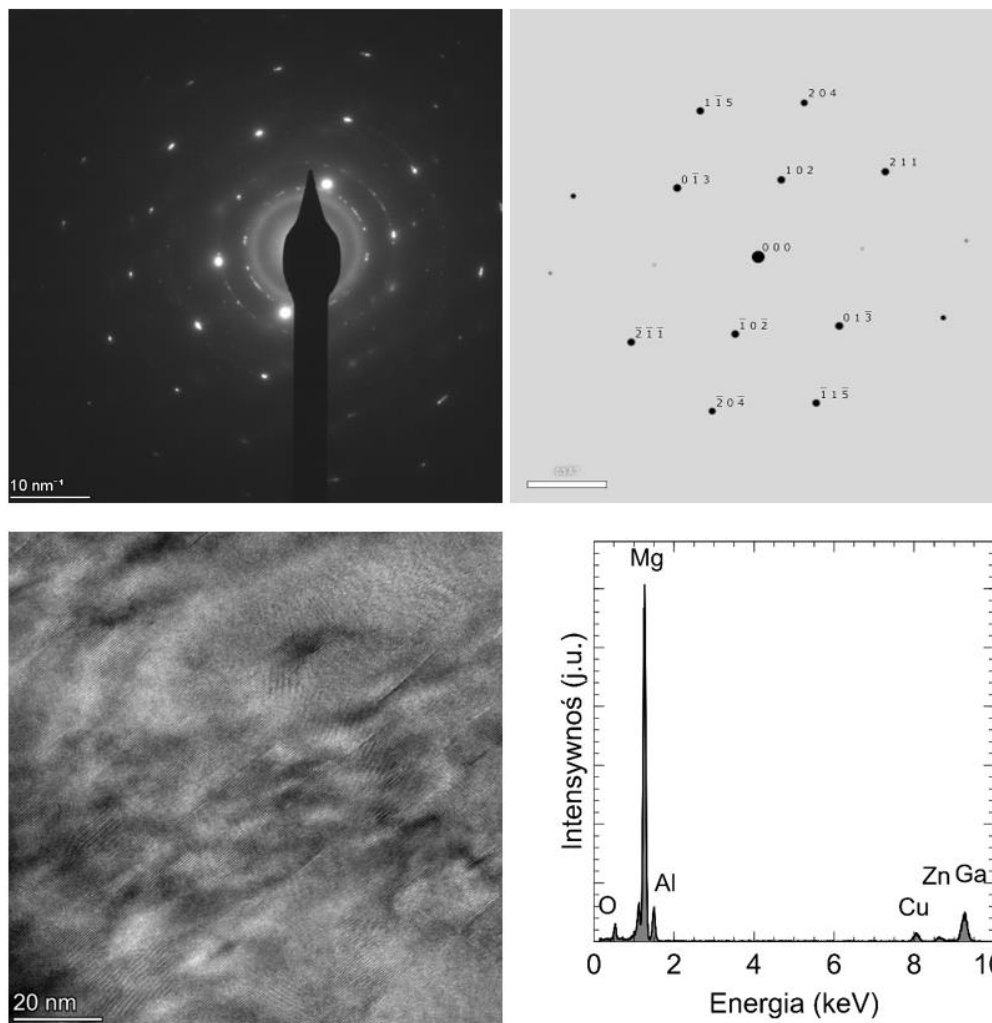
Rys. 109 Struktura próbki AZ91+Ce/750. Obraz STEM-HAADF. Zaznaczono obszary dla których wykonano dyfrakcje elektronowe przedstawione na rys. 7.17-7.20 (a). Mapy rozkładu pierwiastków (b-e)



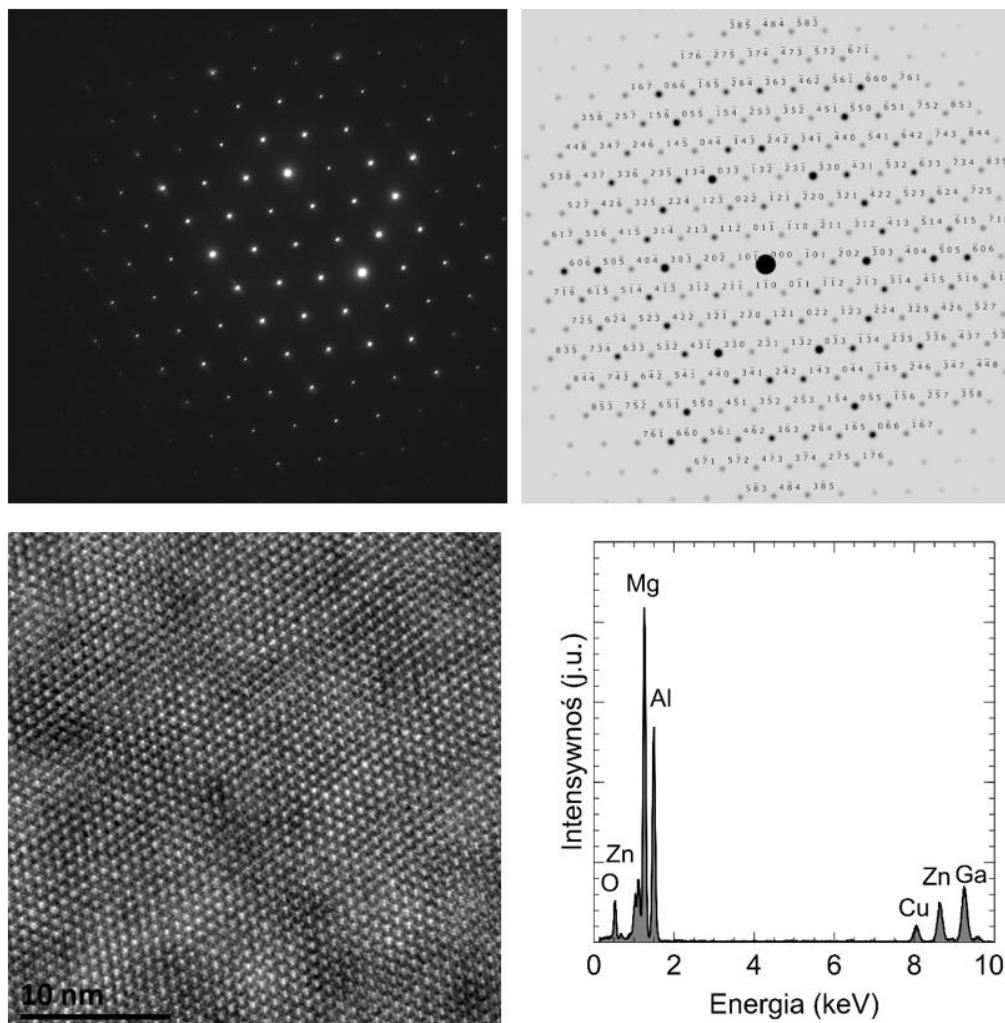
Rys. 110 Analiza wydzielenia Al₈Mn₄Ce. SAED (a). Symulacja komputerowa Al₈Mn₄Ce w kierunku [111] (b). Obraz HR STEM-HAADF (c). Widmo EDS (d)



Rys. 111 Analiza wydzielenia Al_4Ce . SAED (a). Symulacja komputerowa Al_4Ce w kierunku [111] (b). Obraz HR STEM-HAADF (c). Widmo EDS (d)



Rys. 112 Analiza osnowy Mg. SAED (a). Symulacja komputerowa Mg w kierunku $[-231]$ (b). Obraz HR TEM (c). Widmo EDS (d)



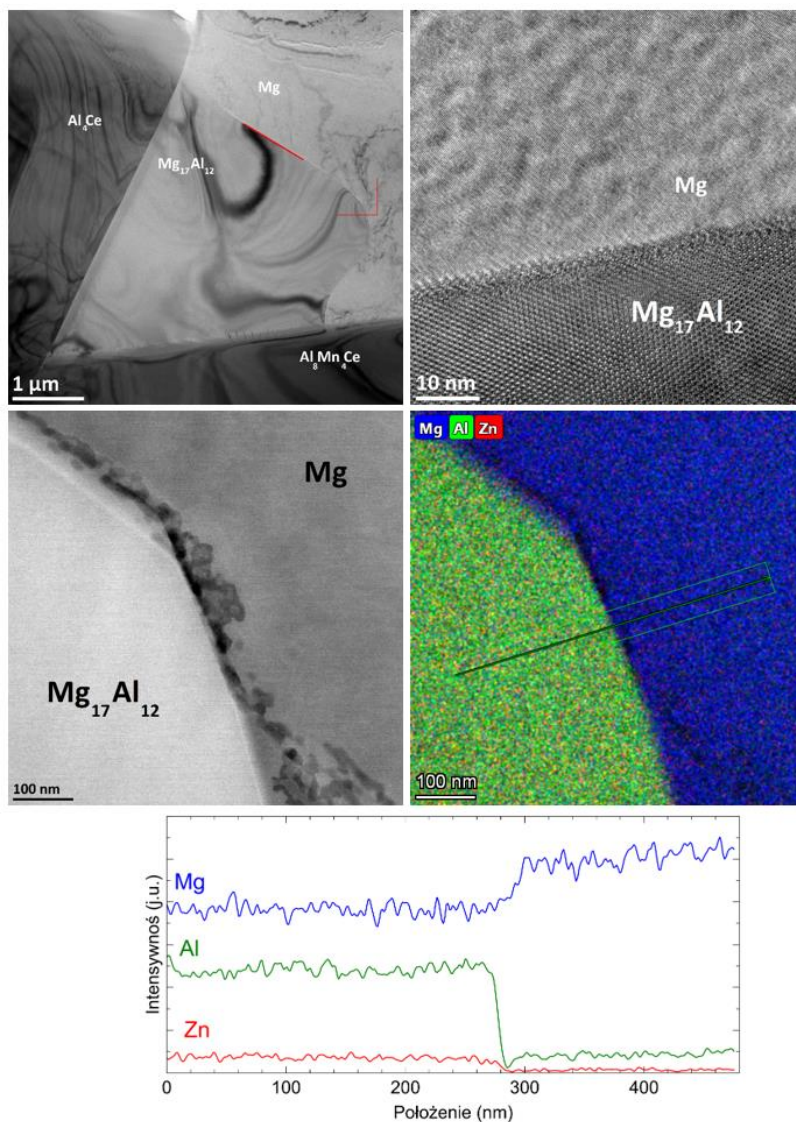
Rys. 113 Analiza wydzielenia $Al_{12}Mg_{17}$. SAED (a). Symulacja komputerowa $Al_{12}Mg_{17}$ w kierunku [111] (b). Obraz HR TEM (c). Widmo EDS (d)

Tablica 6. Wyniki EDS i parametry krystalograficzne zidentyfikowanych faz.

Wzór chemiczny	at. %				Parametry komórki elementarnej i grupa przestrzenna
	Mg	Al	Zn	Ce	
Al_8Mn_4Ce	48 ± 9	41 ± 5	-	$10,7 \pm 1,8$	8.910; 8.910; 5.160; 90; 90; 90.0 I 4/m m m (139)
Al_4Ce	-	55 ± 6	$9,3 \pm 1,6$	35 ± 6	4.365; 4.365; 10.10; 90; 90; 90 I 4/m m m (139)
Mg	$91,0 \pm 2,6$	$7,5 \pm 1,5$	$14 \pm 0,2$		3.201; 3.201; 5.195; 90; 90; 120 P 63/m m c (194)
$Al_{12}Mg_{17}$	56 ± 7	34 ± 8	$8,6 \pm 1,6$		10.5438; 10.5438; 10.5438; 90; 90; 90 I -4 3 m (217)

Charakterystykę granicy faz $Mg_{17}Al_{12}$ i Mg w próbce stopu AZ91+Ce/750 przedstawiono na rysunku 114. Na obrazie HRTEM widoczna jest wyraźna granica między fazą Mg a $Mg_{17}Al_{12}$,

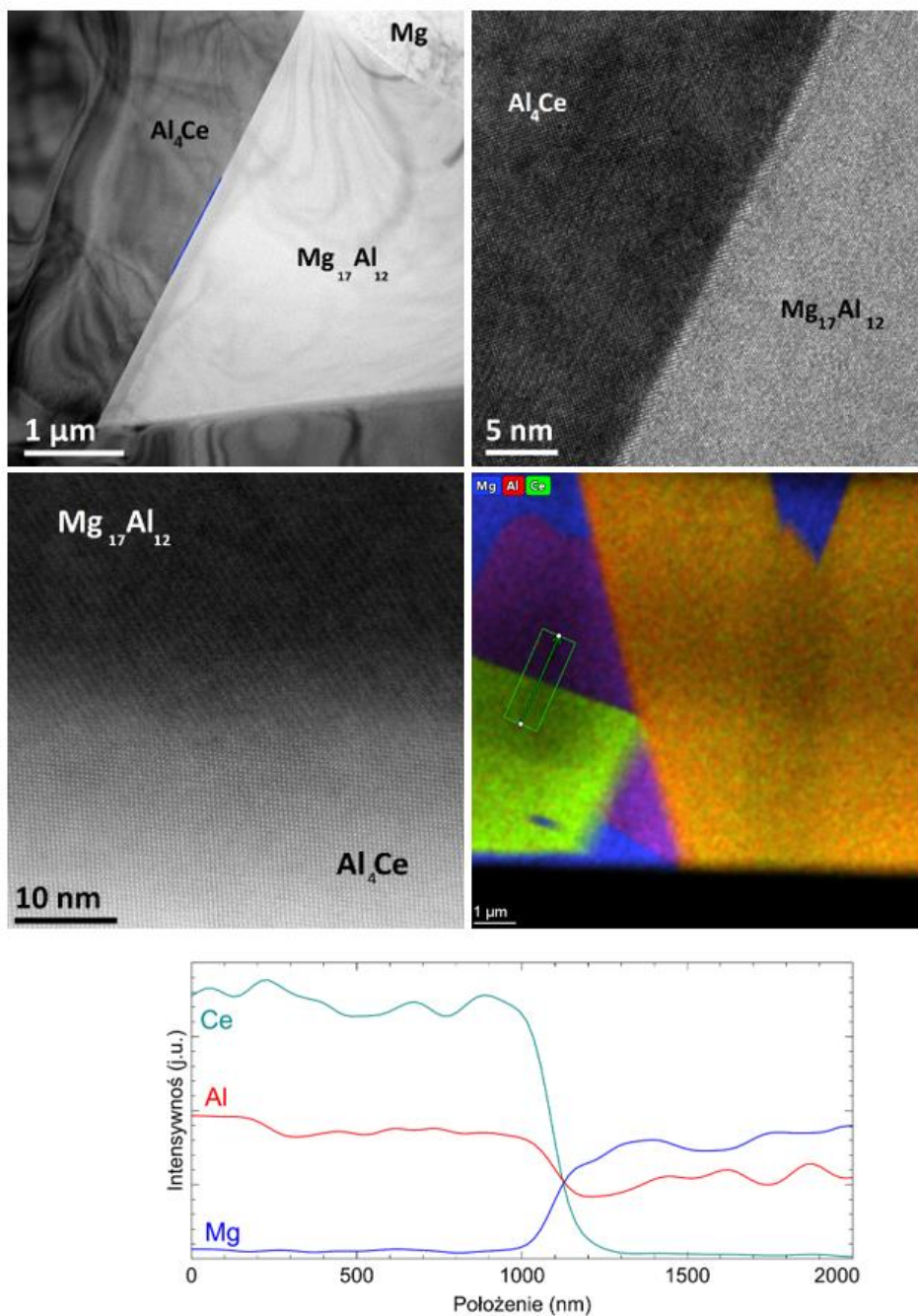
z widoczną regularną strukturą krystaliczną. Granica między fazami jest ostra, bez wyraźnych defektów lub nieciągłości, co świadczy o dobrej zgodności międzyfazowej. Dodatek cynku pojawia się w niewielkich ilościach, ale jest równomiernie rozmieszczony. W pobliżu granicy nie zaobserwowano wydzieleni, natomiast widoczne są pory nanometrycznych rozmiarów.



Rys. 114 Analiza granicy $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ i Mg. Obraz TEM (a). Obraz HRTEM (b). Obraz STEM-HAADF (c). Mapa rozkładu pierwiastków: Mg, Al i Zn (d). Profil zmian koncentracji pierwiastków (e)

Rysunek 115 przedstawia analizę granicy faz Al_4Ce i $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Na obrazie TEM widoczna jest wyraźna granica między tymi fazami. Obraz HRTEM prezentuje granicę na poziomie atomowym, gdzie można zaobserwować wyraźne różnice w strukturze krystalicznej obu faz. Granica między $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a Al_4Ce jest ostra, bez wyraźnych defektów, co świadczy o dobrym połączeniu krystalograficznym między tymi fazami. Profil zmian koncentracji pierwiastków (rys. 115) przedstawia gwałtowne zmiany koncentracji Mg i Ce na granicy faz. Wyraźne

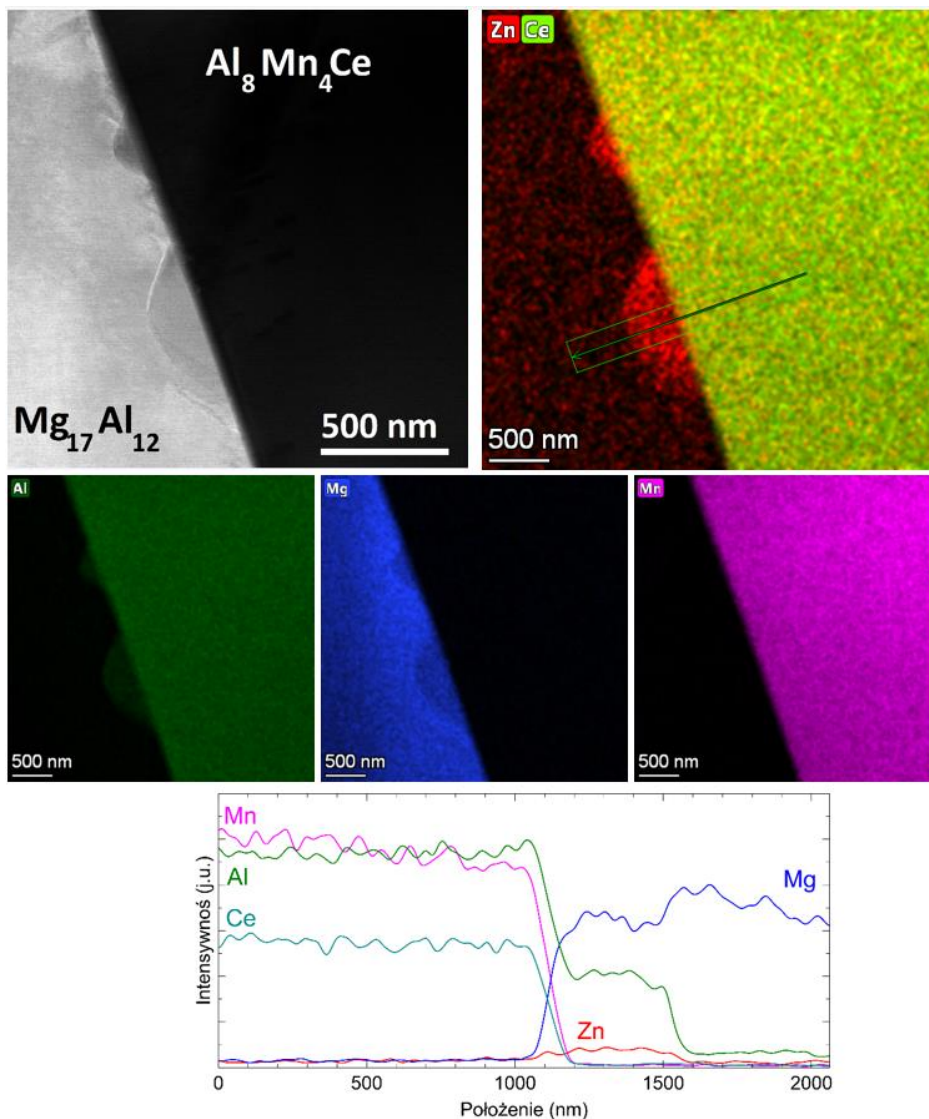
przejście widoczne jest między fazą $Mg_{17}Al_{12}$, bogatą w Al i Mg, a fazą Al_4Ce , w której występuje głównie Al i Ce. Profil koncentracji wskazuje na dobrze zdefiniowaną granicę między tymi fazami, co sugeruje ograniczoną dyfuzję między nimi.



Rys. 115 Analiza granicy $Al_{12}Mg_{17}$ i Al_4Ce . Obraz TEM (a). Obraz HRTEM (b). Obraz STEM-HAADF (c). Mapa rozkładu pierwiastków: Mg, Al i Ce (d). Profil zmian koncentracji pierwiastków (e)

Rysunek 116 przedstawia analizę granicy faz $Mg_{17}Al_{12}$ i Al_8Mn_4Ce . Mapa rozkładu pierwiastków (rys. 116d) przedstawia rozkład Mg, Al, Zn, Mn i Ce. W obszarze fazy Al_8Mn_4Ce widać wysokie koncentracje manganu i ceru, podczas gdy faza $Mg_{17}Al_{12}$ wykazuje dominację

magnezu i aluminium. Zn widoczny jest w niewielkich ilościach, przy granicy faz w obszarze fazy $Mg_{17}Al_{12}$.



Rys. 116 Analiza granicy $Al_{12}Mg_{17}$ i Al_8Mn_4Ce . Obraz TEM (a). Obraz HRTEM (b). Obraz STEM-HAADF (c). Mapa rozkładu pierwiastków: Mg, Al i Ce (d). Profil zmian koncentracji pierwiastków (e)

Badania próbek $AZ31+Ce/750$, $AZ31+Ce/700$ oraz $AZ91+Ce/750$ wykonane z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) pozwoliły na zidentyfikowanie i analizę faz występujących w tych materiałach. Kluczowe obserwacje dotyczą obecności faz ceramicznych oraz wydzielen metalicznych, a także struktury granic między tymi fazami.

W przypadku próbki $AZ31+Ce/750$ zidentyfikowano pięć charakterystycznych faz, w tym fazę ceramiczną CeO_2 oraz fazę Al_8Mn_4Ce . W badaniach zaobserwowano również nanopęknięcia,

które zostały wypełnione przez fazę metaliczną, co sugeruje, że może ona odgrywać rolę w wzmocnieniu struktury stopu [87]. Dobrze połączone granice między fazami, w tym między CeO_2 , MgO , i $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{C}$, zapewniają wysoką odporność na ścieranie i niski współczynnik tarcia, co jest korzystne dla przyszłych zastosowań [63].

W stopie $\text{AZ31}+\text{Ce}/700$ zidentyfikowano fazy Al_2Ce oraz wydzielenia $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{C}$. Obserwacje HRTEM potwierdziły dobrą koherencję między fazą CeO_2 a Al_2Ce , co sugeruje silne interakcje chemiczne na granicach fazowych. Podobne wyniki uzyskano w badaniach [85], w których to Al_2Ce była dominującą fazą wzmacniającą w stopie AZ. Zjawisko dyfuzji ceru z CeO_2 do osnowy metalicznej, przy jednoczesnym ograniczeniu dyfuzji tlenu, podkreśla potencjał zastosowania CeO_2 jako efektywnego zamiennika czystego ceru w aplikacjach [87].

Próbka $\text{AZ91}+\text{Ce}/750$ zawierała fazy takie jak Mg , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Al_4Ce oraz $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$. Badania wykazały dobrą zgodność krystalograficzną na granicach między fazami, co wpływa na poprawę własności mechanicznych i odporności na korozję. Granice między fazami, takie jak między $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ i Al_4Ce , wykazują ograniczoną dyfuzję pierwiastków, co pozytywnie wpływa na stabilność materiału [68]. Uzyskane wyniki są zgodne z doniesieniami literaturowymi [84]. W badaniach tych określono że, stop $\text{AZ91}-0.9\text{Ce}$ składa się głównie z osnowy $\alpha\text{-Mg}$, eutektycznej fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, fazy Al_4Ce oraz trójskładnikowego związku Al-Mn-Ce . Sekwencja tworzenia faz w stopie $\text{AZ91}-0.9\text{Ce}$ podczas krzepnięcia to $\alpha\text{-Mg}$, Al_4Ce , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ i Al-Mn-Ce

Podsumowując, wszystkie badane próbki charakteryzują się dobrze połączonymi fazami i znaczącym wzmocnieniem strukturalnym, co sprawia, że materiały te mają duży potencjał aplikacyjny, zwłaszcza w kontekście wysokiej odporności na ścieranie oraz korozję.

7. Podsumowanie

Rosnące zapotrzebowanie na materiały o zaawansowanych właściwościach, zdolne sprostać coraz bardziej wymagającym warunkom eksploatacji, stanowiło silny impuls do rozwoju inżynierii materiałowej. Niniejsze badania obejmowały charakterystykę stopów magnezu domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich, skupiając się na ich mikrostrukturze, właściwościach mechanicznych, termicznych, korozyjnych oraz trybologicznych. Uzyskane wyniki pozwoliły na zrozumienie wpływu modyfikacji stopów różnymi pierwiastkami na ich strukturę i funkcjonalność w szerokim spektrum zastosowań przemysłowych, ze szczególnym uwzględnieniem środowisk o zmiennych temperaturach i właściwościach korozyjnych.

Przeprowadzono badania nad możliwością zastosowania tlenków zamiast czystych pierwiastków do modyfikacji stopów magnezu, w celu obniżenia kosztów produkcji. Wyniki eksperymentu wykazały, że dzięki odpowiednio dobranej metodologii, proces ten okazał się skuteczny. Wykorzystanie porowatych pastylek z CeO_2 , La_2O_3 i Nd_2O_3 oraz precyzyjna kontrola temperatury i atmosfery procesu przetapiania umożliwiły uzyskanie litego materiału pozbawionego porowatości. Obecność tlenu, która mogłaby potencjalnie negatywnie wpłynąć na strukturę materiału, nie miała szkodliwego wpływu, co sugeruje, że odpowiednie warunki procesu zminimalizowały jego niepożądane efekty.

Badania własne dotyczyły wpływu modyfikacji stopów magnezu AZ31 i AZ91 tlenkami pierwiastków ziem rzadkich: neodymem, cerem i lantanem. Modyfikacja tlenkami nie wprowadziła makroskopowych defektów i pozytywnie wpłynęła na mikrostrukturę, prowadząc do zmian w morfologii i rozmieszczeniu faz wtórnych, szczególnie w wyższych temperaturach (700°C i 750°C). W stopie AZ31 wydzielania przyjmują formę charakterystycznego "rybiego szkieletu", podczas gdy w stopie AZ91 są znacznie większe i bardziej zróżnicowane, w tym o igłowej morfologii. Lantan powoduje tworzenie wydłużonych, igłowych wydzieleni, głównie na granicach ziaren w stopie AZ31, oraz równomiernie rozproszonych w osnowie stopu AZ91. Cer natomiast wywołuje powstawanie licznych wydzieleni w osnowie obu stopów, przy czym w stopie AZ91 część z nich ulega koagulacji. Najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla stopów modyfikowanych cerem, gdzie zaobserwowano znaczną ilość równomiernie rozmieszczonych nanometrycznych wydzieleni bogatych w cer, szczególnie w temperaturach 700°C (AZ91) i 750°C (AZ31).

Własności korozyjne modyfikowanych stopów zależą od rodzaju zastosowanego pierwiastka. Dodatek ceru poprawia odporność na korozję. Ta poprawa jest wyraźna dla AZ31, gdzie wynika z wydzielenia się fazy $Al_8Ce_1Mn_4$, odpowiadającej za zwiększoną odporność na korozję. Dla AZ91 ten wpływ jest słabszy, ponieważ wydzielenia fazy $Mg_{17}Al_{12}$, powodują tworzenie ogniw korozyjnych z osnową magnezu. Dodatek neodymu pogarsza odporność na korozję zarówno w przypadku AZ31 jak i AZ91, ponieważ tworzy fazy, takie jak Nd_5Mg_{41} i $NdMg_2$, które mogą działać jako lokalne ogniwa korozyjne w kontakcie z osnową magnezową, co przyspiesza korozję. Dodatek lantanu poprawia odporność korozyjną w stopie AZ31, choć w mniejszym stopniu niż cer, w wyniku wydzielenia się fazy La_2Mg_{17} i $LaMg_2$, które mają ograniczony wpływ na ochronę przed korozją. W przypadku stopu AZ91 dodatek lantanu obniża odporność na korozję, prawdopodobnie ze względu na tworzenie się ogniw korozyjnych pomiędzy osnową a fazami lantanu.

Twardość modyfikowanych stopów również zależy od rodzaju pierwiastka. Największy wzrost twardości zaobserwowano dla ceru i neodymu, co wynika z tworzenia się twardych faz, takich jak Al_2Ce i Nd_5Mg_{41} , które wzmacniają osnowę. W przypadku stopu AZ91 wpływ lantanu i neodymu na twardość był znikomy, wyniki były podobne do stopu niemodyfikowanego. Wyjątek stanowi modyfikacja cerem w temperaturze $700^\circ C$, gdzie wyraźnie podwyższono twardość, co można przypisać obecności wydzieleni faz Al_2Ce i Al_4Ce .

Badania trybologiczne wykazały wyraźne korzyści z dodatku metali ziem rzadkich. Dla stopu AZ31 w każdym przypadku poprawiła się odporność na ścieranie, przy czym najlepsze rezultaty uzyskano dla dodatku lantanu i ceru. Wynika to z obecności twardych faz, takich jak La_2Mg_{17} , $LaMg_2$, Al_2Ce i Al_4Ce , które poprawiają odporność materiału na zużycie. W przypadku stopu AZ91, dodatek lantanu i neodymu pogorszył odporność na ścieranie, prawdopodobnie ze względu na fakt, wrywania się wydzieleni z osnowy, co prowadzi do bruzdowania powierzchni. Cer był jedynym pierwiastkiem, który poprawił odporność na ścieranie w stopie AZ91 dla wariantów modyfikacji w temperaturach $650^\circ C$ i $700^\circ C$, co sugeruje, że wydzielenia te były mocno osadzone w osnowie, redukując delaminację i odkształcenie plastyczne.

Prezentowane badania wskazują, że najlepsze własności uzyskano dla stopów modyfikowanych cerem. Poprawę własności stopów z cerem, zwłaszcza w kontekście odporności na ścieranie i twardości, można uzasadnić kilkoma kluczowymi czynnikami wynikającymi z charakterystyki tego pierwiastka oraz faz, które tworzy w stopach AZ31

i AZ91. Dodatek ceru prowadzi do tworzenia twardych faz, takich jak Al_2Ce i Al_4Ce , które w znacznym stopniu poprawiają właściwości mechaniczne stopów. Te fazy cechują się wysoką odpornością na zużycie, co bezpośrednio przekłada się na wzrost odporności na ścieranie. Ważnym aspektem jest także to, że są silnie osadzone w osnowie, co skutkuje ich większą stabilnością podczas testów ścieralności. Dzięki temu zmniejsza się tendencja do delaminacji i odkształceń plastycznych, co z kolei ogranicza powstawanie bruzd i uszkodzeń powierzchniowych. W porównaniu do innych pierwiastków ziem rzadkich, takich jak lantan czy neodym, cer wykazuje mniejszą skłonność do tworzenia ogniw korozyjnych w połączeniu z osnową magnezową. To zapobiega degradacji stopu na poziomie mikrostrukturalnym, co dodatkowo poprawia odporność na ścieranie, zwłaszcza w warunkach korozyjnych.

Zastosowanie techniki XRD w analizie stopów modyfikowanych tlenkami ceru ujawniło jedynie obecność trzech faz Mg, $Mg_{17}Al_{12}$ oraz Al_4Ce . Wynik ten można tłumaczyć zbyt niskim udziałem innych faz, uniemożliwiającym ich detekcję i identyfikację. Dlatego w celu pełniejszej charakteryzacji składu fazowego zastosowano transmisyjną mikroskopię elektronową. Analiza TEM pozwoliła na identyfikację dodatkowych faz wtórnych i ich rozmieszczenia oraz analizę granic międzyfazowych. W próbce AZ31+Ce/700 zaobserwowano wydzielenia faz Al_2Ce i $Al_8Ce_1Mn_4$. Obecność fazy Al_2Ce wskazuje na poprawę wytrzymałości mechanicznej, ponieważ stabilizuje strukturę stopu i zwiększa jego odporność na obciążenia mechaniczne. Faza $Al_8Ce_1Mn_4$ jest kluczowa dla zwiększonej odporności na korozję, co czyni ten materiał bardziej trwałym w środowiskach agresywnych. W badaniach AZ91+Ce zidentyfikowano fazy Al_8Mn_4Ce i Al_4Ce . Dodatkowe drobne wydzielenia Al_8Mn_4Ce , zapewniają wysokie własności mechaniczne stopu. Obecność fazy Al_4C , prowadzi do zwiększenia wytrzymałości stopu na rozciąganie i poprawy ogólnych właściwości mechanicznych.

Wykonane badania potwierdzają, że możliwe jest zastąpienie dodatku pierwiastków ziem rzadkich ich tlenkami. Wykorzystanie tlenków pozwala na znaczne obniżenie kosztów i pozwala na osiągnięcie poprawy odporności na korozję i odporności na ścieranie w stosunku do stopów bazowych.

Wysokie uzyskane własności stopu AZ31+Ce sprawiają, że materiał ten może znaleźć zastosowanie w elementach narażonych na działanie słonej wody, takich jak konstrukcje statków czy infrastruktura portowa. Poprawa właściwości mechanicznych i odporności na korozję czyni te stopy atrakcyjnymi dla komponentów narażonych na wysokie obciążenia

i środowiska korozyjne, takich jak części samolotów, samochodów czy innych pojazdów. Dzięki niskim współczynnikom tarcia i odporności na ścieranie, stopy mogą być wykorzystane w turbinach, łożyskach czy innych elementach mechanicznych o dużym obciążeniu dynamicznym.

8. Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników badań oraz ich analizy sformułowano wnioski:

1. Na podstawie badań i analizy wyników wykazano wpływ dodatków metali ziem rzadkich do stopów magnezu na mikrostrukturę oraz własności mechaniczne i użytkowe, potwierdzając założoną tezę, że możliwa jest modyfikacja stopów magnezu z wykorzystaniem pierwiastków ziem rzadkich, takich jak cer, lantan i neodym poprzez redukcję ich tlenków CeO_2 , La_2O_3 i Nd_2O_3 w wyniku kontaktu z ciekłym stopem magnezu.
2. Modyfikacja tlenkami wpłynęła na mikrostrukturę, prowadząc do istotnych zmian w ich morfologii w wyniku intensyfikacji wydzieleni faz międzymetalicznych wraz ze wzrostem temperatury modyfikacji. Najwyższa temperatura modyfikacji ($750^\circ C$) powoduje intensyfikację procesów dyfuzyjnych pierwiastków ziem rzadkich w osnowie magnezu oraz procesów wydzieleniowych.
3. Dodatek tlenków metali ziem rzadkich, a zwłaszcza ceru, znacząco poprawia własności trybologiczne materiału na bazie stopu magnezu, w tym odporność na ścieranie i obniżenie szybkości zużycia, co jest korzystne dla potencjalnych zastosowań przemysłowych.
4. Analiza TEM pozwoliła na pełniejszą identyfikację wydzielających się faz wtórnych, i analizę granic międzyfazowych, potwierdzając, że możliwe jest wprowadzenie do stopu magnezu ceru w wyniku redukcji z tlenku CeO_2 . W stopie AZ91+Ce/750 zidentyfikowano fazy takie jak Mg, $Mg_{17}Al_{12}$, Al_2Ce , Al_4Ce oraz Al_8Mn_4Ce . Dobra zgodność krystalograficzna na granicach międzyfazami, wpływa na poprawę własności mechanicznych i odporności na korozję.

9. Literatura

- [1] Prasad, S. V. S., Prasad, S. B., Verma, K., Mishra, R. K., Kumar, V., & Singh, S. (2022). The role and significance of Magnesium in modern day research-A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(1), 1-61. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.012>
- [2] Das A. K., „Recent trends in laser cladding and alloying on magnesium alloys: A review”, *Materials Today: Proceedings*, t. 51, s. 723–727, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.06.217.
- [3] Cao X., Jahazi M., Immarigeon J. P., i Wallace W., A review of laser welding techniques for magnesium alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, t. 171, nr 2, s. 188–204, 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.06.068.
- [4] Tan, J.; Ramakrishna, S. Applications of Magnesium and Its Alloys: A Review. *Appl. Sci.* 2021, 11, 6861. <https://doi.org/10.3390/app11156861>
- [5] Ravikumar S. et al, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, 961, 012001
- [6] Sabour, M. R., Taherkhani, E., Rezaei, A. R., Zohrevand, M., Safahi, H., & Faraji, G. Solid-state recycling of magnesium and its alloys via plastic deformation: An overview of processing and properties. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024. 31, 3117-3148. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.07.032>.
- [7] Javaid, Amjad & Essadiqi, E. & Bell, S. & Davis, Boyd, Literature review on magnesium recycling, *Magnesium Technology*, 2006, 7-12.
- [8] Zhang Y., Guo J., Xu G., Li Z., Wei S., Effect of Nd₂O₃ on microstructure, corrosion and wear properties of laser cladding Zr-based amorphous composite coatings on AZ91D magnesium alloy, *Applied Surface Science*, t. 611, s. 155587, 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155587.
- [9] Dingzang, Zhao, Zhang Dingfei, L. Yuping, Hu Guangshan, G. Yinning, and Pan Fusheng, Neodymium-based Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy, *Rare Metal Materials and Engineering*, Volume 46, Issue 2, February 2017.
- [10] Das A.K., Recent advancements in nanocomposite coating manufactured by laser cladding and alloying Technique: A critical review, *Materials Today: Proceedings*, t. 57, s. 1852–1857, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.01.078.
- [11] Zeng, R.-C., Zhang, J., Huang, W.-J., Dietzel, W., Kainer, K. U., Blawert, C., & Ke, W., Review of studies on corrosion of magnesium alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(Supplement 2), 2006, s763-s771. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60297-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60297-5)
- [12] Yao H. i in., Study on laser cladding system of the high-entropy alloy layer on the AZ91D magnesium, *Journal of Laser Applications*, t. 34, nr 3, s. 032007, 2022, doi: 10.2351/7.0000680.

- [13] Sivashanmugam, N.; Harikrishna, K.L., A Review on the Corrosion Performance of Magnesium Alloys in Biomedical Applications, *Eng. Proc.* 2024, 61, 19. <https://doi.org/10.3390/engproc2024061019>.
- [14] Abbas G., Liu Z., i Skeldon P., Corrosion behaviour of laser-melted magnesium alloys, *Applied Surface Science*, t. 247, nr 1, s. 347–353, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.01.169.
- [15] Jia R., Yu S., Li D., Zhang T., Wang F., i Zhong C., Study on the effect of mischmetal (La,Ce) on the micro-galvanic corrosion of AZ91 alloy using multiscale methods, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 778, s. 427–438, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.030.
- [16] Liu W. i in., Influence of rare earth element Ce and La addition on corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy: Influence of Ce and La on the corrosion of AZ91, *Materials and Corrosion*, t. 60, nr 10, s. 795–803, 2009, doi: 10.1002/maco.200805179.
- [17] Liu W., Cao F., Chang L., Zhang Z., i Zhang J., Effect of rare earth element Ce and La on corrosion behavior of AM60 magnesium alloy, *Corrosion Science*, t. 51, nr 6, s. 1334–1343, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.03.018.
- [18] Yamasaki M., Hayashi N., Izumi S., i Kawamura Y., Corrosion behavior of rapidly solidified Mg–Zn–rare earth element alloys in NaCl solution, *Corrosion Science*, t. 49, nr 1, s. 255–262, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.05.017.
- [19] Xu G., Mou S., Yang J., Jin T., Nie Z., i Yin Z., Effect of trace rare earth element Er on Al-Zn-Mg alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, t. 16, nr 3, s. 598–603, 2006, doi: 10.1016/S1003-6326(06)60105-2.
- [20] Gao L., Chen R. S, i Han E. H., Solid solution strengthening behaviors in binary Mg–Y single phase alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 472, nr 1, s. 234–240, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.04.049.
- [21] Tardif, S., Tremblay, R., & Dubé, D., Influence of cerium on the microstructure and mechanical properties of ZA104 and ZA104+0.3Ca magnesium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 527(29-30), 2010, 7519–7529. doi:10.1016/j.msea.2010.08.082.
- [22] Dobrzański L. A.: *Metalowe materiały inżynierskie*, WNT, Warszawa, 2004.
- [23] Dobrzański L., Tański T., Dobrzańska-Dankiewicz A., Król M., Domagała-Dubiel J., *Struktura i własności stopów Mg-Al-Zn*, Politechnika Śląska, Volume 5 (11) 2012, 1-322.
- [24] Dziadoń A. „Magnez i jego stopy”, Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2012.
- [25] ASM HandBook - Vol 15 - Casting.
- [26] Xu, J.; Zhang, T.; Li, X. Research on the Process, Energy Consumption and Carbon Emissions of Different Magnesium Refining Processes. *Materials* 2023, 16, 3340. <https://doi.org/10.3390/ma16093340>
- [27] Magnesium Recycling in the EU. Material flow analysis of magnesium (metal) in the EU and a derivation of the recycling rate.

https://cdn.ymaws.com/www.intlmag.org/resource/resmgr/sustainability/FullRprt_EU-Mg-recycling_201.pdf.

[28] Zhang, L., & Dupont, T. State of the Art in the Refining and Recycling of Magnesium. *Materials Science Forum*, 546-549, 2007, 25-36. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.546-549.25>

[29] Froehlich P., Lorenz T., Martin G., Brett B., and Bertau M., *Valuable Metals—Recovery Processes, Current Trends, and Recycling Strategies*, 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2544-2580.

[30] Gerald S., *Cole Summary of Magnesium Vision 2020: A North American Automotive Strategic Vision for Magnesium*, From Magnesium Technology 2007.

[31] Górny Z., *Odlewnicze stopy metali nieżelaznych*, WNT Warszawa, 1992.

[32] Yuanding Huang, Yaping Zhang, Jiangfeng Song, Fusheng Pan, Regine Willumeit-Römer, Karl Ulrich Kainer, Norbert Hort, *Development and prospects of degradable magnesium alloys for structural and functional applications in the fields of environment and energy*, *Journal of Magnesium and Alloys*, Volume 11, Issue 11,.

[33] Skrzyperk S., *Inżynieria metali i ich stopów*, Wydawnictwo AGH, 2012

[34] Mordike B. L., Ebert T., *Magnesium Properties — applications — potential*, *Materials Science and Engineering A302*, 2001, 37–45.

[35] Liu, B., Yang, J., Zhang, X., Yang, Q., Zhang, J., & Li, X., *Development and application of magnesium alloy parts for automotive OEMs: A review*. *Journal of Magnesium and Alloys*, 11(1), 2023, 15-47. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.12.015>.

[36] Li, L., Huang, Z., Chen, L., Zhang, L., Li, M., Hou, H., & Zhao, Y., *Electrochemical corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy-graphene nanoplatelets composites in simulated body fluids*. *Journal of Materials Research and Technology*, 24(2), 2023, 449-462. doi:10.1016/j.jmrt.2023.01.232

[37] Pan, C., Liu, X., Hong, Q., Chen, J., Cheng, Y., Zhang, Q., Meng, L., Dai, J., Yang, Z., & Wang, L., *Recent advances in surface endothelialization of the magnesium alloy stent materials*. *Journal of Magnesium and Alloys*, 11(1), 2023, 48-77. doi:10.1016/j.jma.2022.12.017

[38] He, M., Chen, L., Yin, M., Xu, S., & Liang, Z., *Review on magnesium and magnesium-based alloys as biomaterials for bone immobilization*. *Journal of Materials Research and Technology*, 23(7), 2023, 4396-4419. doi:10.1016/j.jmrt.2023.02.037

[39] Marakini, V., Pai, S., Bhat, A., & Bangera, S. *Surface integrity optimization in high speed milling of AZ91 magnesium alloy using TOPSIS considering vibration signals*. *Materials Today: Proceedings*, 52(Part 3), 2022, 802-809. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.154>

[40] Wang, Q. H., Liang, S. S., Yuan, F. S., Liu, B. Y., Yu, J. Z., Wang, W., Fakhari, N., & Li, H. X., *A high-performance degradable Mg alloy suturing staple for single-arm oral stapling*

robot. Journal of Magnesium and Alloys, 100, 2023, 109620.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.06.009>

[41] Oczóś K.E., Kawalec A., Kształowanie metali lekkich, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.

[42] Kubásek J., Minárik P., Hosová K., Šášek S., Knappek M., Veselý J., Stráská J., Dvorský D., Čavojský M., Vojtěch D., Novel magnesium alloy containing Y, Gd and Ca with enhanced ignition temperature and mechanical properties for aviation applications, Journal of Alloys and Compounds, Volume 877, 5, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160089>

[43] Minárik P., Hosová K., Šášek S., Kubásek J., Veselý J., Král R., Čavojský M., Stráská J., Vojtěch D., Ignition-resistant Mg-2Y-2Gd-1Ca alloy for aviation applications, Journal of Alloys and Compounds, Volume 948, 5, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169683>

[44] Niranjana C.A., Raghavendra T., Rao Madhuri P., Siddaraju C., Gupta M., Jain Vikram Kumar S., Aishwarya R., Magnesium alloys as extremely promising alternatives for temporary orthopedic implants – A review, Journal of Magnesium and Alloys, Volume 11, Issue 8, 2023, 2688-2718, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.08.002>

[45] Adithya Garimella, Subrata Bandhu Ghosh, Sanchita Bandyopadhyay-Ghosh, A comprehensive study of the impact on the microstructure and corrosion behavior of magnesium alloy-based porous bone implants, Materials Today: Proceedings, Available online 17 April 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.027>

[46] Tian Li, Jiangfeng Song, Ang Zhang, Guoqiang You, Yan Yang, Bin Jiang, XianYue Qin, Cheng Xu, Fushen Pan, Progress and prospects in Mg-alloy super-sized high pressure die casting for automotive structural components, Journal of Magnesium and Alloys, Volume 11, Issue 11, 2023, 4166-4180 DOI:10.1016/j.jma.2023.11.003

[47] Viswanadhapalli, B., Bupesh Raja, V.K. Application of Magnesium Alloys in Automotive Industry-A Review. In: Hemanth, D.J., Kumar, V.D.A., Malathi, S., Castillo, O., Patrut, B. (eds) Emerging Trends in Computing and Expert Technology. COMET 2019. Lecture Notes on Data Engineering and Communications Technologies, vol 35, 2020, Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-32150-5_50

[48] Meifeng He, Lvxin Chen, Meng Yin, Shengxiao Xu, Zhenyu Liang, Review on magnesium and magnesium-based alloys as biomaterials for bone immobilization, Journal of Materials Research and Technology, Volume 23, 2023, 4396-4419, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.037>

[49] Zhang T, Wang W, Liu J, Wang L, Tang Y, Wang K., A review on magnesium alloys for biomedical applications., Front Bioeng Biotechnol, 2022, 16;10:953344. doi: 10.3389/fbioe.2022.953344.

[50] Agnew, S. R., & Duygulu, Ö, Plastic anisotropy and the role of non-basal slip in magnesium alloy AZ31B. International Journal of Plasticity, 21(6), 2005, 1161-1193.

[51] ASM Handbook - Vol 03 - Alloy Phase Diagrams

[52] ASM HandBook - Vol 02 - Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials

[53] Predel F., Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys, 978-3-642-24976-1, Published: 03 November 2016

[54] Swarnava Ghosh and Kaushik Bhattacharya, Influence of thermomechanical loads on the energetics of precipitation in magnesium aluminum alloys, *Acta Materialia* 193, 2020, 28-39. doi:10.1016/j.actamat.2020.03.007.

[55] Feiya Liu, Renlong Xin, Yiru Zhong, and Qing Liu, Effect of cold rolling on aging precipitation and mechanical properties of magnesium-aluminum alloy, *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023, doi:10.1016/j.jma.2023.06.015.

[56] Liu, S., Zhang, X., Wang, C., Yin, C., Rao, J., Zhang, Y., & Losic, D., Long-term high-temperature resistant biotemplated composite coating for AZ91D magnesium alloy protection. *Journal of Magnesium and Alloys*, 88, 2022, 103-114. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.10.013>

[57] Shao, Z., Nishimoto, M., Muto, I., & Sugawara, Y. Real-time in situ observation of the corrosion process of die-cast AZ91D magnesium alloy in NaCl solutions under galvanostatic polarization. *Corrosion Science*, 192, 2021, 109834. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109834>

[58] Yanfei C., Zhengqiang Z., Fei Z., i Jixue Z., Study on the Strengthening Mechanism of Rare-Earth Element Ce on the Laser Welded Joints of Magnesium Alloys, *Mat. Res.*, t. 25, s. e20220242, 2022, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2022-0242.

[59] Arthanari S., Li Y., Nie L., Guan Y., iYan S. g, Microstructural evolution and properties analysis of laser surface melted and Al/SiC clad magnesium-rare earth alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 848, s. 156598, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156598.

[60] Lin, C., Changguo, C., Ningning, W., Jimin, W., & Ling, D. (2015). Study of Cerium and Lanthanum Conversion Coatings on AZ63 Magnesium Alloy Surface. *Rare Metal Materials and Engineering*, 44(2), 333-338. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)30030-8](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)30030-8)

[61] Liang Chenghao, Wang Shusen, Huang Naibao, Zhang Zhihong, Zhang Shuchun, and Ren Jing, Effects of Lanthanum and Cerium Mixed Rare Earth Metal on Abrasion and Corrosion Resistance of AM60 Magnesium Alloy, *Rare Metal Materials and Engineering* 44.3, 2015, 521-526. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)30031-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)30031-X).

[62] Jiang, N., Chen, L., Meng, L., Fang, C., Hao, H., & Zhang, X. Effect of neodymium, gadolinium addition on microstructure and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy, *Journal of Rare Earths*, 34(6), 2016, 632-xxx. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60072-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60072-8).

[63] Anru WU, Changqing XIA, Shaowu WANG, Effects of cerium on the microstructure and mechanical properties of AZ31 alloy, *Rare Metals*, [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(06\)60070-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(06)60070-3).

[64] Zhang, T., Meng, G., Shao, Y., Cui, Z., & Wang, F. Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy. Part II: Effect of rare earth element neodymium (Nd) on the corrosion behavior of extruded alloy. *Corrosion Science*, 53(9), 2011, 2934-2942.

[65] Calado LM, Carmezim MJ and Montemor MF Rare Earth Based Magnesium Alloys—A Review on WE Series. *Front. Mater.*, 2022, 8:804906. doi: 10.3389/fmats.2021.804906

[66] Zhang, Z., Chen, H., Cao, S., Peng, J., Guo, P., Long, C., Wang, S., Chen, C., Wu, Y., Huang, J., Du, X., & Wei, H. (2024). Effect of cerium alloying on microstructure, texture, and mechanical properties of magnesium during cold-rolling process. *Journal of Rare Earths*, 42, 1001-1008.

[67] Shang, E., Yue, S., Verma, R., Krajewski, P., Galvanic, C., & Essadiqi, E. (2011). Effect of microalloying (Ca, Sr, and Ce) on elevated temperature tensile behavior of AZ31 magnesium sheet alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 528(10-11), 3761–3770. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.094>

[68] Masoudpanah, S. M., & Mahmudi, R. (2010). Effects of rare earth elements and Ca additions on high temperature mechanical properties of AZ31 magnesium alloy processed by ECAP. *Materials Science and Engineering: A*, 527(15), 3685-3689. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.02.065>

[69] Tekumalla, S.; Seetharaman, S.; Almajid, A.; Gupta, M. Mechanical Properties of Magnesium-Rare Earth Alloy Systems: A Review. *Metals*, 2015, 5, 1-39. <https://doi.org/10.3390/met5010001>

[70] Xugang Lu, Siqi Zhang, Jun Chen, Mei Zhang, Yifan Cui, Yipu Cao, Shibing Xiong, Simeng Wang, Bangcheng Yang, The sequential migration of rare earth elements (REE) in WE43 magnesium alloy during anodic oxidation treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134562>.

[71] Tie, D.; Jiang, Y.; Guan, R.; Chen, M.; Jiang, J.; Gao, F.; Lu, X.; Zhao, Z. The Evolution of Microstructure, Mechanical Properties and Fracture Behavior with Increasing Lanthanum Content in AZ91 Alloy, *Metals*, 2020, 10, 1256. <https://doi.org/10.3390/met10091256>

[72] Kelsall R.W., *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009

[73] Inkson, B.J., *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*. W: G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, H.-G. Herrmann (red.), *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 2016, 17-43, Woodhead Publishing.

[74] Wang, K., Cao, B., Chen, J., & Zhou, W. TEM studies of nanostructures. In V. K. Tewary & Y. Zhang (Eds.), *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (Modeling, Characterization, and Production of Nanomaterials)*, 2015, Woodhead Publishing. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-228-0.00004-1>.

[75] Eades, A. *Electron Crystallography: Electron Microscopy and Electron Diffraction*, X. Zou, S. Hovmöller, and P Oleynikov, 2012, Oxford University Press (IUCr Texts on

Crystallography16), 2011, 335 pages. ISBN 978-0-19-958020-0(Hardcover). Microscopy and Microanalysis, 18(3), 645-646. doi:10.1017/S1431927612001481.

[76] Williams D. B. and Carter C. B., Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. New York [u.a.]: Plenum Press, 2009.

[77] De Graef M., Introduction to conventional transmission electron microscopy. Cambridge, U.K. ; New York, N.Y: Cambridge University Press, 2003.

[78] Hull D., Clyne T.W., An Introduction to Composite Materials, MRS, 2019, <https://doi.org/10.1017/9781139050586>

[79] Konopka K., Miazga A., Kompozyty ceramika-metal, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2017

[80] Roesler J., Harders H., Baeker M., Mechanical Behaviour of Engineering Materials, Springer, 2007

[81] Suresh S., Fatigue of Materials, Cambridge University Press & Assessment, 2012, <https://doi.org/10.1017/CBO9780511806575>

[82] Patent Universal Metallurgical Simulator and Analyzer http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=2005151306A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20050714&DB=EPODOC&locale=pl_PL

[83] Li, M., Li, C., Liu, X., & Xu, B., Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy. Rare Metal Materials and Engineering, 38(1), 2009, 7-10.

[84] Cai, H., Wang, Z., Liu, L., Li, Y., Xing, F., & Guo, F., Formation sequence of compounds in AZ91-0.9Ce alloy and its role in fracture process, Advanced Engineering Materials, 24(1), 2022, 2101411. <https://doi.org/10.1002/adem.202101411>

[85] Han, B., Gu, D., He, Q., Zhang, X., Peng, G., & Yang, C., Fabrication of a novel Mg-RE (Nd, Ce) intermetallic compound coating by molten salt diffusion and its effect on corrosion resistance of magnesium alloys, Journal of Rare Earths, 34(7), 2016, 731-735. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60084-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60084-4)

[86] Somasundaram, M., & NarendraKumar, U., Microstructural and mechanical properties of a heat-treated EV31A magnesium alloy fabricated using the stir-casting process, Crystals, 12(8), 2022, 1163. <https://doi.org/10.3390/cryst12081163>

[87] Amon, A., Moore, E. E., Henderson, H. B., et al., Aluminothermic reduction of CeO₂: mechanism of an economical route to aluminum-cerium alloys, Materials Horizons, 11(10), 2024, 2382-2387. DOI: 10.1039/d4mh00087k

Streszczenie

Celem prezentowanej pracy badawczej było zbadanie możliwości zastąpienia pierwiastków ziem rzadkich (cer, lantan, neodym) ich tlenkami (CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3) w celu poprawy właściwości stopów magnezu, przy jednoczesnej redukcji kosztów produkcji. W pracy wykonano badania mikrostruktury, odporności na ścieranie, odporności na korozję, badania XRD oraz transmisyjną mikroskopię elektronową.

Badania mikrostrukturalne stopów AZ31 i AZ91, modyfikowanych tlenkami w trzech wybranych temperaturach, wykazały wpływ temperatury na morfologię i typ wydzielen. Zastosowanie tlenków pierwiastków ziem rzadkich jako substytutów dla pierwiastków metalicznych znacząco wpłynęło na właściwości trybologiczne, w tym odporność na ścieranie i współczynnik tarcia. Analizy EDS potwierdziły dyfuzję pierwiastków ziem rzadkich do osnowy materiału przy ograniczonej dyfuzji tlenu.

Zidentyfikowane fazy obejmowały Mg, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ i różne związki międzymetaliczne, takie jak Al_4Ce , $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$ i $\text{Nd}_5\text{Mg}_{41}$, w zależności od pierwiastka i temperatury. Testy korozyjne wykazały, że dodanie ceru do stopu AZ31 w temperaturze 700°C znacząco poprawiło jego odporność na korozję, co jest szczególnie istotne w kontekście długotrwałego użytkowania materiałów w trudnych warunkach środowiskowych.

Podsumowując, badania potwierdziły tezę, że możliwa jest modyfikacja stopów magnezu z wykorzystaniem pierwiastków ziem rzadkich, takich jak cer, lantan i neodym poprzez redukcję ich tlenków CeO_2 , La_2O_3 i Nd_2O_3 w wyniku kontaktu z ciekłym stopem magnezu.

Abstract

The aim of the presented research was to investigate the possibility of replacing rare earth elements (cerium, lanthanum, neodymium) with their oxides (CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3) in order to improve the properties of magnesium alloys while reducing production costs. The study utilized microstructure analysis, wear resistance, corrosion resistance tests, XRD analysis, and transmission electron microscopy.

Microstructural studies of AZ31 and AZ91 alloys, modified with oxides at three selected temperatures, revealed the influence of temperature on the morphology and type of precipitates. The use of rare earth oxides as substitutes for metallic elements significantly affected the tribological properties, including wear resistance and the coefficient of friction. EDS analyses confirmed the diffusion of rare earth elements into the material's matrix with limited oxygen diffusion.

The identified phases included Mg, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, and various intermetallic compounds, such as Al_4Ce , $\text{Al}_8\text{Ce}_1\text{Mn}_4$, and $\text{Nd}_5\text{Mg}_{41}$, depending on the element and temperature. Corrosion tests showed that the addition of cerium to the AZ31 alloy at 700°C significantly improved its corrosion resistance, which is particularly important for the long-term use of materials in harsh environmental conditions.

In conclusion, the research confirmed the thesis that it is possible to modify magnesium alloys with rare earth elements such as cerium, lanthanum and neodymium by reducing their oxides CeO_2 , La_2O_3 i Nd_2O_3 through contact with liquid magnesium alloy.