prof. dr hab. inż. Andrzej DZIADOŃ, dr inż. Renata MOLA
Politechnika Świętokrzyska, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn
kontakt: adziadon@tu.kielce.pl

MAGNEZ – KIERUNKI KSZTAŁTOWANIA WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH

MAGNESIUM – TRENDS OF DEVELOPMENT OF MECHANICAL PROPERTIES

Streszczenie

Praca przedstawia w formie przeglądowej aktualny stan rozwoju technologii stopów magnezu. Zainteresowanie stopami magnezu ciągle rośnie, głównie z tego względu, że posiadają one dobrą wytrzymałość w połączeniu z niską gęstością. Artykuł zawiera charakterystykę podstawowych stopów magnezu i przegląd głównych metod, które pozwalają wpływać na ich własności. Przede wszystkim przeanalizowano proces starzenia stopów magnezu. Wykazano, na przykładzie stopu AZ91, że poddane obróbce cieplnej stopy magnezu wykazują słabsze umocnienie w porównaniu do stopów o osnowie aluminium. Z drugiej strony, rozdrobnienie ziarna wywiera znacznie większy niż w przypadku stopów aluminium i stopów innych metali wpływ na umocnienie magnezu i jego stopów. Artykuł zawiera także przegląd najnowszych prac dotyczących kompozytów o osnowie magnezu. W szczególności przedstawiono sposób wytwarzania makro-kompozytu warstwowego magnez-fazy międzymetaliczne. Pokazano również, że istnieje możliwość znaczącej zmiany mikrostruktury i własności warstwy wierzchniej magnezu za pomocą obróbki laserowej.

Abstract

The work gives an overview on the actual status of the technology development of magnesium alloys. Interest in the magnesium alloys is still growing mainly because they combine good strength and low density. Article contains characteristics of fundamental magnesium alloys and review of main methods of influencing on their properties. First of all, ageing behaviour of magnesium alloys was analyzed. It has been shown, giving an example AZ91 alloy, that the heat treated magnesium alloys exhibit weaker strengthening effect compared to aluminum-base alloys. On the other hand, effect of the grain refining on strengthening in magnesium and magnesium alloys is much higher than that for aluminum alloys and for alloys of other metals. A paper contains a review of the recent works concerning the magnesium matrix composites. In particularly, a method of manufacturing magnesium-intermetallic phases layered macro-composite was presented. It was also shown that there exists possibility of significant modification of the microstructure and properties of the surface layer of magnesium using the laser treatment.

Słowa kluczowe: magnez, stopy magnezu, umacnianie wydzieleniowe, warstwa wierzchnia

Keywords: *magnesium, magnesium alloys, precipitation strengthening, surface layer*

1. WSTĘP

Magnez zaczęto wytwarzać na skalę przemysłową w Niemczech, w 1886 roku. W roku 1900 światowa produkcja magnezu wynosiła ok. 10 ton i ciągle rosła, osiągając w 1915 roku 350 ton. Podczas pierwszej i drugiej wojny światowej ilość wyprodukowanego magnezu wzrastała prawie dziesięciokrotnie i zmniejszała

1. INTRODUCTION

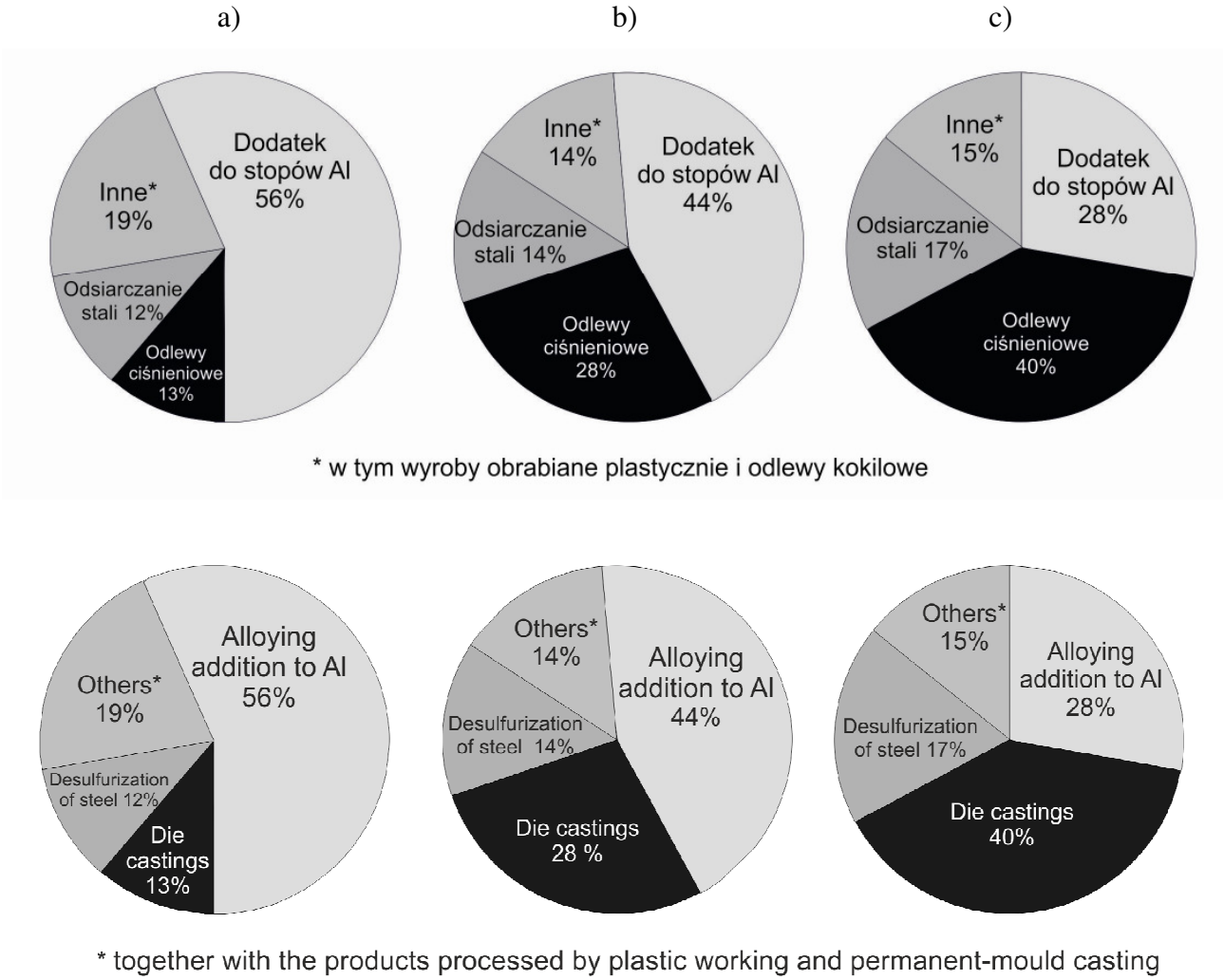
Industrial scale production of magnesium has begun in Germany in 1886. In 1900, the world production of magnesium amounted 10 tons and was continuously growing to reach 350 tons in 1915. During the first and the second World War, the quantity of manufactured magnesium grew almost ten times and dropped

się do poziomu przedwojennego po zakończeniu działań wojennych. Dziesięciolecia po drugiej wojnie światowej to dalsze zwiększanie produkcji magnezu – w roku 1990 wytworzono 250 000 ton. Produkcja oparta była głównie na metodzie elektrolizy stopionego, bezwodnego chlorku magnezowego $MgCl_2$. W latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia, w Chinach, rozpoczęto produkcję magnezu w oparciu o proces Pidgeon. Polega on na redukcji uzyskanego z dolomitu tlenku magnezu MgO za pomocą krzemu (żelazokrzemu) w temp. 1200^0C, w próżni. Gazowy magnez osadzony na chłodzonej ścianie retorty jest zbierany, przetapiany w kadzi i odlewany. Metoda ta pozwala uzyskać magnez o dużej czystości 99,95-99,98%. Duże zasoby rud magnezu, niskie koszty produkcji, a także niskie nakłady inwestycyjne konieczne do uruchomienia produkcji metodą Pidgeon spowodowały, że chiński przemysł metalurgiczny wytwarza magnez taniej niż w oparciu o powszechnie stosowany na świecie proces elektrolityczny. Już w 2002 roku ilość magnezu wytwarzana w Chinach, ok. 230 000 ton, stanowiła połowę światowej produkcji magnezu. Dynamiczny rozwój przemysłu metalurgicznego magnezu w Chinach spowodował, że udział Chin w globalnej produkcji magnezu wynosił prawie 80% w 2007 roku. Dzięki rosnącej w Chinach produkcji wystąpił gwałtowny wzrost podaży magnezu w minionym dziesięcioleciu. W roku 2009 wyprodukowano na świecie około 615 000 ton magnezu, w roku 2011 około 830 000 ton, w tym 660 000 ton w Chinach.

Podkreślić należy, że na początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, tylko kilkanaście procent magnezu znajdowało zastosowanie w produkcji stopów magnezu. Ponad połowa magnezu przeznaczana była do wytwarzania stopów aluminium, w których magnez jest pierwiastkiem stopowym. Ponadto, stosowano magnez do odsiarczania stali, w technologii wytwarzania żeliwa sferoidalnego, w przemyśle chemicznym oraz elektrochemicznym. W ciągu ostatnich 20 lat obserwuje się stopniowe odwracanie tych proporcji; magnez staje się materiałem konstrukcyjnym (rys. 1).

down to the prewar level after the war was over. In the decades after the second World War, further increase of magnesium was observed – in 1990 250,000 tons of magnesium have been produced. The production was mostly based on the electrolysis of melted anhydrous magnesium chloride, $MgCl_2$. In the nineteen nineties, production of magnesium based on the Pidgeon process has been started in China. The process consists in reduction of magnesium oxide, MgO, obtained from dolomite by means of silicon (ferrosilicon) at the temperature of 1200^oC in vacuum. Gas magnesium deposited on the retort walls is collected, melted in a ladle and cast. The method allows for obtaining magnesium of high purity (99.95-99.98%). Large resources of magnesium ores, low production costs and low investments necessary to launch production by the Pidgeon method have resulted in that the Chinese metallurgical industry manufactures magnesium cheaper than basing on the electrolytic process commonly applied in the world. In 2002, the quantity of magnesium made in China, about 230,000 tons, constituted half of the world production of magnesium. The dynamic development of metallurgical industry in China has resulted in that China's contribution to the global production of magnesium was 80% in 2007. Due to the growing production in China, there was a rapid increase of magnesium supply in the last decade. In 2009, about 615,000 tons of magnesium have been produced in the world, in 2011 about 830,000 tons, of which 660,000 tons in China.

It should be pointed out that, at the beginning of the nineties, just above a dozen per cent of magnesium was used in the production of magnesium alloys. More than a half of magnesium was used to produce aluminum alloys in which magnesium is an alloying element. Furthermore, magnesium was used for desulfurization of steel in the technology of manufacturing spheroidal cast iron, in the chemical and electrochemical industry. In the last 20 years the proportion is gradually reversed; magnesium is becoming a constructional material (fig. 1).

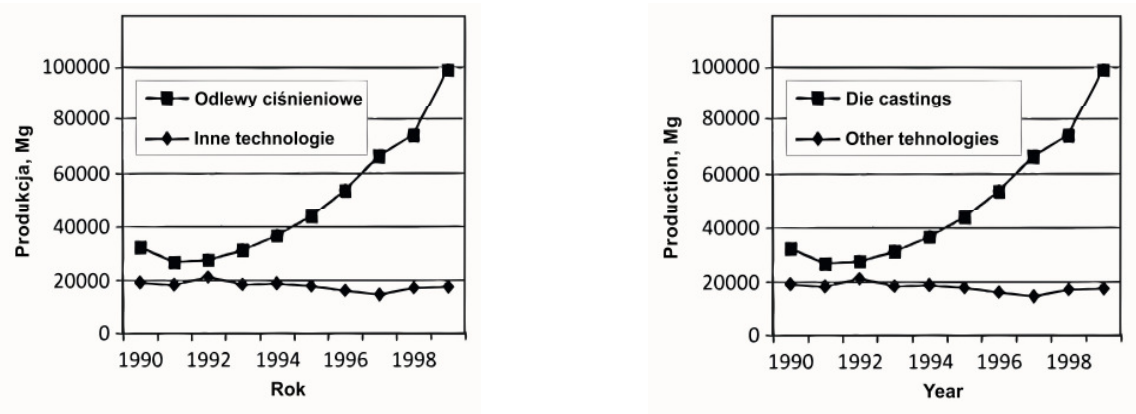


Rys. 1. Zastosowanie magnezu w a) 1991 r. [1], b) 1997 r. [2], c) 2007 r. [3]

Fig. 1. Magnesium utilization in a) 1991 [1], b) 1997 [2], c) 2007 [3]

Wśród gatunków stopów magnezu zdecydowanie przeważają te, które są stosowane na odlewy ciśnieniowe (rys. 2). Na stopy do obróbki plastycznej przeznacza się zaledwie kilka procent produkcji magnezu.

Among the magnesium alloy grades, the majority are those used for die castings (fig. 2). Only several per cent of magnesium production is used for alloys to be plastically formed.



Rys. 2. Przeznaczenie stopów magnezu w latach dziewięćdziesiątych [4]

Fig.2. Destination of magnesium alloys in the nineties [4]

Analiza zapotrzebowania na stopy magnezu wskazuje, że głównym ich odbiorcą jest przemysł samochodowy.

2. MAGNEZ A ALUMINIUM

2.1. Zalety magnezu

Magnez jest najlżejszym materiałem konstrukcyjnym. Jego gęstość wynosi 1,74 Mg/m^3, gęstość stopów magnezu zawiera się w przedziale 1,4-1,9 Mg/m^3. Magnez, a zwłaszcza jego stopy posiadają dobrą wytrzymałość względną. Charakteryzują się znakomitą skrawalnością – są to materiały o najwyższej skrawalności wśród metali konstrukcyjnych. Z wyjątkiem wiercenia, energia potrzebna do skrawania stopów magnezu jest w przybliżeniu o połowę mniejsza w porównaniu ze stopami aluminium. Powierzchnia skrawana jest gładka, a zużycie narzędzi skrawających kilkakrotnie niższe niż dla stopów aluminium [5]. Magnez cechuje duża zdolność tłumienia drgań. Czysty magnez tłumi drgania o wiele skuteczniej niż żeliwo szare. Dodatki stopowe zmniejszają zdolność tłumienia drgań, np. stopy magnezu z krzemem i z pierwiastkami ziem rzadkich mają zdolność tłumienia drgań podobną jak żeliwo szare. Zdolność tłumienia drgań zmniejszają także procesy przeróbki plastycznej [5]. Magnez posiada doskonałe własności odlewnicze. Większość stopów magnezu charakteryzuje duża rzadkopłynność sprzyjająca wytwarzaniu skomplikowanych i cienkościennych odlewów o grubości ścianek < 1 mm. Ponadto, cechą magnezu jest niskie ciepło właściwe w porównaniu z innymi metalami. Jest ono o 36% niższe w porównaniu z aluminium i o 53% niższe w porównaniu z cynkiem. Mała pojemność cieplna magnezu powoduje szybką krystalizację. Sprzyja to drobnoziarnistości mikrostruktury odlewów oraz pozwala na wprowadzenie krótszego czasu cykli produkcyjnych oraz dodatkowo zmniejsza zużycie form. W środowisku pozbawionym wilgoci o wartości pH>10,5 magnez jest odporny na korozję. Magnez i stopy magnezu łatwo mogą być odzyskiwane na drodze recyklingu.

Analysis of the demand of magnesium alloys indicates that the major user of them is the automotive industry.

2. MAGNESIUM VS ALUMINUM

2.1. Advantages of magnesium

Magnesium is the lightest constructional material. Its density is 1.74 Mg/m^3, the density of magnesium alloys is within the range of 1.4-1.9 Mg/m^3. Magnesium, and particularly its alloys, have good relative strength. They are characterized by excellent machinability; they are materials of the highest machinability among constructional metals. With the exception of drilling, the energy necessary for machining magnesium alloys is approximately half that necessary for machining aluminum alloys. The machined surface is smooth and the machining tool wear several times lower than for aluminum alloys [5]. Magnesium is characterized by good vibration damping. Pure magnesium dams vibration much more effectively than grey cast iron. Alloying additions reduce the ability of vibration damping, e.g. magnesium alloys with silicon and with the elements of rare earths have vibration damping ability similar to that of grey cast iron. Vibration damping ability is also reduced by the processes of plastic forming [5]. Magnesium has excellent casting properties. Most magnesium alloys are characterized by high flowing power facilitating manufacturing of complicated thin walled castings with the wall thickness below 1 mm. Moreover, magnesium has a low specific heat as compared to other metals. It is 36% lower than that of aluminum and 53% lower as compared to zinc. Low heat capacity of magnesium results in quick crystallization. This results in fine-grained microstructure of castings and allows for shorter time of the production cycles and, in addition, reduces the die wear. In an environment free from humidity, with pH value>10.5, magnesium is corrosion resistant. Magnesium and magnesium alloys are easily regained by the way of recycling.

2.2. Ograniczenia w zastosowaniu technicznym magnezu

Niektóre własności stopów magnezu są jednak wyraźnie gorsze w porównaniu z własnościami innych metali lekkich, w szczególności z własnościami powszechnie stosowanych stopów aluminium. Ograniczeniami w szerszym zastosowaniu stopów magnezu są: mała wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej temperaturze i mała odporność na pełzanie oraz ograniczona podatność do odkształcania plastycznego w temperaturze pokojowej. Stopy magnezu charakteryzują się też małą udarnością. Anizotropia magnezu prowadzi do kierunkowości własności mechanicznych wyrobów wytworzonych w procesach przeróbki plastycznej. Wartość modułu Younga magnezu wynosi 45 GPa i jest znacznie mniejsza od modułu Younga aluminium – 71 GPa. Ponadto, magnez ma małą odporność na ścieranie oraz nie jest odporny na korozję w środowiskach o wartości pH<10,5.

2.2. Constraints to the technical application of magnesium

Some properties of magnesium alloys are clearly inferior to those of other light metals, particularly to the properties of the commonly used aluminum alloys. The constraints to wider application of magnesium alloys are: low tensile strength at raised temperature and low creep resistance, as well as low plastic deformability at room temperature. Magnesium alloys are also characterized by low impact strength. Anisotropy of magnesium results in directivity of mechanical properties of products made in the processes of plastic working. The value of Young's modulus of magnesium is 45 GPa and is much lower than Young's modulus of aluminum – 71 GPa. Moreover, magnesium has low abrasion resistance and is not resistant to corrosion in environments with pH<10.5.

3. CHARAKTERYSTKA STOPÓW MAGNEZU

Rozróżnia się trzy główne typy stopów magnezu: Mg-Al, Mg-Zn oraz Mg-RE (RE – metale ziem rzadkich). Choć stopy magnezu nie występują w tak dużej różnorodności gatunków jak stopy aluminium, często występują w ich składzie chemicznym także inne dodatki stopowe. Należy do nich mangan stosowany zwłaszcza w stopach, w których głównym pierwiastkiem stopowym jest aluminium. Dodatek kilku dziesiątych procent manganu poprawia odporność tych stopów na korozję. Jako dodatki stopowe stopów magnezu stosowane są także Si – 1-1,5%, Cu – 2-3%, Ag – 1,5-3,0%, Y – 3,5-5,5% oraz Th – ok. 3%.

Szczególnym pierwiastkiem stopowym w stopach magnezu jest cyrkon. Magnez i jego stopy cechuje tendencja do tworzenia gruboziarnistej mikrostruktury odlewów w połączeniu z dużą niejednorodnością rozmiarów ziarn. Gruboziarnista mikrostruktura odlanego metalu jest niekorzystna, zarówno ze względu na trudności związane z ewentualną przeróbką plastyczną, jak i mniejsze własności mechaniczne

3. CHARACTERISTICS OF MAGNESIUM ALLOYS

Three major types of magnesium alloys are distinguished: Mg-Al, Mg-Zn and Mg-RE (RE – rare earth metals). Although there is not such a great variety of magnesium alloy grades as of aluminum alloys, other alloy additions are often present in their chemical com-position. One of them is manganese used especially in alloys in which the main alloy element is aluminum. Addition of several tenths of per cent of manganese improves corrosion resistance of those alloys. Other additives to magnesium alloys are: Si – 1-1.5%, Cu – 2-3%, Ag – 1.5-3.0%,Y – 3.5-5.5% and Th – about 3%.

A special element in magnesium alloys is zirconium. Magnesium and its alloys have the tendency to coarse-grained microstructure of castings combined with large variety of grain sizes. Coarse-grained microstructure of cast metal is disadvantageous, both for the difficulties in possible plastic processing and for the lower mechanical properties of ready made products. That is why a significant role in the

gotowych wyrobów. Dlatego istotną rolę w technologii stopów magnezu odgrywa proces modyfikacji, polegający na wprowadzeniu do ciekłego stopu modyfikatorów w celu uzyskania drobnoziarnistej mikrostruktury odlewów. Stwierdzono, że niewielka ilość cyrkonu (0,2-1,0%) w stopie działa modyfikująco na mikrostrukturę magnezu lub stopów magnezu, powodując bardzo silne rozdrobnienie ziarn, nieosiągalne żadną inną metodą. Istotną rolę odgrywa duże podobieństwo struktury krystalicznej magnezu do cyrkonu. Obydwa metale krystalizując tworzą strukturę heksagonalną o zbliżonej wartości stałych sieciowych. Cząstki cyrkonu, lub faz międzymetalicznych z udziałem cyrkonu, są więc doskonałymi zarodkami w procesie krystalizacji magnezu. Cyrkon nie rozdrabnia jednak ziarn w stopach magnezu z aluminium. Fazy międzymetaliczne, które tworzy z aluminium są nieefektywne jako zarodki krystalizacji.

Stopy magnezu dzieli się więc ze względu na sposób modyfikacji na dwie grupy:

- stopy, które nie zawierają aluminium – modyfikowane cyrkonem (stopy z metalami ziem rzadkich oraz stopy zawierające Zn, Ag, Y i Th),
- stopy, w których składnikiem stopowym jest aluminium – modyfikowane w inny sposób.

3.1. Stopy magnezu z aluminium

Są to najstarsze i najbardziej rozpowszechnione stopy magnezu. Przemysł metalurgiczny wytwarza stopy: Mg-Al-Zn, Mg-Al-Mn, Mg-Al-Si i Mg-Al-RE. Zawierają od 1% do 10% Al, do 3% Zn, do 1,5% Si, kilka dziesiątych procenta Mn i 1-2% metali ziem rzadkich. Stosowane są zarówno jako stopy odlewnicze, jak i do obróbki plastycznej. Stopy Mg-Al-Mn wyróżniają się wyższą plastycznością. Wytrzymałość na rozciąganie stopów odlewniczych zawiera się zwykle w granicach 140-240 MPa przy wydłużeniu A równym 2-5%. Na wartości własności mechanicznych stopów odlewniczych wpływa, poza składem chemicznym stopu, sposób odlewania. Najkorzystniejsze własności posiadają stopy odlewane ciśnieniowo. Stopy obrabiane plastycznie osiągają wytrzymałość

technology of magnesium alloys is that of the modification process consisting in introduction of modifiers to the liquid alloy in order to obtain close-grained microstructure of castings. It has been found that a small quantity of zirconium (0.2-1.0%) in the alloy modifies the microstructure of magnesium or magnesium alloys causing strong grain size reduction, which is impossible by any other method. An important role is that of similarity of crystalline structure of magnesium and zirconium. Both metals, when crystallizing, create hexagonal structure with close values of lattice constants. Particles of zirconium or intermetallic phases containing zirconium are, therefore, excellent nuclei in the process of magnesium crystallization. However, zirconium does not reduce grain size in magnesium alloys with aluminum. The intermetallic phases which it creates with aluminum are ineffective as crystallization nuclei.

In respect of the way of modification, therefore, magnesium alloys are divided into two groups:

- *alloys which do not contain aluminum – modified with zirconium (alloys containing rare earth metals and alloys containing Zn, Ag, Y and Th),*
- *alloys in which an alloy component is aluminum – modified in other way.*

3.1. Magnesium – aluminum alloys

They are the oldest and the most commonly used magnesium alloys. Metallurgical industry manufactures the following alloys: Mg-Al-Zn, Mg-Al-Mn, Mg-Al-Si and Mg-Al-RE. They contain from 1% to 10% Al, up to 3% Zn, up to 1.5% Si, several tenths per cent of Mn and 1-2% rare earth metals. They are used both as casting alloys and for plastic forming. Mg-Al-Mn alloys have higher plasticity. Tensile strength of casting alloys is usually in the range of 140-240 MPa with elongation, A, of 2-5%. The values of mechanical properties of casting alloys are influenced (in addition to the chemical composition of the alloy) by the way of casting. The most advantageous properties are those of die cast alloys. Plastically processed alloys reach tensile

na rozciąganie do 300, a nawet 350 MPa i wydłużenie A wynoszące kilkanaście procent.

3.2. Stopy magnezu z cynkiem

W praktyce stosowane są stopy Mg-Zn, Mg-Zn-Cu, i Mg-Zn-RE. Są to stopy modyfikowane cyrkonem, przeznaczone na odlewy oraz do obróbki plastycznej. Zawierają od 1,0 do 6,0% Zn. Miedź, oraz metale ziem rzadkich zwiększają skłonność do umacniania wydzieleniowego. Typowy jest stop Mg-6%Zn-3%Cu-0,5%Mn, którego wytrzymałość w stanie lanym wynosi 200-225 MPa, przy wydłużeniu 2%. Po wyciskaniu i umacnianiu wydzieleniowym stop ten osiągnąć może R_m = 325 MPa, przy kilkuprocentowym wydłużeniu.

3.3. Stopy magnezu z metalami ziem rzadkich (RE)

Wytwarzane są trzy podstawowe rodzaje stopów magnezu z metalami ziem rzadkich: Mg-RE-Zn-Zr, Mg-RE-Ag-Zr oraz Mg-RE-Y-Zr. W praktyce, do produkcji stopów magnezu z metalami ziem rzadkich stosuje się tzw. miszmetale z głównym pierwiastkiem cerem (Ce 55%, La 20%, Nd 15%, Pr 5%, inne 5%) lub neodymem (Nd 80%, Pr 16%, Gd 2%, inne 2%). Wartość wytrzymałości tych stopów w stanie lanym mieści się w granicach 240-270 MPa. Wydłużenie A wynosi 2-5%.

Stopy magnezu z metalami ziem rzadkich wyróżnia od innych, przedstawionych wyżej stopów magnezu, cecha względnej stabilności własności wytrzymałościowych w podwyższonej temperaturze, oraz większa odporność na pełzanie. Granica plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie tych stopów do temperatury ok. 200^0C zmniejsza się w sposób umiarkowany. Wartość czasowej granicy pełzania stopów magnezu zawierających metale ziem rzadkich w porównaniu do granicy pełzania stopów magnezu z aluminium (stop AZ81) przedstawia rys. 3.

strength of up to 300 or even 350 MPa and elongation, A, of over a dozen per cent.

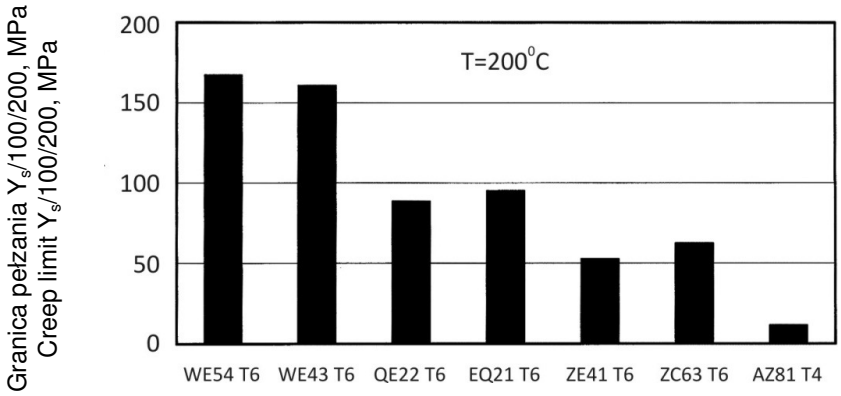
3.2. Magnesium – zinc alloys

In practice, Mg-Zn, Mg-Zn-Cu, and Mg-Zn-RE alloys are used. They are zirconium modified alloys intended for castings and plastic working. They contain 1.0 to 6.0% Zn. Copper and rare earth metals increase the tendency to precipitate strengthening. A typical one is Mg-6%Zn-3%Cu-0,5%Mn alloy whose strength in the cast condition is 200-225 MPa with elongation of 2%. After extrusion and precipitate strengthening, the alloy can reach R_m = 325 MPa with elongation of several per cent.

3.3. Magnesium alloys containing rare earth (RE) metals

Three basic kinds of magnesium-rare earth metals alloys are manufactured: Mg-RE-Zn-Zr, Mg-RE-Ag-Zr and Mg-RE-Y-Zr. In practice, magnesium alloys containing rare earth metals are manufactured with the use of so called mischmetals based on cerium (Ce 55%, La 20%, Nd 15%, Pr 5%, others 5%) or neodymium (Nd 80%, Pr 16%, Gd 2%, others 2%). The strength value of those as-cast alloys is within the range of 240-270 MPa. Elongation A is 2-5%.

The magnesium alloys containing rare earth metals differ from other magnesium alloys described above by the feature of relative stability of strength properties at raised temperature and by higher creep resistance. The yield point and tensile strength of those alloys, up to about 200^oC, decrease moderately. The value of time creep limit of magnesium alloys containing rare earth metals, as compared to that of magnesium alloys with aluminum (AZ81 alloy), can be seen in fig. 3.



Rys. 3. Granica pełzania stopów magnezu [6]

Fig.3. Creep limit of magnesium alloys [6]

3.4. Inne stopy magnezu

Dodatkiem stopowym efektywnie rozszerzającym zakres temperatury stabilności własności wytrzymałościowych stopów magnezu jest tor. Stopy magnezu z torem (2,5-4,0% Th, 0,3-2,5% Zn oraz 0,4-1,0% Zr) nie zawierają metali ziem rzadkich. Stosowane są na odlewy i do obróbki plastycznej na detale, które mogą pracować w temperaturze do 350^0C. Jednak radioaktywność toru ograniczyła znaczenie tych stopów, co spowodowało wzrost zainteresowania stopami magnezu z itrem.

Atrakcyjną grupą stopów magnezu do przeróbki plastycznej, zwłaszcza przez walcowanie, są stopy magnezu z litem. Wprowadzenie ok. 11% mas. litu umożliwia uzyskanie stopu jednofazowego, który podobnie jak lit, krystalizuje w układzie regularnym o sieci przestrzennie centrowanej. Stąd, stop magnezu z litem ma większą podatność do odkształcenia plastycznego w porównaniu ze stopami magnezu o strukturze heksagonalnej. Własności wytrzymałościowe stopów magnezu z litem nie są jednak wysokie. Na przykład granica plastyczności stopu magnezu zawierającego 14% Li i 1% Al. w stanie lanym, $R_{0,2}$ = 103 MPa, wytrzymałość na rozciąganie R_m = 130 MPa, wydłużenie A = 12%. Wprowadzenie litu (gęstość 0,53Mg/m^3) jednocześnie zmniejsza gęstość stopów magnezu. Na przykład gęstość stopu MgLi14Al1wynosi 1,35 Mg/m^3 [7].

3.4. Other magnesium alloys

An alloying element which effectively expands the temperature range of strength properties stability of magnesium alloys is thorium. Magnesium alloys with thorium (2,5-4,0% Th, 0,3-2,5% Zn and 0,4-1,0% Zr) do not contain rare earth metals. They are applied for castings and for plastically formed details which can work at temperatures of up to 350°C. However, radioactivity of thorium has reduced the importance of those alloys and resulted in an increase of interest in magnesium alloys with yttrium.

An attractive group of magnesium alloys for plastic working, particularly rolling, are magnesium alloys with lithium. Introduction of about 11 mass per cent of lithium makes it possible to obtain a one-phase alloy which, like lithium crystallizes in regular arrangement with body centred network. Hence, magnesium alloy with lithium is more plastically deformable as compared to magnesium alloys with hexagonal structure. Strength properties of magnesium alloys with lithium, however, are not high. For example, the yield point of magnesium alloy containing 14% Li and 1% Al, in cast condition: , $R_{0,2}$ = 103 MPa, tensile strength, R_m = 130 MPa, elongation, A = 12%. Introduction of lithium (density 0.53 Mg/m^3) reduces the density of magnesium alloys. For example, the density of MgLi14Al1 alloy is 1.35 Mg/m^3 [7].

4. METODY KSZTAŁTOWANIA WŁASNOŚCI STOPÓW MAGNEZU

4.1. Obróbka cieplna

Pierwiastki stopowe na przykład aluminium, cynk, srebro, wapń, metale ziem rzadkich rozpuszczają się w magnezie, tworząc roztwory stałe o ograniczonej rozpuszczalności. Obniżanie temperatury stopu prowadzi do zmniejszania rozpuszczalności granicznej oraz wydzielania się faz międzymetalicznych z roztworu stałego. Stopy z udziałem tych pierwiastków posiadają więc podstawowe cechy warunkujące umacnianie wydzieleniowe. Jednak efekty umocnienia wydzieleniowego stopów magnezu są znacznie mniejsze niż osiągane w stopach aluminium. Przesycanie stopów magnezu celem wprowadzenia składników fazowych do roztworu stałego poprzedzone jest długotrwałym wygrzewaniem – znacznie dłuższym niż wymagane dla stopów aluminium. Trwa ono od kilku do kilkudziesięciu godzin. Podobnie długiego czasu wymaga proces starzenia sztucznego stopów magnezu.

W stopach Mg-Zn oraz Mg-RE proces starzenia przebiega podobnie jak w umacnianych wydzieleniowo stopach aluminium: powstają strefy GP, które stopniowo przekształcają się w fazy początkowo koherentne, a następnie niekoherentne z osnową. Natomiast w stopach Mg-Al (oraz Mg-Al-Zn) strefy GP nie tworzą się, a z przesyconego roztworu stałego wydzielają się niekoherentne z osnową cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$.

Poniżej przedstawiono mechaniczno-strukturalną charakterystykę procesu umacniania wydzieleniowego komercyjnego stopu AZ91 zawierającego składniki stopowe: Al – 9,03%, Zn – 0,67%, Mn – 0,29% oraz domieszki: Si – 0,03%, Fe – 0,002%, Cu – 0,001%. Wykres równowagi fazowej Mg – Al przedstawia rys. 4.

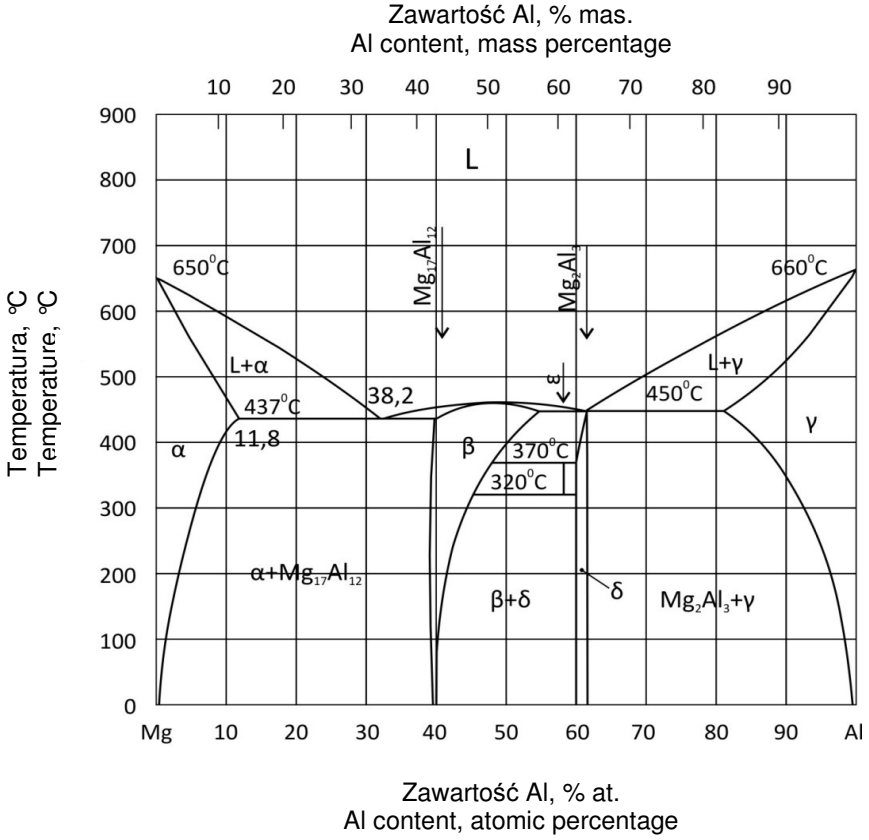
4. METHODS OF INFLUENCING THE PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOYS

4.1. Heat treatment

Alloying elements, e.g. aluminum, zinc, silver, calcium, rare earth metals, dissolve in magnesium forming solid solutions with limited solubility. Lowering of the alloy temperature results in reduction of solubility limit and precipitation of intermetallic phases from the solid solution. Alloys with the content of those elements possess, therefore, fundamental features necessary for precipitate strengthening. However, the effects of precipitate strengthening of magnesium alloys are much less than those obtained in aluminum alloys. Solution heat treatment of magnesium alloys in order to introduce phase components to the solid solution is preceded by long holding time – much longer than that required for aluminum alloys. It takes several to several dozen hours. Similarly long time is necessary for the process of artificial ageing of magnesium alloys.

In Mg-Zn and Mg-RE alloys, the process of ageing is similar to that in precipitate strengthened aluminum alloys: GP zones arise which gradually transform into phases initially coherent, then incoherent with the matrix. On the other hand, in Mg-Al (and Mg-Al-Zn), GP zones do not form but, from supersaturated solid solution, particles of $Mg_{17}Al_{12}$ phase incoherent with the matrix are precipitated.

Below, one can find a mechanical-structural characteristics of the precipitate strengthening process of commercial AZ91 alloy containing alloy components: Al – 9.03%, Zn – 0.67%, Mn – 0.29%, and impurites: Si – 0.03%, Fe – 0.002%, Cu – 0.001%. The Mg-Al phase diagram is shown in fig. 4.



Rys. 4. Wykres równowagi fazowej Mg-Al [8]

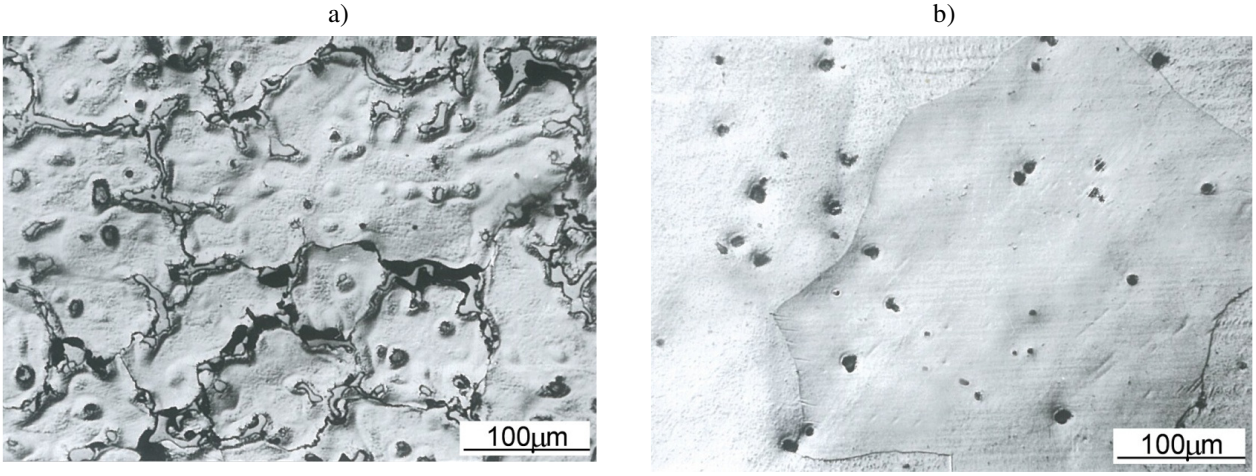
Fig. 4. The Mg-Al equilibrium diagram [8]

Mikrostrukturę odlanego do kokili stopu cechuje obecność fazy międzymetalicznej $Mg_{17}Al_{12}$ na granicach dendrytów roztworu stałego aluminium w magnezie (rys. 5a). Próbki wygrzewano w temp. 420^0C w czasie 48 godzin, zabezpieczając je przed utlenianiem, a następnie przesycono je w wodzie (stwierdzono, że identyczny efekt daje przesycanie na powietrzu). Podczas wygrzewania aluminium zawarte w cząstkach fazy międzymetalicznej $Mg_{17}Al_{12}$ zostało wprowadzone do roztworu stałego – mikrostrukturę stopu w stanie przesyconym (rys. 5b) stanowi roztwór stały aluminium w magnezie oraz cząstki, które mimo wielogodzinnego wygrzewania stopu nie uległy rozpuszczeniu. Na podstawie mikroanalizy rentgenowskiej przesyconego stopu AZ91 ustalono skład chemiczny większych, nierozpuszczonych cząstek: Al – 68%, Mn – 25%, Mg – 6,7% i Ca 0,3%. Natomiast nierozpuszczone cząstki drobne – to faza Mg_2Si. Starzenie prowadzono w temperaturze 150^0C, 200^0C i 250^0C. Krzywe twardości w zależności od temperatury i czasu starzenia przedstawia rys. 6. Mimo dużej ilości wydzieleń fazy $Mg_{17}Al_{12}$ – stop AZ91zawiera ok. 9% mas. aluminium,

Microstructure of the chill casting alloy is characterized by the presence of intermetallic phase, $Mg_{17}Al_{12}$, at the boundaries of the dendrites of the solid solution of aluminum in magnesium (fig. 5a). The samples have been holding at the temperature of 420^oC for 48 hours, preventing their oxidation, then they were quenched in water (it has been found that identical effect is obtained for cooling in air). During holding, aluminum contained in the particles of the intermetallic phase, $Mg_{17}Al_{12}$, has been transferred to the solid solution – the microstructure of the quenched alloy (fig. 5b) consists of the solid solution of aluminum in magnesium and the particles which have not been dissolved despite long holding of the alloy. Basing on x-ray microanalysis of the quenched AZ91 alloy, chemical composition of the major not dissolved particles has been determined: Al – 68%, Mn – 25%, Mg – 6.7 % and Ca – 0.3%. On the other hand, not dissolved fine particles are Mg_2Si phase. Ageing has been performed at the temperature of 150^oC, 200^oC and 250^oC. Curves of hardness as a function of temperature and ageing time can be seen in fig. 6. Although there is a large quantity of

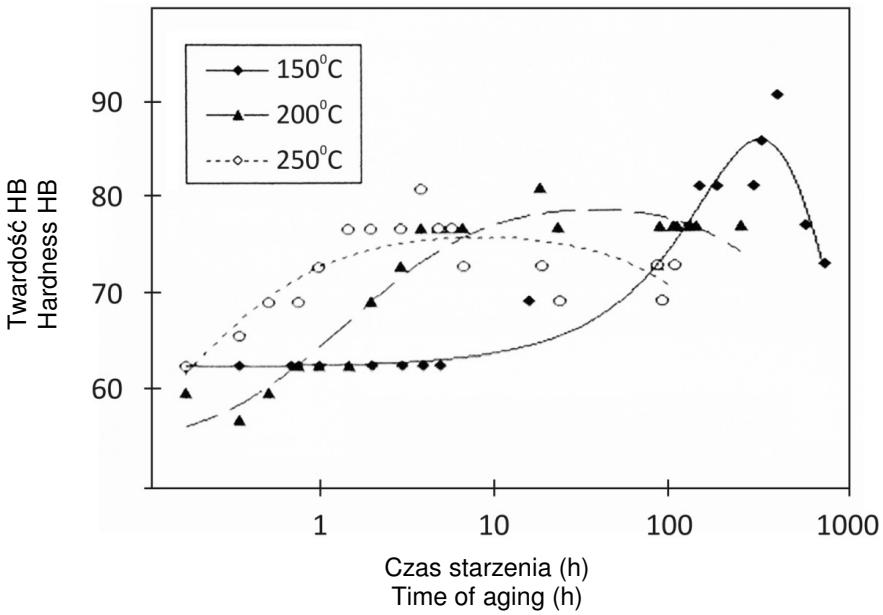
przyrost twardości dla czasu starzenia akceptowanego w technologii obróbki cieplnej nie jest duży w porównaniu z efektem starzenia stopów aluminium typu *dural*, *anticorodal* czy nawet *aldrey*.

$Mg_{17}Al_{12}$ precipitations (the AZ91 alloy contains about 9% (mass) aluminum), increase of hardness for the ageing time accepted in the heat treatment technology is not large as compared to the effects of ageing aluminum alloys type dural, anticorodal or even aldrey.



Rys. 5. Mikrostruktura stopu AZ91 a) w stanie lanym, b) po przesyceniu w wodzie [9]

Fig.5. Microstructure of the AZ91 alloy a) as-casted, b) after solution treatment – water quenching [9]



Rys. 6. Twardość stopu AZ91 w zależności od temperatury i czasu starzenia [9]

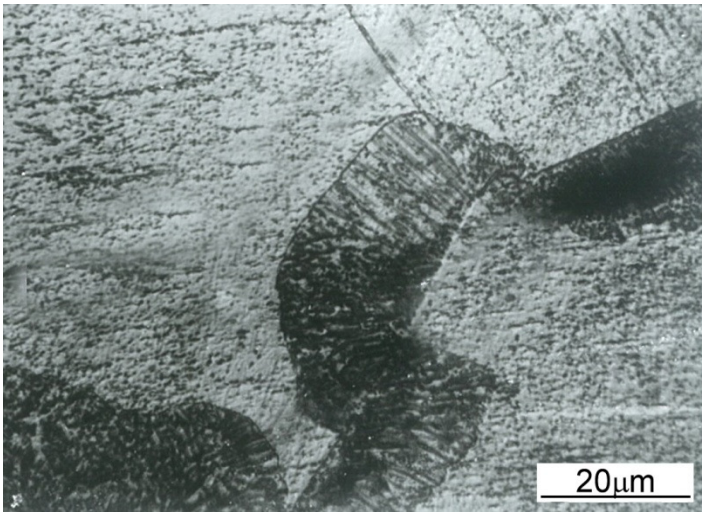
Fig.6. AZ91 alloy hardness as a function of temperature and time of ageing [9]

Podobne krzywe umocnienia dla starzonego stopu AZ91 uzyskali Celotto [10] i Bettles [11]. Cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ umacniające stopy magnezu z aluminium podczas starzenia powstają zarówno jako wydzielenia ciągłe, jak i jako wydzielenia nieciągłe. Wydzielanie ciągłe w stopach magnezu z aluminium polega na zarodkowaniu $Mg_{17}Al_{12}$ (bez etapu tworzenia stref

Similar work-hardening curves for aged AZ91 alloy have been obtained by Celotto [10] and Bettles [11]. The particles of $Mg_{17}Al_{12}$ phase that strengthening the magnesium-aluminum alloys during ageing are produced both as continuous precipitations and as discontinuous ones. Continuous precipitation in magnesium alloys consists in nucleation of $Mg_{17}Al_{12}$.

GP) i stopniowym wzroście wielkości cząstek tej fazy z upływem czasu starzenia. Natomiast wydzielanie nieciągłe jest procesem rozpadu roztworu stałego, który przekształca się w strukturę o charakterystycznej budowie warstwowej. W tym przypadku mikrostrukturę stanowią płytki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ naprzemiennie ułożone między warstwami roztworu stałego aluminium w magnezie o zawartości aluminium zbliżonej do równowagowej. Przemiana nieciągła rozpoczyna się na granicach ziarn przesyconego roztworu stałego. Pod wpływem dyfuzji atomów na froncie przemiany postępuje wzrost kolonii płytek w głąb ziarn. Starzenie stopu AZ91 powoduje tworzenie się w pobliżu granic ziarn wydzieleń nieciągłych tworzących strukturę komórkową – naprzemiennie rozmieszczone płytki fazy międzymetalicznej $Mg_{17}Al_{12}$ oraz roztworu stałego aluminium w magnezie (faza α), a także wydzieleń ciągłych fazy $Mg_{17}Al_{12}$ wewnątrz ziarn (rys. 7). Wydzielenia ciągłe charakteryzuje kierunkowość ułożenia zależna od orientacji krystalicznej poszczególnych ziarn stopu.

(without the stage of forming GP zones) and gradual growth of that phase particles as the time of ageing progresses. Discontinuous precipitation, on the other hand, is a process of decomposition of the solid solution which transforms into a characteristic lamellar structure. In this case, the microstructure is constituted by plates of $Mg_{17}Al_{12}$ phase alternately arranged between the layers of the solid solution of aluminum in magnesium with aluminum content close to that of equilibrium. The discontinuous transformation begins at the grain boundaries of the supersaturated solid solution. Under the influence of the dif-fusion of atoms at the front of transformation, growth of plates' colony into the depth of grains progresses. Ageing of AZ91 alloy results in formation of discontinuous precipitations near grain boundaries forming a cellular structure – alternately arranged plates of the inter-metallic phase, $Mg_{17}Al_{12}$, and solid solution of aluminum in magnesium (phase α), as well as continuous precipitations of $Mg_{17}Al_{12}$ phase inside the grains (fig.7). Continuous precipitations are characterized by directional orientation depending on the crystalline orientation of the individual grains of the alloy.



Rys. 7. Mikrostruktura stopu AZ91 po przesyceniu i starzeniu w temperaturze 200^0C w czasie 2 godzin [9]

Fig. 7. Microstructure of the AZ91 alloy after quenching and ageing at the temperature of 200^oC for 2 hours [9]

Wydzielanie nieciągłe, prowadzące do tworzenia cząstek fazy $Mg_{17}Al_{12}$ o dużych rozmiarach, zmniejsza potencjalne możliwości umacniania się tych stopów, które można by osiągnąć na drodze tworzenia znacznie drobniejszych wydzieleń ciągłych. Istnieje korelacja

Discontinuous precipitation resulting in formation of $Mg_{17}Al_{12}$ phase particles of large size reduces the potential possibilities of strengthening of those alloys which could be obtained by forming much smaller continuous precipitates. There is a correlation between the decrease

między zmniejszaniem się twardości stopu podczas starzenia (przestarzeniem) i pojawieniem się struktury komórkowej w mikrostrukturze [12]. Inną przyczyną słabszego niż w stopach aluminium efektu umocnienia stopów magnezu z aluminium jest orientacja krystaliczna wydzieleń listwowych, które stanowią większość wydzieleń ciągłych [10]. Cząstki wydzieleń listwowych stanowią efektywne przeszkody dla przemieszczających się dyslokacji jeżeli są tak zorientowane, że przecinają płaszczyznę poślizgu. Na przykład podczas starzenia stopów aluminium wydzielenia w postaci dysków powstają na płaszczyznach położonych pod kątem do płaszczyzn poślizgu {111}. Natomiast płaszczyzna *habitus* wydzieleń listwowych, tworzących się w stopach Mg-Al jest równoległa do płaszczyzny (0001) roztworu stałego stanowiącego osnowę stopu – podstawowej płaszczyzny poślizgu. Względnie mała objętość listwowych wydzieleń ciągłych ma położenie prostopadłe lub jest nachylona pod kątem do tej płaszczyzny. Przyczyną małego efektu umocnienia stopów Mg-Al podczas starzenia jest także mniejsza, w porównaniu za stopami aluminium, dyspersja wydzielanych cząstek. Jak wynika z obserwacji mikroskopowych [10] cząstki fazy $Mg_{17}Al_{12}$ mają małe rozmiary (długość 0,015 μm, szerokość 0,005 μm) tylko w początkowym stadium procesu wydzielania i tylko w temperaturze 70 i 100 ^{0}C. Rozmiary tych cząstek zwiększają się znacznie w wyższej temperaturze starzenia. Liczba ich wydzieleń w stopie MgAl9Zn1 zmniejsza się od 1,0 10^{12}/mm^3 dla temperatury starzenia 70^{0}C do 1,5 · 10^9/mm^3 dla starzenia w temperaturze 300^{0}C. Nawet po starzeniu w temperaturze 100^{0}C liczba ciągłych wydzieleń fazy $Mg_{17}Al_{12}$ jest o rząd wielkości mniejsza niż w stopie aluminium Al-Li-Cu, który starzono dla uzyskania maksymalnego umocnienia [10].

W stopach Mg-Zn oraz Mg-RE, których etapy starzenia są identyczne jak dla stopów aluminium: przesycony roztwór stały → GP → wydzielenia koherentne → wydzielenia niekoherentne, również nie uzyskuje się dużego efektu umocnienia. Wzrost twardości przesyconych stopów Mg-Zn podczas starzenia zależy od zawartości cynku w stopie oraz temperatury

of the alloy hardness during ageing (over-ageing) and formation of cellular structure in the microstructure [12]. Another reason of the weaker effect of strengthening of magnesium--aluminum alloys as compared to aluminum alloys is the crystalline orientation of lath--shaped precipitates which are the majority of continuous precipitates [10]. Particles of lath--shaped precipitates are effective obstacles for dislocations if they are oriented so that they cross the sliding plane. For example, during ageing of aluminum alloys, precipitates in the form of discs arise in planes situated at an angle to the sliding planes {111}. The habit plane of the lath-shaped precipitates forming in Mg-Al alloys, on the other hand, is parallel to plane (0001) of the solid solution constituting the alloy matrix – to the basic sliding plane. A relatively small volume continuous lath precipitates is perpendicular or inclined at an angle to that plane. The reason of poor strengthening effect of Mg-Al alloys during ageing is also smaller dispersion of the precipitated particles as compared to aluminum alloys. As has been found in microscopic examination, [10], the particles of $Mg_{17}Al_{12}$ phase have small dimensions (length of 0.015 μm, width of 0.005 μm) only at the initial stage of the precipitation process and only at the temperature of 70 and 100°C. The sizes of those particles increase significantly at higher ageing temperature. The number of those precipitates in the MgAl9Zn1 alloy decreases from 1.0 x 10^{12}/mm^3 for ageing temperature of 70°C to 1.5 x 10^9/mm^3 for ageing temperature of 300°C. Even after ageing at 100°C, the number of continuous precipitates of $Mg_{17}Al_{12}$ phase is by an order lower than in Al-Li-Cu alloy which has been aged to obtain maximum strengthening [10].

In Mg-Zn and Mg-RE alloys whose ageing stages are identical as for aluminum alloys: supersaturated solid solution → GP→ coherent precipitates → incoherent precipitates, large effect of strengthening is not obtained either. The increase of hardness of supersaturated Mg-Zn alloys during ageing depends on the zinc content in the alloy and on the ageing temperature. In most cases it is from

starzenia. Zwykle wynosi od kilkunastu do ok. 20-30%. Umiarkowany efekt umocnienia wykazują także stopy magnezu z metalami ziem rzadkich. Na przykład twardość stopu MgY6 po starzeniu w temperaturze 150^{0}C zwiększa się od 64 do 82 HV [13]. Twardość stopu MgNd2Ag2Zr0,6 po starzeniu w temperaturze 150^{0}C wzrasta od 57 HV (w stanie przesyconym) do ok. 90 HV (twardość maksymalna) [14].

over a dozen to about 20-30%. Moderate strengthening effect is also revealed by magnesium alloys with rare earth metals. For example, the hardness of MgY6 alloy after ageing at 150°C increases from 64 to 82 HV [13]. The hardness of MgNd2Ag2Zr0.6 alloy, after ageing at 150°C increases from 57 HV (after solution heat treatment) to about 90 HV (maximum hardness)[14].

4.2. Zmniejszenie wielkości ziarna

Drobnoziarnistość mikrostruktury ma duże znaczenie zarówno ze względu na własności wytrzymałościowe magnezu i jego stopów, jak i ze względów technologicznych, związanych z podatnością magnezu na odkształcenie plastyczne. Własności mechaniczne magnezu (i jego stopów), a zwłaszcza granica plastyczności zależą bowiem w większym stopniu od średniej średnicy ziarna w porównaniu do metali o strukturze regularnej. Wartość współczynnika k_y w równaniu Halla-Petcha:

$$\sigma = \sigma_o + k_y d^{-1/2}$$

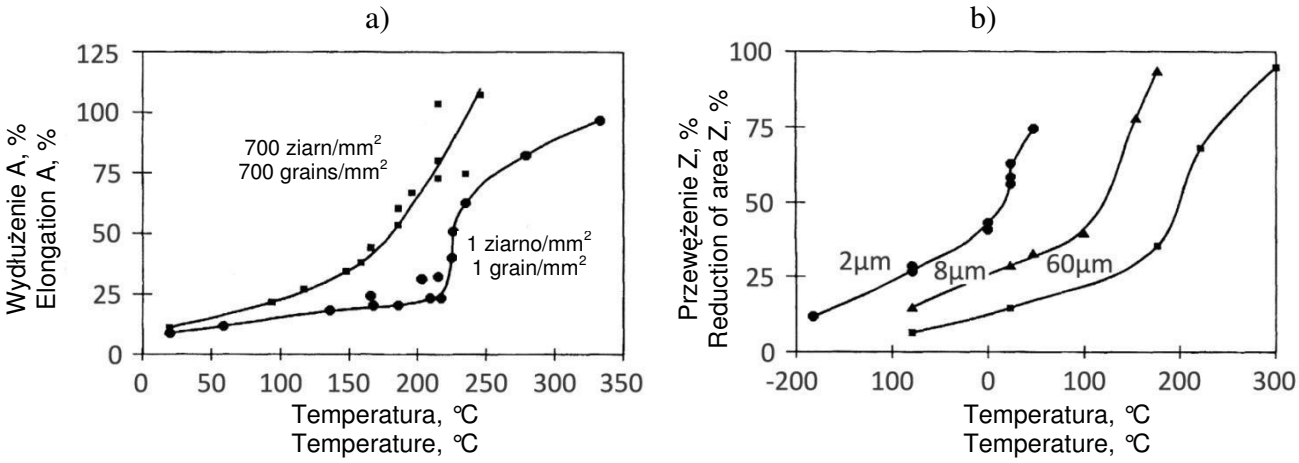
wynosi dla magnezu 280 MPa μm$^{1/2}$ i jest czterokrotnie większa niż dla aluminium (k_y = 68 MPa μm$^{1/2}$) [15]. Średnica ziarna ma również istotny wpływ na wartość temperatury przejścia magnezu w stan plastyczności. Zmniejszenie średnicy ziarna do 2 μm umożliwia przejście czystego magnezu w stan podwyższonej plastyczności już podczas odkształcania w temperaturze pokojowej (rys. 8).

4.2. Reduction of grain size

Grain refining of microstructure is of great importance both for the strength properties of magnesium and its alloys and for technological reasons related to plastic deformability of magnesium. This is due to the fact that mechanical properties of magnesium (and its alloys), especially the yield point, are more dependent on the average grain diameter than is the case with metals of regular structure. The value of coefficient k_y in the Hall-Petch equation:

$$\sigma = \sigma_o + k_y d^{-1/2}$$

amounts 280 MPa for magnesium and is four times that for aluminum (k_y = 68 MPa μm$^{1/2}$) [15]. The grain diameter also significantly influences the value of the temperature of magnesium transition into the condition of plasticity. Reduction of grain diameter down to 2 μm enables pure magnesium to get into the state of raised plasticity during deformation at room temperature (fig. 8).



Rys. 8. Wpływ średnicy ziarna czystego magnezu na a) wydłużenie, b) przewężenie [16]

Fig. 8. Effect of grain diameter of pure magnesium on the a) elongation, b) reduction of area [16]

Wyróżnia się trzy czynniki zwiększające plastyczność magnezu [5]:

- drobne ziarno,
- podwyższenie temperatury odkształcania,
- obecność w stopie pierwiastków o niskiej temperaturze topnienia, np. litu lub cynku.

Magnez praktycznie odkształca się w temperaturze pokojowej przez poślizg w płaszczyźnie (0001) i bliźniakowanie w płaszczyźnie piramidalnej $\{10\bar{1}2\}$. Z podwyższeniem temperatury powyżej 250^0C zmieniają się zależności pomiędzy wartościami naprężenia krytycznego w systemach podstawy, piramidy i pryzmatu. Uaktywnia to odkształcanie plastyczne magnezu w innych, niż (0001) $<11\bar{2}0>$ systemach, co zwiększa jego plastyczność. Dodatek litu powoduje obniżenie ilorazu parametrów *c/a* sieci krystalicznej magnezu [17]. Stąd zwiększa się aktywność poślizgu w systemie piramidalnym prowadząca do poprawy plastyczności stopów magnezu w relatywnie niższej temperaturze. Jednoczesne działanie wyżej wymienionych czynników może zwiększyć odkształcalność stopów magnezu, a nawet pozwala uzyskać efekt nadplastyczności.

Three factors increasing magnesium plasticity are distinguished [5]:

- *fine grain,*
- *raising of the temperature of deformation,*
- *elements with low melting point, e.g. lithium or zinc, present in the alloy.*

Practically, magnesium is deformed at room temperature by slip along (0001) plane and twinning in the pyramidal plane, $\{10\bar{1}2\}$.When temperature is raised above 250^oC, the relationships between the values of critical stress in the systems of the base, the pyramid and prism change. This activates plastic deformation of magnesium in systems other than (0001) $<11\bar{2}0>$, which increases its plasticity. Addition of lithium results in reduction of the quotient of the c/a parameters of the magnesium crystal lattice [17]. Hence, the activity of sliding in the pyramidal system increases resulting in improved plasticity of magnesium alloys at relatively lower temperature. Simultaneous action of the above factors can increase the deformability of magnesium alloys and even allows for obtaining the effect of superplasticity.

4.3. Wytwarzanie kompozytów o osnowie magnezu

Wytwarzanie kompozytów na osnowie magnezu lub stopów magnezu daje możliwość kształtowania własności mechanicznych materiału w szerokim zakresie, zwłaszcza możliwość uzyskania znacznie wyższej, w porównaniu do magnezu, wartości modułu Younga, a także poprawę odporności na ścieranie. Własności kompozytu kształtuje się przede wszystkim poprzez odpowiedni dobór osnowy i rodzaju składnika umacniającego oraz objętości względnej składnika umacniającego. Materiały kompozytowe o osnowie magnezu umacniane są zwykle cząstkami ceramiki lub faz międzymetalicznych. Wytwarzane są również kompozyty magnezu umacniane cząstkami innych metali. Zdecydowana większość prowadzonych badań dotyczy kompozytów magnezu zawierających materiały ceramiczne. Kompozyty te mają małą gęstość oraz charakteryzują

4.3. Manufacturing of magnesium matrix composites

Manufacturing composites with magnesium matrix or magnesium alloys provides the possibility of developing the material mechanical properties in a wide range, especially obtaining much higher values of the Young's modulus as compared to magnesium and also improvement of the wear resistance. Composite properties are obtained, first of all, by appropriate selection of the matrix and kind of hardening component, as well as the relative volume of the hardening component. Magnesium matrix composites are usually strengthened by ceramic particles or intermetallic phase particles. Magnesium composites strengthened by particles of other metals are also manufactured. Majority of investigations being conducted concerns magnesium composites containing ceramic materials. Those composites have low density and are characterized by

się dużą twardością i dużym modułem sprężystości, a także dobrą stabilnością cieplną. Natomiast ich wadą jest mała plastyczność.

Wytwarzane są kompozyty o osnowie magnezu lub stopu magnezu z aluminium umacniane węglikiem krzemu SiC, który jest stosowany w postaci cząstek równoosiowych lub wiskerów o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Ze wzrostem objętości względnej SiC rośnie wartość modułu Younga, lecz maleje wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie. Na przykład kompozyt Mg-SiC zawierający cząstki SiC o średnicy 25 μm w ilości 4,3% uzyskał E = 45 GPa, R_m = 191 MPa i A = 5,7%. Zwiększenie ilości SiC w tym kompozycie do 16% spowodowało wzrost wartości E do 54,1 GPa i zmniejszenie R_m do154 MPa oraz A do 1,4% [18]. Kompozyty o osnowie stopu mogą być umacniane wydzieleniowo. Kompozyt o onowie stopu Mg6Zn o objętości właściwej 20% drobnych cząstek SiC średnicy 3,3 μm uzyskał w stanie *T6* wartość modułu Younga 73 GPa [19].

Bardzo wysokie własności wytrzymałościowe można uzyskać dla kompozytów umacnianych drobnymi cząstkami TiC. Literatura [20] podaje, że kompozyt o osnowie czystego magnezu wytwarzany metodą infiltracji o bardzo dużej objętości względnej TiC wynoszącej 56% uzyskał twardość HV = 205-212, wytrzymałość na rozciąganie R_m = 233 MPa oraz niezwykle wysoki moduł Younga, E = 136 GPa. Kompozyt AZ91-TiC o objętości względnej cząstek TiC 10% posiada dwukrotnie większą odporność na ścieranie w porównaniu z odpornością na ścieranie stopu AZ91 [21].

Jednym ze sposobów uzyskania kompozytu o wysokich własnościach mechanicznych, a zwłaszcza o dobrej plastyczności jest stosowanie cząstek umacniających o rozmiarach nanometrycznych – tlenków aluminium, itru i cyrkonu, miedzi, oraz nanocząstek SiC. Prowadzone są liczne prace badawcze, gdyż charakterystyka mechaniczna tych kompozytów jest niezwykle korzystna – mają dobrą wytrzymałość na rozciąganie przy zachowaniu dobrej plastyczności. W niektórych przypadkach stwierdza się zwiększenie i wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia kompozytu w porównaniu do osnowy. Niestety, moduł Younga kompozytów Mg-Al_2O_3 umacnianych nanocząstkami

high hardness and high modulus of elasticity, as well as good thermal stability; their drawback, however is low plasticity.

Magnesium matrix composites and composites of Mg-Al alloy matrix are produced. These composites are strengthened with silicon carbide, SiC, which is used in the form of equiaxial particles or whiskers with the sizes of several to several dozen micrometers. With the increase of the relative volume of SiC, the value of the Young's modulus grows, but tensile strength and elongation decreases. For example, Mg-SiC composite containing SiC particles of 25μm diameter in the quantity of 4.3% has obtained E = 45 GPa, R_m = 191 MPa and A = 5,7%. Increase of the content of SiC in this composite up to 16% has resulted in the increase of E value up to 54.1 GPa and reduction of R_m down to 154 MPa as well as reduction of A down to 1.4% [18]. Alloy matrix composites can be precipitate strengthened. A Mg6Zn alloy matrix composite with specific volume of 20% of fine SiC particles of 3,3 μm diameter has obtained Young's modulus value of 73 GPa when was T6 strengthened [19].

Very high strength properties can be obtained for composites strengthened with fine TiC particles. It is stated in literature [20] that a composite with pure magnesium matrix, made by the method of infiltration, with the relative volume of TiC of as much as 56% has obtained the hardness of HV = 205-212, tensile strength, R_m = 233 MPa and an extraordinarily high Young's modulus, E = 136 GPa. AZX91-TiC composite with 10% relative volume of TiC particles has twice as high abrasion resistance as that of AZ91 [21].

One of the ways of obtaining a composite with high mechanical properties, especially with good plasticity, is the application of strengthening particles of nanometric sizes – oxides of aluminum, yttrium, zirconium, copper and SiC nanoparticles. Numerous investigation works are carried on because the mechanical characteristics of those composites is very advantageous – they have good tensile strength while maintaining good plasticity. In some cases, the tensile strength and elongation of the composite is found to be higher than that of the matrix. Unfortunately, the Young's modulus of Mg-Al_2O_3 composites strengthened with

jest tylko nieznacznie większy od modułu Younga osnowy kompozytu. Natomiast wysoki moduł Younga E = 61 GPa, wytrzymałość na rozciąganie R_m = 296 MPa oraz wydłużenie A = 12,2% uzyskał kompozyt o osnowie stopu MgAl3Zn1 umocniony nanorurkami węglowymi o średnicy zewnętrznej 40-70 nm, których objętość względna wynosiła 1% [22].

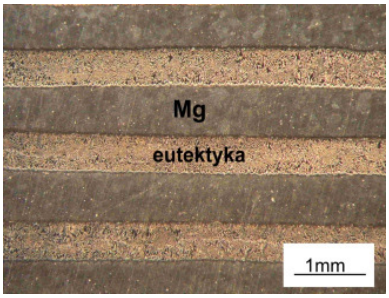
Prowadzone są również prace nad kompozytami umocnionymi cząstkami faz międzymetalicznych wytworzonych podczas reakcji między magnezem a cząstkami innego metalu. Należą do nich kompozyty, których osnowa jest magnezem lub stopem magnezu a cząstkami umacniającymi są fazy międzymetaliczne Mg_2Cu [23] lub Mg_2Ni [24].

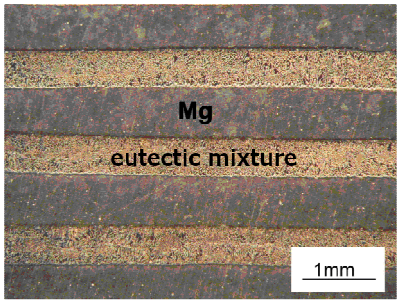
Metodę syntezy faz międzymetalicznych zastosowano do wykonania makrokompozytu warstwowego. Kompozyt ten składa się z warstw magnezu rozmieszczonych naprzemiennie między warstwami wzmacniającymi o mikrostrukturze eutektyki. Eutektyka składa się z cząstek fazy międzymetalicznej $Mg_{17}Al_{12}$ oraz roztworu stałego aluminium w magnezie [25]. W celu wytworzenia kompozytu pakiety naprzemiennie ułożonych taśm magnezu i aluminium wygrzewano w 445^{0}C. W tej temperaturze na powierzchni stykających się taśm – na granicy między magnezem a aluminium – pojawia się faza ciekła. Kontrola procesu zapewnia, przy odpowiedniej proporcji grubości taśm, całkowite wyczerpanie taśmy aluminiowej w zachodzących przemianach fazowych i częściowe tylko nadtopienie taśmy magnezu. Po ochłodzeniu uzyskuje się kompozyt składający się z warstw pozostałego, nie stopionego magnezu i warstw eutektyki utworzonej podczas krystalizacji fazy ciekłej – roztworu aluminium w magnezie (rys. 9).

nanoparticles is only slightly larger than that of the composite matrix. High Young's modulus, E = 61 GPa; tensile strength, R_m = 296 MPa and elongation, A = 12.2% have been obtained by a composite with MgAl3Zn1 alloy matrix strengthened with carbon nanotubes of 40-70 nm outer diameter whose relative volume was 1% [22].

Works on composites strengthened with intermetallic phase particles formed during the reaction between magnesium and particles of another metal are also going on. Those composites are ones whose matrix is magnesium or magnesium alloy and the strengthening particles are intermetallic phases Mg_2Cu [23] or Mg_2Ni [24].

The method of synthesis of intermetallic phases has been applied for manufacturing of a laminar macrocomposite. This composite consists of magnesium layers located alternately between strengthening layers with the microstructure of eutectic mixture. The eutectic mixture consists of the particles of the intermetallic phase, $Mg_{17}Al_{12}$, and solid solution of aluminum in magnesium [25]. In order to manufacture the composite, packets of alternately arranged strips cat from a sheet of magnesium and aluminum have been annealed at the temperature of 445°C. At that temperature, liquid phase appears at the surface of the contacting strips, i.e. at the boundary between magnesium and aluminum. Control of the process, with adequate proportion of the strip thickness, ensures total exhaustion of the aluminum strip in the progressing phase transformations, and only partial melting of the magnesium strip. After cooling, the result is a composite consisting of the layers of the remainder of the not melted magnesium and layers of eutectic mixture formed during crystallization of the liquid phase – solution of aluminum in magnesium (fig. 9).



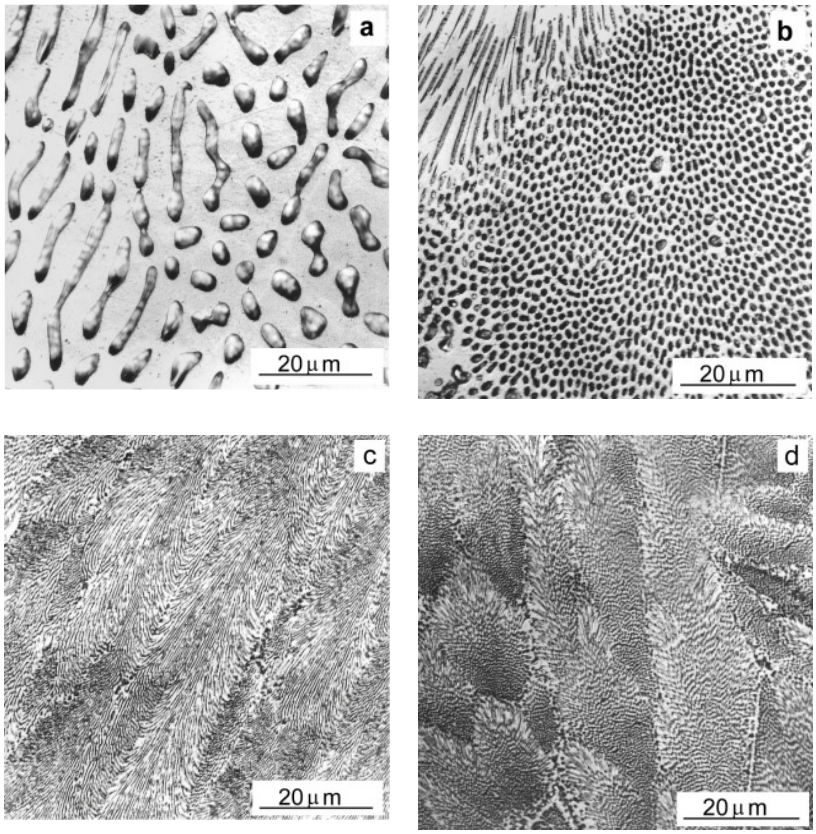


Rys. 9. Mikrostruktura makrokompozytu warstwowego magnez-eutektyka ($Mg_{17}Al_{12}$ + roztwór stały aluminium w magnezie) [25]

Fig. 9 Microstructure of laminar magnesium-eutectic mixture ($Mg_{17}Al_{12}$ + solid solution of aluminum in magnesium) macrocomposite [25]

Twardość eutektyki w zależności od stopnia dyspersji jej składników (regulowanej przez szybkość chłodzenia fazy ciekłej) wynosiła od 187 do 256 HV 0,1. Jest więc od 5 do 7 razy większa od twardości warstw magnezu. Rys. 10 przedstawia wpływ szybkości chłodzenia w ostatniej fazie wytwarzania makrokompozytu na morfologię eutektyki stanowiącej jego warstwy wzmacniające.

Hardness of the eutectic mixture depending on the degree of its components dispersion (adjusted by the speed of liquid phase cooling) was from 187 to 256 HV 0.1, therefore, it is 5 to 7 times higher than that of the magnesium layers. Fig. 10 shows the influence of the speed of cooling in the final phase of macrocomposite manufacturing on the morphology of the eutectic mixture constituting its strengthening layers.



Rys. 10. Morfologia eutektyki zawierającej fazę $Mg_{17}Al_{12}$ i roztwór stały aluminium w magnezie uzyskana w różnych warunkach chłodzenia: chłodzenie z piecem (a), chłodzenie na powietrzu (b), chłodzenie w wodzie (c), chłodzenie w alkoholu metylowym w temp. -50°C (d) [25]

Fig.10 Morphology of the eutectic layer containing phase $Mg_{17}Al_{12}$ and solid solution of aluminium in magnesium obtain in various cooling conditions: furnace cooling (a), air cooling (b), water cooling (c), cooling in methanol at the temperature of -50 °C (d) [25].

Uzyskuje się tą metodą kompozyty o różnej proporcji grubości warstw magnezu i warstw eutektyki. Warstwy eutektyki w kompozycie są twarde, lecz kruche. W związku z tym kompozyt bardzo dobrze przenosi naprężenia ściskające, a słabo naprężenia rozciągające. Jest zdecydowanie sztywniejszy (ma trzykrotnie wyższą granicę plastyczności na zginanie) w porównaniu z magnezem. Lepiej przenosi obciążenia statyczne niż dynamiczne. Cechuje go anizotropia odkształcenia plastycznego [26].

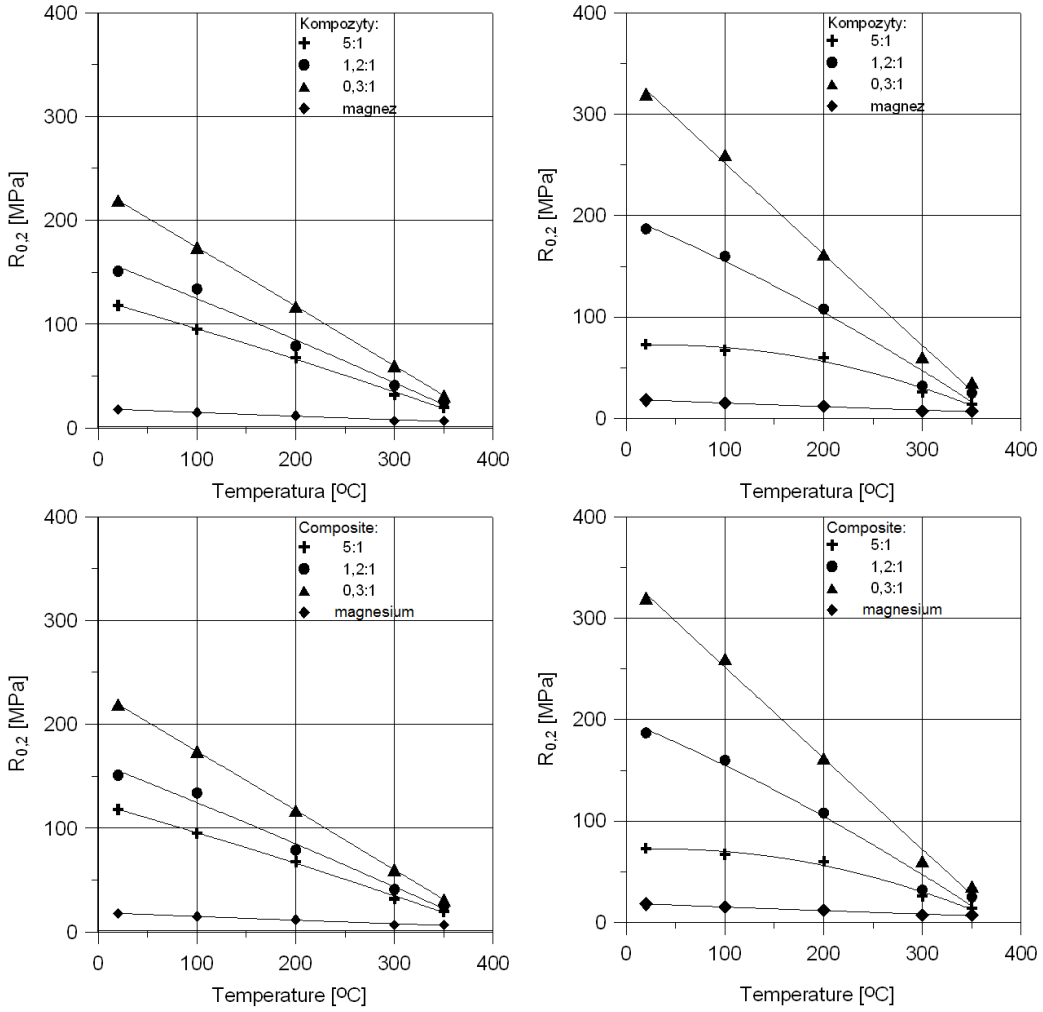
Wpływ temperatury odkształcenia na granicę plastyczności makrokompozytu poddanego próbie ściskania w kierunku prostopadłym oraz

Using this method composites with various proportions of the thickness of magnesium layers and eutectic mixture layers are obtained. The layers of eutectic mixture in the composite are hard but brittle. Due to that, the composite can overcome compressive stresses very well, but tensile stresses weakly. It is significantly more stiff (it has three times higher yield point in bending) as compared to magnesium. It overcomes static loads better than dynamic ones. It is characterized by anisotropy of plastic deformation [26].

The influence of the temperature of deformation on the yield point of the macrocomposite subjected to compressive test in the direction

w kierunku równoległym do jego warstw przedstawia rys. 11. Z badań tych wynika, że ze wzrostem temperatury odkształcania własności wytrzymałościowe tego materiału, reprezentowane przez umowną granicę plastyczności ulegają stopniowemu, lecz dość znacznemu obniżaniu. Podczas obserwacji cienkich folii stwierdzono, że w podwyższonej temperaturze zachodzi dynamiczne zdrowienie fazy $Mg_{17}Al_{12}$ umacniającej kompozyt, z utworzeniem poligonalnych układów dyslokacji.

perpendicular to its layers and in one parallel to them can be seen in fig. 11. The results of the investigation show that, with the increase of deformation temperature, the strength properties of the material, represented by its proof stress, undergo gradual but significant lowering. During observation of thin foils, it has been found that, at raised temperature, dynamic recovery of the $Mg_{17}Al_{12}$ phase, which strengthens the composite, takes place, with formation of polygonal dislocation arrangements.



Rys.11. Wpływ temperatury odkształcania na wartość umownej granicy plastyczności dla kompozytów o stosunku grubości warstw magnezu do grubości warstw eutektyki 5:1, 1,2:1 i 0,3:1 oraz na wartość umownej granicy plastyczności magnezu [26]. Próbki obciążone: siłą działającą prostopadle do warstw kompozytu (a), siłą działającą równolegle do warstw kompozytu (b)

Fig. 11. Influence of deformation temperature on the value of the proof stress for composites with the ratio of magnesium layer thickness to eutectic mixture layer thickness of 5:1, 1.2:1 and 0.3:1, as well as on the value of magnesium proof stress [26]. Samples loaded with a force perpendicular to the composite layers (a), a force parallel the composite layers (b)

4.4. Modyfikacja warstwy wierzchniej magnezu

Stopy magnezu mają niezadawalającą odporność na korozję oraz na ścieranie. Te niekorzystne cechy można poprawić przez obróbkę

4.4. Modification of magnesium surface layer

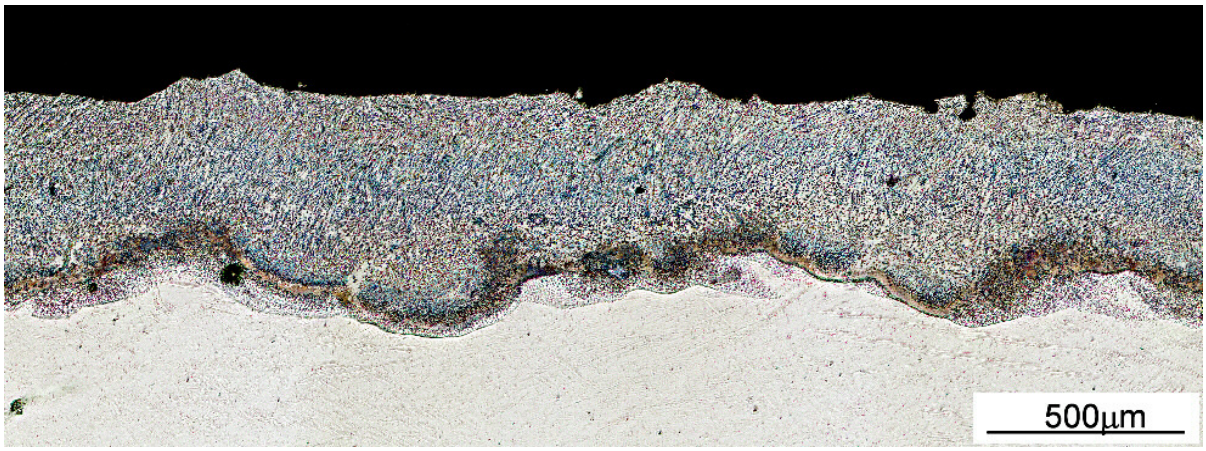
Magnesium alloys have unsatisfactory corrosion resistance and abrasion resistance. They can be improved by surface processing,

powierzchniową, w szczególności powierzchniową obróbkę przy pomocy lasera. Jednoczesny wzrost twardości, odporności na ścieranie i odporności na korozję uzyskać można przez powierzchniowy przetop laserowy magnezu [27-31] lub przez wprowadzenie do powierzchniowej strefy magnezu pierwiastków stopowych – powierzchniowe stopowanie magnezu [32-37]. Jako pierwiastki stopujące magnez lub jego stopy stosuje się aluminium [32-34, 37], jednocześnie: aluminium i miedź lub aluminium i nikiel [32], a także aluminium i krzem [35, 36]. Materiały te, zwykle w postaci proszkowej, wprowadzane są do nadtopionej powierzchni stopu magnezu. Stwierdzono, że stopowaną warstwę wierzchnią cechuje kilkakrotnie wyższa twardość w porównaniu z podłożem [33-37], znacznie wyższa odporność na ścieranie [32, 34-36] oraz podwyższona odporność na korozję [35]. Również powierzchniowy przetop laserowy magnezu i jego stopów (bez wprowadzania do stopionego metalu pierwiastków stopujących) powoduje zwiększenie twardości warstwy wierzchniej magnezu [27], wzrost twardości i odporności na ścieranie [29-31] oraz odporności na korozję [28, 29] warstwy wierzchniej stopów magnezu.

Poniżej przedstawiono morfologię warstwy wierzchniej magnezu stopowanego siluminem AlSi20 przy pomocy lasera CO_2 [38]. Stopowanie spowodowało wzbogacenie powierzchni magnezu jednocześnie w aluminium i krzem. W wyniku stopowania uzyskano wyraźnie kontrastującą z podłożem warstwę wierzchnią o zróżnicowanej w granicach 0,4-0,7 mm grubości (rys. 12).

particularly by surface processing with the use of laser. Simultaneous increase of hardness, abrasion resistance and corrosion resistance can be obtained by laser surface melting of magnesium [27-31] or by introducing of alloying elements into the surface zone of magnesium, i.e by surface alloying of magnesium [32-37]. As the elements alloying magnesium or its alloys, aluminum is applied [32-34, 37]; simultaneously: aluminum and copper or aluminum and nickel [32], as well as aluminum and silicon [35, 36]. Those materials, usually in the form of powders, are introduced to partially melted magnesium alloy surface. It has been found that the alloyed surface had several times higher hardness as compared to the substrate [33-37], much better abrasion resistance [32, 34-36] and raised corrosion resistance [35]. Surface laser melting of magnesium and its alloys (without adding alloying elements to the melted metal),too, results in an increase of hardness the surface layer of magnesium [27], increase of hardness and abrasion resistance [29-31] and corrosion resistance [28, 29] of the surface layer of magnesium alloys.

Below, one can find the morphology of the top layer of magnesium alloyed with silumin, AlSi20 by means of a CO_2 laser [38]. Alloying has resulted in enrichment of the magnesium surface in both aluminum and silicon. As a result of alloying a surface layer with thickness in the range of 0.4-0.7 mm clearly contrasting with substrate has been obtained (fig.12).

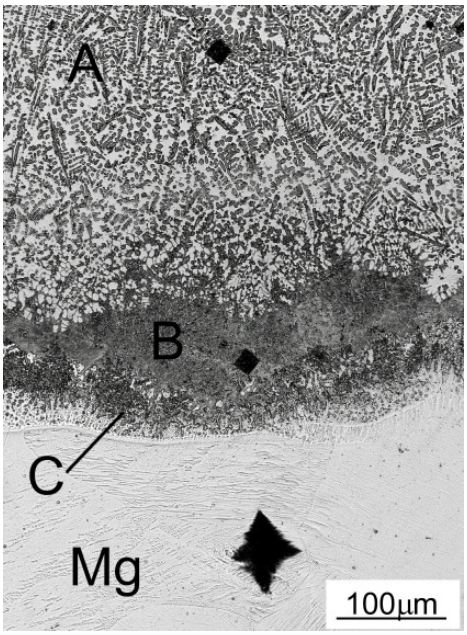


Rys. 12. Warstwa wierzchnia magnezu stopowanego laserowo siluminem AlSi20 [38]

Fig. 12. Surface layer of magnesium laser alloyed with silumin, AlSi20 [38]

Warstwa wierzchnia jest niejednorodna strukturalnie. Ze względu na mikrostrukturę wyróżnić w niej można trzy strefy (rys.13): strefę A, o największej grubości, rozciągającą się od powierzchni próbki w głąb warstwy wierzchniej, strefę B – pośrednią, leżącą blisko podłoża i strefę C – stanowiącą połączenie strefy pośredniej z podłożem – magnezem.

Microstructure of the surface layer is not homogenous. In the microstructure, three zones can be distinguished (fig. 13): zone A, the thickest one, located from the sample surface towards the depth of the surface layer; zone B – an intermediate one located near the substrate and zone C constituting a joint of the intermediate zone with the substrate – magnesium.



Rys. 13. Zróżnicowanie mikrostruktury warstwy wierzchniej magnezu stopowanego laserowo siluminem AlSi20 [38]

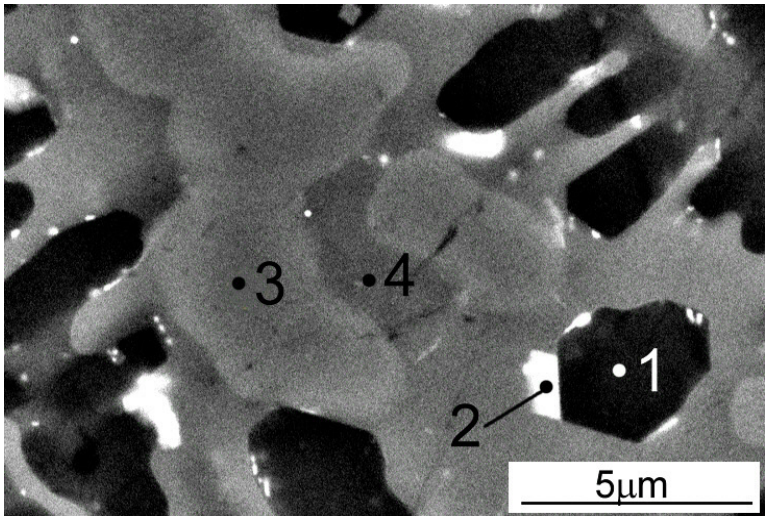
Fig.13. Various microstructure of the surface layer of magnesium laser alloyed with AlSi20 silumin [38]

Należy podkreślić, że strefa mikrostruktury oznaczona A zdecydowanie dominuje w warstwie wierzchniej swoją grubością. Mikrostruktura tej strefy jest zatem reprezentatywną mikrostrukturą magnezu stopowanego siluminem AlSi20 dla zastosowanych parametrów pracy lasera. Stwierdzono znaczny wzrost twardości stopowanej warstwy wierzchniej w porównaniu do podłoża – magnezu. Na rys. 13 widoczne są ślady odcisków pozostawionych przez piramidkę Vickersa podczas pomiarów mikrotwardości. Mikrostruktura stref A i B charakteryzuje się podobną twardością: odpowiednio 225 HV0,1 i 215 HV0,1. Mikrotwardość podłoża – magnezu wynosiła 32 HV0,1.

Mikrostrukturę strefy A przy powiększeniu 1000 x przedstawia rys. 14. Identyfikacji składników strukturalnych dokonano w oparciu o mikroanalizę rentgenowską.

It should be emphasized that microstructure zone marked A definitely dominates in the top layer due to its thickness. The microstructure of this zone is, therefore, the representative microstructure of magnesium alloyed with AlSi20 silumin for the applied parameters of the laser operation. It has been found that the alloyed surface layer is much harder as compared to the substrate, i.e. magnesium. In fig. 13, traces of indentations made by the Vickers pyramid during microhardness measurements are visible. The microstructures of zones A and B have similar hardness: 225 HV0.1 and 215 HV0.1, respectively. The microhardness of the substrate (magnesium) was 32 HV0.1.

The microstructure of zone A, with magnification of 1000 x can be seen in fig. 14. Identification of structural components has been performed basing on x-ray microanalysis.



Rys. 14. Reprezentatywna mikrostruktura warstwy wierzchniej magnezu uzyskana przez stopowanie laserowe magnezu siluminem AlSi20 [38]

Fig. 14. Representative microstructure of the surface layer of magnesium obtained by laser alloying of magnesium with silumin, AlSi20 [38]

Wynik analizy punktowej dla dendrytycznych, czarnych cząstek oznakowanych cyfrą 1 wskazuje na fazę międzymetaliczną Mg_2Si. Białe cząstki (oznaczone cyfrą 2) – to faza wieloskładnikowa, zawierająca poza aluminium i magnezem domieszki pochodzące prawdopodobnie głównie z siluminu użytego do stopowania powierzchni magnezu. Pole oznaczone na rys. 14 cyfrą 3 jest roztworem stałym magnezu (i ewentualnie niewielkiej ilości krzemu) w aluminium. Wynik mikroanalizy rentgenowskiej uzyskany dla punktu 4 sugeruje, że ten fragment mikrostruktury jest mieszaniną eutektyczną fazy międzymetalicznej Al_3Mg_2 i roztworu stałego magnezu (oraz ewentualnie krzemu) w aluminium. W strefie B (rys. 13) leżącej w bliskim sąsiedztwie magnezu – podłoża stwierdzono fazę międzymetaliczną $Mg_{17}Al_{12}$ oraz eutektykę $Mg_{17}Al_{12}$ + roztwór stały aluminium w magnezie. Sporadycznie występują tu także cząstki Mg_2Si. Strefę B łączy z magnezem strefa C – warstewka roztworu stałego aluminium w magnezie o zawartości 5-10% aluminium.

The result of electron probe microanalysis for dendritic black particles marked 1 indicates intermetallic phase Mg_2Si. The white particles (marked 2) are multicomponent phase containing, in addition to aluminum and magnesium, impurites probably originating mainly from the silumin used for alloying the surface of magnesium. The area marked 3 in fig. 14 is solid solution of magnesium (and possibly a small quantity of silicon) in aluminum. The result of x-ray analysis obtained for point 4 suggests that this fragment of microstructure is an eutectic mixture of the intermetallic phase, Al_3Mg_2 and the solid solution of magnesium (and possibly silicon) in aluminum. In zone B (fig. 13) situated in the vicinity of magnesium (the substrate), intermetallic phase, $Mg_{17}Al_{12}$, has been found, as well as eutectic mixture of $Mg_{17}Al_{12}$ + solid solution of aluminum in magnesium. Accidentally, there are also Mg_2Si particles. Zone B is connected with magnesium through zone C – layer of solid solution aluminum in magnesium containing 5-10% aluminum.

5. PODSUMOWANIE

Podstawową cechą magnezu, która spowodowała rosnące w ciągu ostatnich kilkunastu lat zainteresowanie tym metalem jako tworzywem konstrukcyjnym, jest jego niska gęstość. Niewysokie własności wytrzymałościowe magnezu – wartość granicy plastyczności,

5. SUMMARY

The basic feature of magnesium due to which the interest in the metal as constructional material has been growing in the last over a dozen years is its low density. The not too high strength properties of magnesium – the values of the yield point, tensile strength or

wytrzymałości na rozciąganie czy modułu Younga, zyskują, gdy są odnoszone do gęstości magnezu. Względna granica plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie magnezu okazują się być większe niż dla aluminium, a względny moduł Younga tych metali jest porównywalny. Te same relacje dotyczą stopów magnezu i aluminium. Naturalna jest więc konkluzja, że stopy magnezu mogą być stosowane przede wszystkim tam, gdzie wymagana jest mała masa i dobra wytrzymałość względna konstrukcji. Analiza zapotrzebowania na stopy magnezu wskazuje, że głównym ich odbiorcą jest przemysł samochodowy. Obecnie zasadniczym problemem przemysłu samochodowego jest zmniejszenie zużycia paliwa przez silnik, a w konsekwencji także obniżenie ilości CO_2 emitowanego do atmosfery. Jedną z dróg osiągnięcia tego celu jest zmniejszenie masy samochodu, stąd tendencja do zwiększania ilości elementów ze stopów magnezu w jego konstrukcji. Mówi się w związku z tym o nowej erze magnezu w przemyśle samochodowym oraz prognozuje zastosowanie nawet ponad 100 kg magnezu w nowoczesnym samochodzie. Należy zauważyć, że cena 1 kg magnezu (aktualnie 2,8 USD za kilogram) jest wyższa niż aluminium (aktualnie 1,8 USD za kilogram). Jeżeli jednak weźmie się pod uwagę gęstość tych metali, cena 1 m^3 magnezu i aluminium jest bardzo podobna.

Niewysokie własności wytrzymałościowe magnezu ulegają poprawie przez wprowadzenie dodatków stopowych powodujących umocnienie roztworowe i dyspersyjne cząstkami faz międzymetalicznych.

Stopy magnezu podzielić można na dwie grupy. Do pierwszej należą stopy, których głównym składnikiem jest aluminium w ilości 2-10% w połączeniu z niewielką ilością cynku i manganu, a także stopy magnezu z cynkiem. Są one powszechnie stosowane ze względu na niską cenę. Jednak nadają się do stosowania w temperaturze nie wyższej niż 120^0C. Druga grupa – to stopy z metalami ziem rzadkich, w skład których wchodzą srebro, itr, cynk, krzem. Zawierają także niewielką ilość cyrkonu, który nadaje strukturze drobnoziarnistość. Stopy te, przy porównywalnych ze stopami poprzedniej grupy własnościach mechanicznych w temperaturze pokojowej,

Young's modulus are not so bad if referred to the density of magnesium. The specific yield point and tensile strength of magnesium are found higher than those of aluminum and the specific Young's modulus of the metals is comparable. The same relations are valid for the alloys of magnesium and aluminum. It natural to conclude, therefore, that magnesium alloys can be used, first of all, in cases where low mass and good specific strength of the construction is required. Analysis of demand for magnesium alloys shows that the major user of them is automotive industry. Nowadays, the principal problem of the automotive industry is to reduce fuel consumption and, consequently to reduce emission of CO_2 to the atmosphere. One of the ways to reach the goal is to reduce the car mass, hence the tendency to increase the number of elements made of magnesium alloys in the car construction. In connection with that, a new era of magnesium in the automotive industry is spoken about and utilisation of over 100 kg of magnesium in a modern car is forecast. It should be noted that the price of 1 kg of magnesium (now 2.8 USD per kilogram) is higher than that of aluminum (now 1.8 USD per kilogram). However, if one considers the density of the metals, the prices of 1 m^3 of magnesium and aluminum are very similar.

The low strength properties of magnesium are improved by introduction of alloying additions resulting in solid solution strengthening and dispersion strengthening with particles of intermetallic phases.

Magnesium alloys can be divided into two groups. The first one comprises alloys whose main component is aluminum (2-10%) in combination with a small amount of zinc and manganese, as well as alloys of magnesium and zinc. They are commonly used for their low price. However they cannot be used at temperatures above 120^0C. The other group comprises alloys containing rare earth metals whose components include silver, yttrium, zinc, silicon. They contain, too, a small amount of zirconium which makes their structure fine grained. These alloys, with mechanical properties at room temperature comparable to those of the previous group, are characterized by better thermal resistance

charakteryzuje większa odporność termiczna własności wytrzymałościowych i odporność na pełzanie do temperatury 200-300^{0}C, a także większa odporność na korozję. Ich cena jest jednak znacznie wyższa niż stopów Mg-Al ze względu na drogie dodatki stopowe i technologię wytwarzania.

Wzrost własności wytrzymałościowych stopów magnezu uzyskać można przez umacnianie wydzieleniowe, jest ono jednak znacznie mniej efektywne w porównaniu z umacnianiem wydzieleniowym stopów aluminium. Drobnoziarnistość mikrostruktury jest bardzo istotnym czynnikiem zwiększającym wartość granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie oraz własności plastyczne magnezu i jego stopów. Większy moduł Younga, porównywalny nawet do modułu Younga aluminium, uzyskać można obecnie tylko dla kompozytów na osnowie magnezu lub stopów magnezu.

Magnez jest podatny do obróbki powierzchniowej. Modyfikacja powierzchni magnezu i jego stopów na przykład przy pomocy lasera podnosi znacząco twardość warstwy wierzchniej, jej odporność na ścieranie i zwiększa odporność na korozję.

of the strength properties and creep resistance up to the temperature of 200-300^{0}C, as well as better corrosion resistance. However, their price is much higher than that of Mg-Al alloys due to the expensive alloy additives and manufacturing technology.

Increase of the strength properties of magnesium alloys can be obtained by precipitate strengthening, but it is much less effective as compared to precipitate strengthening of aluminum alloys. Fine grained microstructure is a very important factor raising the value of the yield point and tensile strength, as well as plastic properties of magnesium and its alloys. A larger Young's modulus, comparable even to that of aluminum, can now be obtained only for composites on magnesium or magnesium alloy matrix. Magnesium is susceptible to surface treatment. Modification of the surface of magnesium and its alloys, for example by means of a laser, significantly raises the surface layer hardness, its abrasion resistance and increases its corrosion resistance.

LITERATURA / *REFERENCES*

[1] Avedesian M.M., Baker H.: Magnesium and magnesium alloys. ASM Specialty Handbook USA, 1999.

[2] Polmear I.J.: Magnesium alloys and applications. Mater. Sci. Techn. 10 (1994), 1-16.

[3] Brown R.E.: Magnesium in the 21 century. Adv. Mater. & Processes, 2009.

[4] Edgar R.L.: Global overview on demand and applications for magnesium alloys. Proc. of the Int. Conf. on Magnesium Alloys and Their Applications. ed. Kainer K.U. 2000 Wiley-Vch, 3-8.

[5] Neite G., Kubota K., Higashi K., Hehmann F.: Magnesium-based alloys. Materials Scienceand Technology. eds. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J.. Wiley-Vch Verlag vol. 8/9 (2005), 113-212.

[6] Mordike B. L.: Creep-resistant magnesium alloys. Mater. Sci. Eng. A 324 (2002), 103-112.

[7] Polmear I.J.. Light Alloys. Publ. John Wiley and Sons 1995.

[8] Landolt-Börstein: Numerical data and functional relationships in science and technology. New series, Group IV. Physical chemistry, phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys. Springer-Verlag Berlin 1998.

[9] Błaszczyk K.: Analiza porównawcza procesu utwardzania wydzieleniowego stopu magnezu MgAl9Zn1 i odlewniczego stopu aluminium AlSi5Cu3Mg. Praca magisterska, Politechnika Świętokrzyska Kielce 2011.

[10] Celotto S.: TEM study of continuous precipitation in Mg-9wt5Al-1wt5Zn alloy. Acta Mater. 48 (2000), 1775-1787.

[11] Bettles C.J.: The effect of gold addition on the ageing behaviour and creep properties of the magnesium alloy AZ91E. Mater. Sci. Eng. A 348 (2003), 280-288.

[12] Dziadoń A., Maurer J.: Structural aspect of overageing in CuTi alloys. Arch. Metall. 43 (1998), 363-374.

[13] Socjusz-Podosek M., Lityńska L.: Effect of yttrium on structure and mechanical properties of Mg alloys. Mater. Chemistry Phys. 80 (2003), 472-475.

[14] Barucca G., Ferragut R., Lussana D., Mengucci P., Moia F., Riontino G.: Phase transformation in QE22 Mg alloy. Acta Mater. 57 (2009), 4416-4425.
[15] Courtney T.H.: Mechanical behaviour of materials. McGraw-Hill New York 1990.
[16] Emley E.F.: Principles of Magnesium Technology. Pergamon Press 1966.
[17] Agnew S.R., Yoo M.H., Tomé C.N.: Application of texture simulation to understanding mechanical behavior of Mg and solid solution alloys containing Li or Y. Acta Mater. 49 (2001), 4277-4289.
[18] Manoharan M., Lim S.C.V., Gupta M.: Application of a model for the work hardening behavior to Mg/SiC composites synthesized using a fluxless casting process. Mater. Sci. Eng. 333 (2002), 243-249.
[19] Martin A., Llorca J.: Mechanical behavior and failure mechanisms of a binary Mg-6%Zn alloy reinforced with SiC particulates. Mater. Sci. Eng. A 201 (1995), 77-87.
[20] Contreres A., López V.H., Bedolla E.: Mg/TiC composites manufactured by pressureless melt infiltration. Scripta Mater. 51 (2004), 249-253.
[21] Jiang Q.C., Li X.L., Wang H.Y.: Fabrication of TiC particulate reinforced magnesium matrix composites. Scripta Mater. 48 (2003), 713-717.
[22] Fukuda H., Kondoh K., Umeda J., Fugetsu B.: Interfacial analysis between Mg matrix and carbon nanotubes in Mg-6 wt.% Al alloy matrix composites reinforced with carbon nanotubes. Composites Sci. Techn. 71 (2011), 705-709.
[23] Ho K.F., Gupta M., Srivatsan T.S.: The mechanical behavior of magnesium alloy AZ91 reinforced with fine copper particulates. Mater. Sci. Eng. A 369 (2004), 302-308.
[24] Hassan S.F., Gupta M.: Development of a magnesium/nickel composite with improved mechanical properties. J. Alloys Comp. 335 (2002), L10-L15.
[25] Dziadoń A., Mola R., Błaż L.: Formation of layered Mg-eutectic composite using diffusional processes at the Mg--Al interface. Archiv. Metall. Mater. (56) 2011, 677-684.
[26] Dziadoń A.: Analiza procesu wytwarzania kompozytu warstwowego magnez-fazy międzymetaliczne magnezowo--aluminiowe oraz wpływu struktury na własności kompozytu. Projekt badawczy N507 089 32/2436.
[27] Mordike B.L., Riechmann W.: Mechanical properties and thermal stability of rapidly solidified magnesium alloys. Proc. 6-th Int. Symp. ISPMA 6, Prague 1994, 13-28.
[28] Dube D., Fiset M., Couture A., Nakatsugawa I.: Characterization and performance of laser melted AZ91D and AM60B. Mat. Sci. Eng. A 299 (2001), 38-45.
[29] Majumdar J.D., Galun R., Mordike B.L., Manna I.: Effect of surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy. Mat. Sci. Eng. A 361 (2003), 119-129.
[30] Abbas G., Li L., Ghazanfar U., Liu Z.: Effect of high powerdiode laser surface melting on wear resistance of magnesium alloys. Wear 260 (2006), 175-180.
[31] Jun Y., Sun G.P., Jia S.S.: Characterization and wear resistance of laser surface melting AZ91D alloy. J. Alloys Comp. 455 (2008), 142-147.
[32] Kutschera U., Galun R.: Wear behavior of laser surface treated magnesium alloys. Magnesium alloys and their application. ed. Kainer K.U. Wiley-Vch Verlag 2000, 330-335.
[33] Ignat S., Sallamand P., Grevey D., Lambertin M.: Magnesium alloys laser (Nd:YAG) cladding and alloying with side injection of aluminum powder. A Sppl. Surface Sci. 225 (2004), 124-134.
[34] Majumdar J.D., Chandra B.R., Mordike B.L., Galun R., Manna I.: Laser surface engineering of a magnesium alloy with Al + Al_2O_3. Surf. Coat. Technology 179 (2004), 297-305.
[35] Gao Y., Wang C., Lin Q., Liu H., Yao M.: Broad-beam laser cladding of Al-Si alloy coating on AZ91HP magnesium alloy. Surf. Coat. Technology 201 (2006), 2701-2706.
[36] Yang Y., Wu H.: Improving the wear resistance of AZ91D magnesium alloys by laser cladding with Al-Si powders. Mat. Letters 63 (2009), 19-21.
[37] Dziadoń A., Mola R.: Analiza mikrostruktury warstwy wierzchniej magnezu wzbogaconej w aluminium w wyniku stopowania laserowego. Rudy Metale Vol. 56 Nr 5 (2011), 272-278.
[38] Dziadoń A., Mola R.: Charakterystyka mikrostruktury warstwy wierzchniej magnezu wzbogaconej w aluminium i krzem przy pomocy lasera CO_2. Praca niepublikowana.