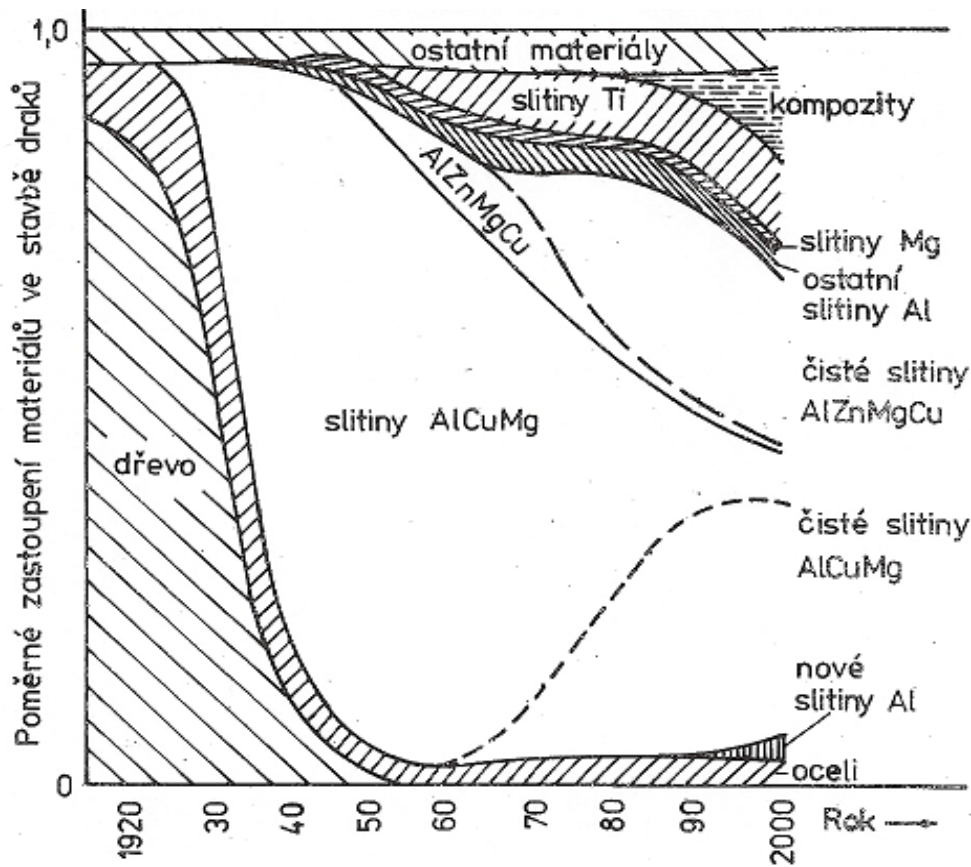


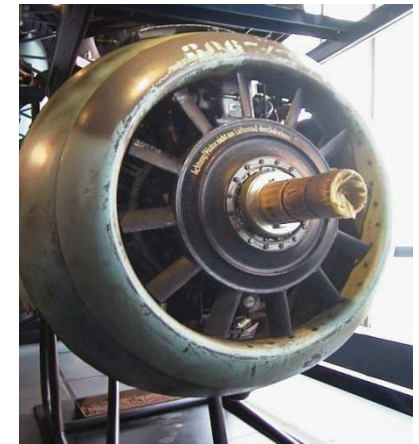
# SLITINY HOŘČÍKU



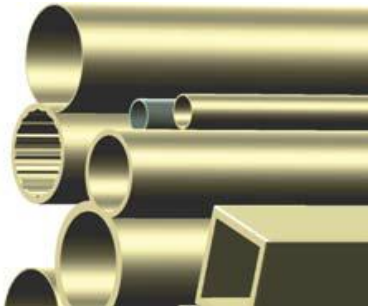
## Světová výroba primárního hořčíku:

- Začátek 20. století: 15 t ročně
- 1943: 248 000 t (hlavně výroba letadel ve 2. světové válce)
- 2002: 541 000 t (129 700 t odlitků, 9330 t tvářených polotovary)
- 2008: 268 675 t hořčíkových odlitků
- 2010: 809 000 t (Čína 654 000 t – 80%)

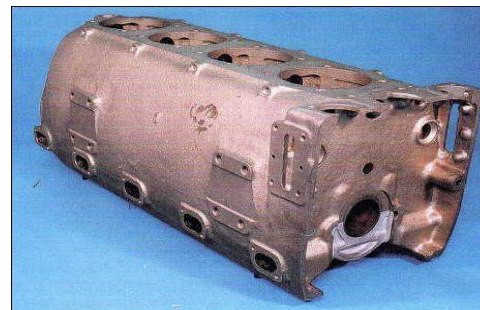
Ventilátor chlazení motoru BMW  
(na motoru celkem 20 kg Mg slitin)



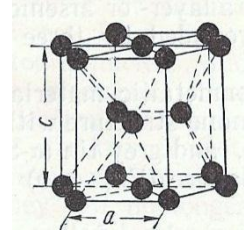
## Protlačované polotovary



## Tvarové odlitky



# Obecná charakteristika slitin Mg



- Čistý hořčík ( $\rho=1,74 \text{ g.cm}^{-3}$  ,  $R_m=190 \text{ MPa}$ ,  $R_{p0,2}=95 \text{ MPa}$ , šesterečná mřížka, výroba titanu a tvárné litiny, přísada slitin Al.
- Pro konstrukční účely mají význam hořčíkové slitiny - lepší užitné vlastnosti.
- Přednosti slitin Mg
  - Nízká hustota  $\rho = 1,76\text{--}1,99 \text{ g.cm}^{-3}$  → vysoká měrná pevnost
  - Menší pokles pevnosti s růstem teploty a doby zatěžování než u slitin hliníku
  - Menší vrubová citlivost při vibračním zatížení oproti slitinám Al
  - Vyšší měrná pevnost při vibračním zatížení než u slitin Al
  - Vysoká schopnost útlumu vibrací (vliv nízkého **modulu pružnosti  $\sim 47 \text{ GPa}$** )
  - Vyšší měrná tuhost v ohybu (oproti oceli o 50 %, slitinám Al o 20 %) zvyšuje odolnost proti vybočení při namáhání na vzpěr (např. u válce parametr  **$E \cdot s^2$** )
  - Vysoká měrná tepelná kapacita → menší nárůst teploty součástí při krátkodobém ohřevu ( $1,05 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$ ).
  - Velmi dobrá obrobiteľnosť (nebezpečné jsou jemné třísky a prachové částice, které se mohou vznítit).
  - Použitelnost – většina slitin do  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , některé až do  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

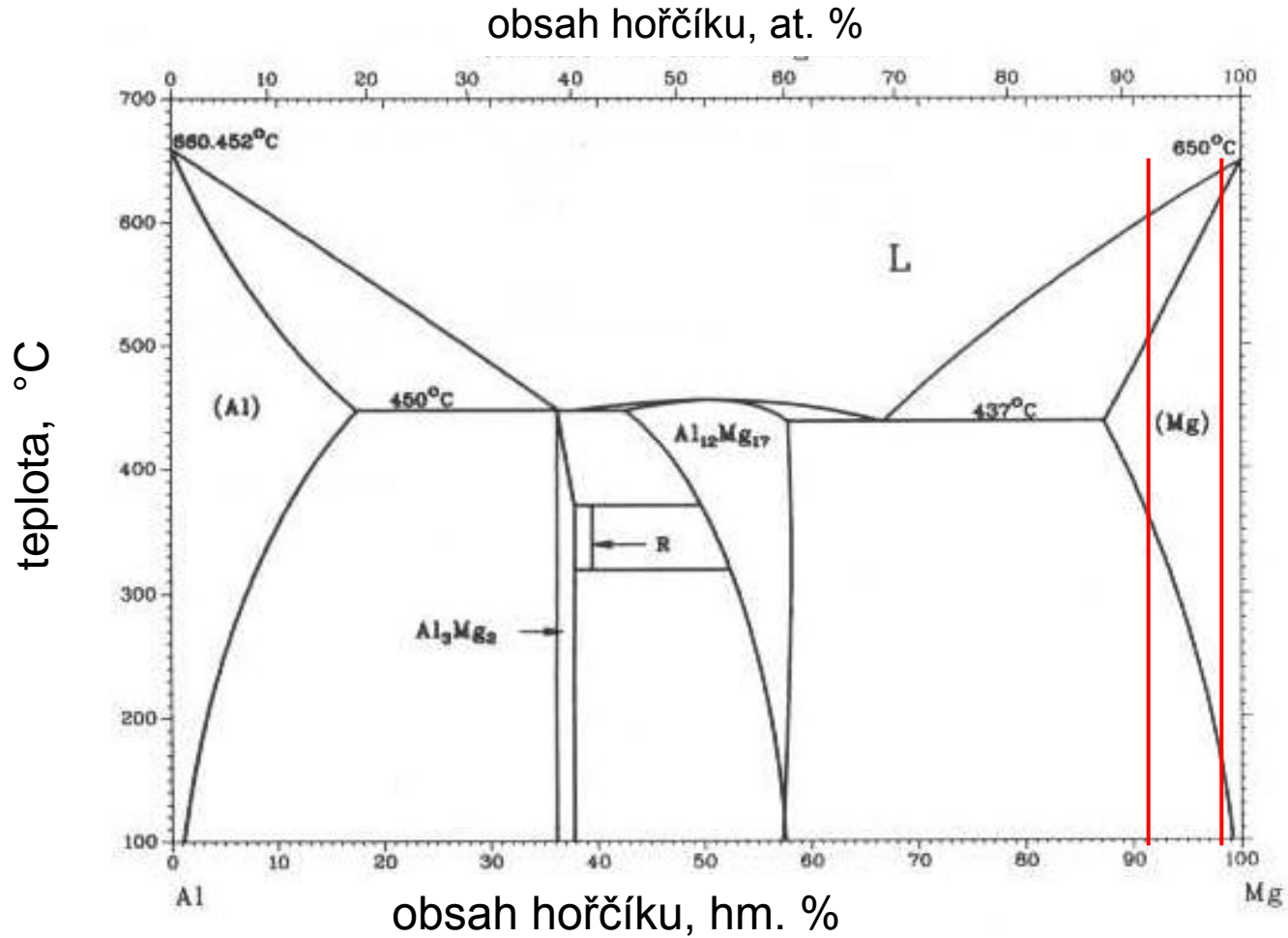
- **Nedostatky slitin Mg**
  - Vysoká reaktivita za zvýšených teplot.
    - **Nad 450 °C rychlá oxidace, nad 620 °C vznícení (jemné třísky a prach)**
    - **Při tavení a odlévání - ochrana proti oxidaci různými krycími přípravky (chloridy, fluoridy, oxidy Mg, prášková síra) a ochrannými plyny (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>).**
  - Nižší odolnost proti korozi
    - **Korozně působí atmosféra, mořská voda, škodlivé jsou příměsi Fe, Cu, Ni, tvořící intermetalidy**
    - **Elektrochemická koroze - ve styku s většinou kovových materiálů – slitinami Al s výjimkou báze Al-Mg, slitinami Cu, slitinami Ni, ocelmi**
    - **Celkově obtížná ochrana proti korozi**
  - Nízká tvárnost při nižších teplotách, většinu slitin Mg nelze tvářet za studena
  - Při tváření vzniká výrazná textura struktury s vysokou anizotropií vlastností – rozdíly jsou až 20 – 30 %.
  - Nízká smyková pevnost, vrubová houževnatost a modul pružnosti (~44 GPa)
  - Nízká odolnost proti opotřebení
  - Nízká rychlost difúze při tepelném zpracování → dlouhé výdrže na teplotách, nutnost umělého stárnutí při vytvrzování
  - Obtížnější spojování – možnost elektrochemické koroze, horší svařitelnost (trhliny za tepla, pórovitost svarů), svařování bodové a v inertním plynu.

# Značení hořčikových slitin

- Značení podle ČSN EN 2032-1
  - Tvářené slitiny      MG-PXXXXX
  - Slitiny na odlitky      MG-CXXXXX
  - V pětimístném číselném znaku zleva jeden nebo dva znaky udávají jeden nebo dva hlavní přísadové prvky v klesajícím pořadí jejich hmotnostních obsahů. Pokud je potřebný pouze jeden znak, následuje nula. Třetí znak je nula, poslední dva znaky jsou pořadovým číslem.  
**(1- Al, 2 – Si, 3 – Zr, 4 – Ag, 5 – Th, 6 - vzácná zemina, 7 – Y, 8 – Zn, 9 - ostatní)**
- Značení podle ASM – dosud běžnější, např.:
  - Série AZ (přísadové prvky hliník, zinek)
  - Série AM (hliník, mangan)
  - Série QE (stříbro, prvky vzácných zemin )
  - Série ZK (zinek, zirkon)
  - Série AE (hliník, prvky vzácných zemin)
  - Série WE (ytrium, prvky vzácných zemin)
  - Série HM, HZ (thorium, mangan, zinek) – radioaktivní prvek Th, vysokoteplotní
  - První 2 číselné znaky – procentální obsah přísadových prvků

- Chemické složení
  - **Hlavní přísadové prvky – Al, Zn**
  - Mn zlepšuje odolnost proti korozi
  - Zr zjemňuje zrno a zvyšuje mez pevnosti
  - Vzácné zeminy (RE) a ytrium zvyšují pevnost i odolnost vůči creepu za vyšších teplot
  - Ag zvyšuje pevnostní charakteristiky
- Označování stavu
  - Deformační zpevnění - H XX
  - Tepelné zpracování: T6 (vytvrzování s umělým stárnutím) , T5 (po ochlazení z teploty tváření a umělém stárnutí)
  - F – po výrobě polotovaru, bez tepelného zpracování
- **Základní systém: Mg-Al-Zn – pro tváření i odlévání**
- Aplikace: vybavení, části potahu, dveře, části podvozků, skříně motorů a převodovek, páky řízení, konzoly

# Rovnovážný diagram soustavy Al-Mg



# Základní tvářené slitiny hořčíku

- **Slitiny Mg-Al-Zn (AZ)**

- V letectví nejběžnější, použitelné do 150 °C
- Složení – 3 až 9 % Al, 0,2 až 1,5 % Zn, 0,15 až 0,5 % Mn
- Rostoucí obsah Al → roste pevnost a sklon ke korozi pod napětím
- Zn → zvyšuje tvárnost,
- Náhrada zinku (Cd + Ag) → vysoká pevnost až 430 MPa
- Vytvrzování → zvýšení pevnosti + pokles tvárnosti
- Nejběžnější slitina na plechy a desky – AZ31B (použití do 100 °C)

slitina	složení	polotovary	Rm MPa	Rp0,2 MPa	tažnost %
AZ31B-F	3,0Al-1,0Zn	tyče, profily	260	200	15
AZ61A-F	6,5Al-1,0Zn	tyče, profily	310	230	16
AZ80A-T5	8,5Al-0,5Zn	tyče, profily	380	240	7
AZ82A-T5	8,5Al-0,5Zn	tyče, profily	380	275	7
AZ31B-H24	3,0Al-1,0Zn	plechy, desky	290	220	15



- **Slitiny Mg-Zn-Zr (ZK)**

- Zn → zvyšuje pevnost
- Zr → jemnozrnná krystalizace, zvýšení pevnosti, tvárnosti a odolnosti proti korozi
- Lepší tvárné vlastnosti po tepelném zpracování
- Příklad RE a Cd → pevnost až 390 MPa
- Použití do 150 °C

- **Slitiny Mg-Mn (M)**

- Dobrá odolnost proti korozi, tvárnost za tepla, svařitelnost
- Nevytvrzují se → nižší pevnost

slitina	složení	polotovary	R <sub>m</sub> , MPa	R <sub>p0,2</sub> , MPa	tažnost, %
ZK60A-T5	5,5Zn-0,45Zr	tyče, profily	365	305	11
M1A-F	1,2Mn	tyče, profily	255	180	12

- **Slitiny Mg-Th-Zr (HK)**

- Vysokoteplotní slitiny
- Příklad: slitina HK31A – pracovní teplota 315 až 345 °C

- **Slitiny Mg-Th-Mn (HM)**

- Střední pevnost
- Odolnost proti tečení → pracovní teplota až do 400 °C

- **Slitiny Mg-Y-RE (WE)**

- Vytvrditelné, tvárné, dobře svařitelné
- Y → pevnost po vytvrzení, Nd → žárovevnost, Zr → zjemnění zrna
- Použití do 250 °C

slitina	složení	polotovar	Rm, MPa	Rp0.2, MPa	tažnost, %
HM21A-T8	2.0Th-0.6Mn	plechy, desky	235	130	11
HK31A-H24	3.0Th-0.6Zr	plechy, desky	255	160	9
Mg-RE (WE)	8.4Y-0.5Mn- 0.1Ce-0.35Cd	tyče, profily	410	360	4

# Slitiny hořčíku pro odlitky

- **Základní soustavy**
  - Mg-Al-Mn se Zn nebo bez (AM, AZ)
  - Mg-Ag-RE (QE)
  - Mg-Y-RE (WE)
  - Mg-Zn-Zr se vzácnými zeminami nebo bez (ZK, ZE, EZ)
- **Tlakové odlitky**
  - slitiny AZ → výborná slévatelnost, dobrá korozní odolnost v mořské vodě
  - slitiny AM → dobrá slévatelnost, korozní odolnost, lepší tažnost a nižší pevnost
  - odlitky se tepelně nezpracovávají
- **Odlitky do pískových forem a kokil**
  - používají se většinou v tepelně zpracovaném stavu

- **Charakteristika slitin pro odlitky do pískových forem a kokil**

<b>Slitina</b>	<b>Charakteristika</b>
<b>AZ91E-T6</b>	<b>Pro všeobecné použití, dobrá pevnost při pokojové teplotě, výborná korozní odolnost v mořské vodě, použití do 175 °C</b>
<b>AM100A-T6</b>	<b>Odlitky do kovových forem, tlakově těsné odlitky, svařitelnost</b>
<b>QE22A-T6</b>	<b>Vysoká mez kluzu až do 250 °C, svařitelnost, tlakově těsné odlitky</b>
<b>WE43-T6</b>	<b>Dobré dlouhodobé vlastnosti až do 250 °C, svařitelnost, dobrá korozní odolnost, tlakově těsné odlitky</b>
<b>EZ33A-T5</b>	<b>Odolnost proti tečení až do 250 °C, výborná slévatelnost, svařitelnost, tlakově těsné odlitky</b>
<b>ZK61A-T6</b>	<b>Výborná pevnost při pokojové teplotě, průměrná slévatelnost</b>
<b>HK31A-T6</b>	<b>Odolnost proti tečení až do 345 °C pro krátkodobé použití, tlakově těsné odlitky, svařitelnost</b>
<b>HZ32A-T5</b>	<b>Odolnost proti tečení až do 345 °C, tlakově těsné odlitky, svařitelnost</b>
<b>Poznámka: Slitiny obsahující thorium jsou radioaktivní</b>	

- **Typické vlastnosti vybraných slitin Mg pro odlitky**

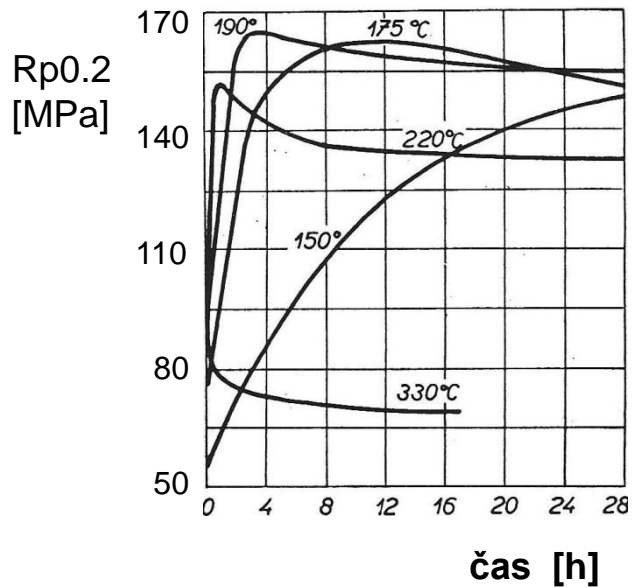
slitina	složení	výrobek	Rm MPa	Rp0.2 MPa	tažnost %
AM60A-F	6.0Al-0.13Mn	tlakový odlitek	205	115	6
AZ91A-F	9.0Al-0.13Mn- 0.7Zn		230	150	3
AZ63A-T6	6.0Al-3.0Zn- 0.15Mn	odlitek do pískové formy	275	130	5
AZ91C-T6	8.7Al-0.13Mn- 0.7Zn		275	145	6
AZ92A-T6	9Al-2Zn-0.1Mn		275	150	3
AM100A- T61	10.0Al-0.1Mn		275	150	1
QE22A-T6	2.5Ag-2.1RE-0.7Zr		260	195	3
WE43A-T6	4.0Y-3.4RE-0.7Zr		250	165	2
ZK61A-T6	6.0Zn-0.7Zr		<b>310</b>	<b>195</b>	<b>10</b>
EZ33A-T5	3.3RE-2.7Zn-0.6Zr		160	110	2

# Tepelné zpracování slitin hořčíku

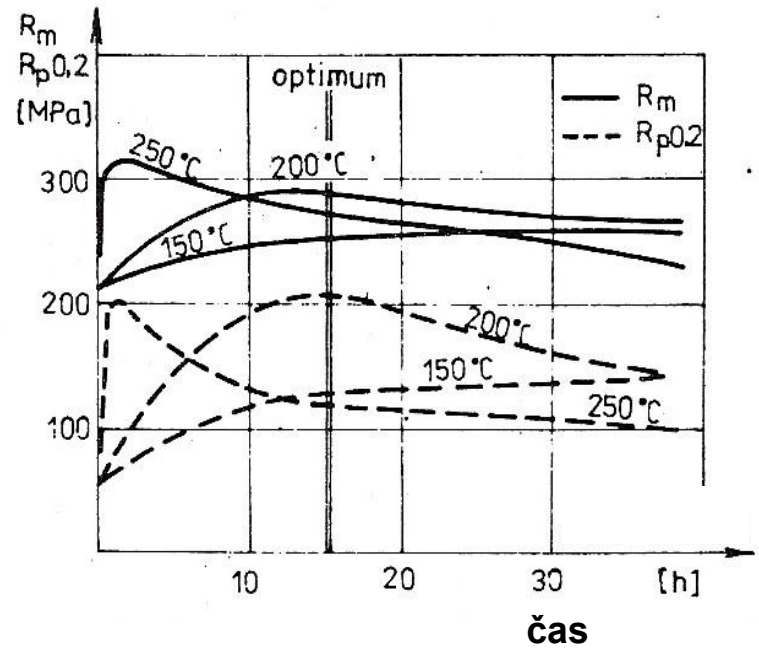
- Značně delší doby než u Al, při ohřevu ochrana směsí vzduchu s SO<sub>2</sub> (1%) nebo CO<sub>2</sub> (3-5%).
- Žíhání
  - **Homogenizační** – odstranění chemické heterogenity po krystalizaci
  - **Rekrystalizační** – jen u slitin tvářených za studena, mezioperace při tváření, teplota 250 – 350 °C
  - **Na odstranění vnitřního pnutí** – po svařování, tváření, obrábění, teplota 235 – 290 °C
- Vytvrzování
  - U slitin, kde je dostatečný zpevňující efekt
  - Po rozpouštěcím ohřevu většinou ochlazení na vzduchu
  - Dlouhodobé umělé stárnutí

## Příklady tepelného zpracování

slitina	výrobek	rozpouštěcí ohřev	kalení	stárnutí
AZ80A	výkovek	400 °C / 4 hod.	proud vzduchu	175 °C /16 hod.
AZ91C	odlitek	410 °C / 20 hod.	proud vzduchu	170 °C / 16 hod.



*Stárnutí slitin Mg-Al-Zn*



*Stárnutí slitiny MgAg<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>NdZr při různých teplotách :*

*Optimální teplota odpovídá maximální hodnotě meze kluzu Rp0.2*

- Hlavní použití – tvarově složité odlévané díly (části řízení, konzoly, páky, skříně motorů atd.
- perspektivní je i použití na tvářené plechové díly (nutnost ohřevu)

### Příklad plechového dílu z hořčíkové slitiny

(vnitřní část víka zavazadlového prostoru GM – zkušební kus)

Plech z hořčíkové slitiny je o 75 % lehčí než ocel, o 60 % lehčí než titan a o 33 % lehčí než hliník



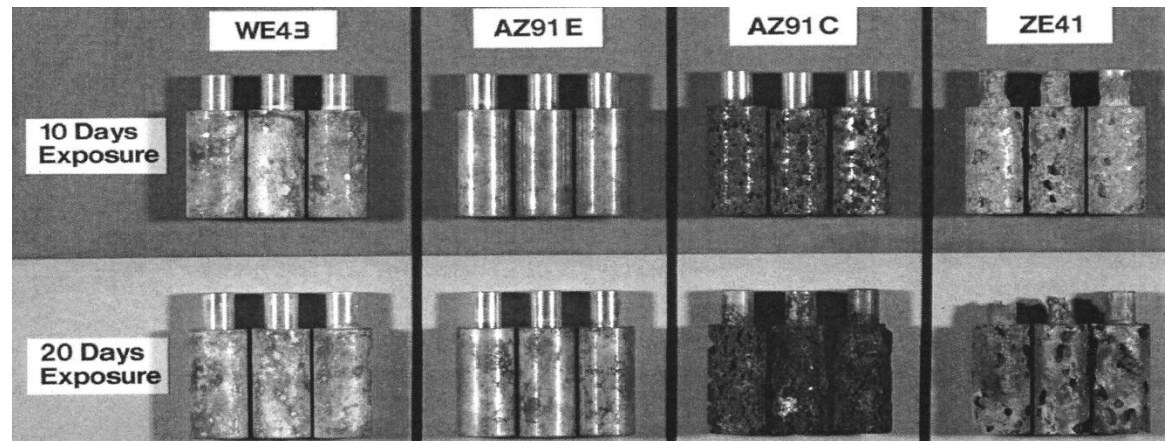


# Korozní vlastnosti hořčíkových slitin

- Obecná korozní charakteristika hořčíku
  - V atmosférických podmínkách oxiduje, rychlost je menší než u uhlíkových ocelí
  - Slabě koroduje ve vodě, rychlost závisí na čistotě vody (destilovaná – 0,04 mm/rok, pitná – 0,08 mm/rok)
  - Odolává zásaditým roztokům, je napadán roztoky kyselin s výjimkou HF a kyseliny chromové
  - Slitiny odolávají interkrystalické korozi a koroznímu praskání (s výjimkou Mg-Al)
  - Čisté slitiny s nízkým obsahem nečistot mají zlepšenou korozní odolnost (AZ 91E, WE 43)
  - Nejnebezpečnější jsou roztoky s obsahem chloridů, např. mořská voda
  - Zrychlené korozní zkoušky – v solné mlze (10 dní v solné mlze ~ 27 roků v průmyslové atmosféře)

Vzorky slitin Mg po zkoušce  
v solné mlze

Slitiny AZ91E a AZ91C – stejný  
základ, různá čistota



- Porovnání slitin pro odlitky AZ91C a AZ91E

### Chemické složení [%]

Slitina	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	ostatní	Mg
AZ91C	<b>8,1-9,3</b>	<b>0,4-1,0</b>	min.0,13	max.0,30	-	<b>max.0,01</b>	max.0,1	-	90,0
AZ91E	<b>8,1-9,3</b>	<b>0,4-1,0</b>	0,17-0,35	max.0,20	<b>max.0,005</b>	<b>max.0,001</b>	max.0,015	Σ max.0,3	88,51-91,22

### Typické mechanické vlastnosti ve vytvrzeném stavu

Slitina	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	E GPa	Rm MPa	Rp0,2 MPa	A %	HB	únavová pevnost při 5,0e+8 cyklů, MPa
AZ91C-T6	1,81	44,8	275	145	6,0	70	85
AZ91E-T6	1,81	44,8	275	145	6,0	70	85

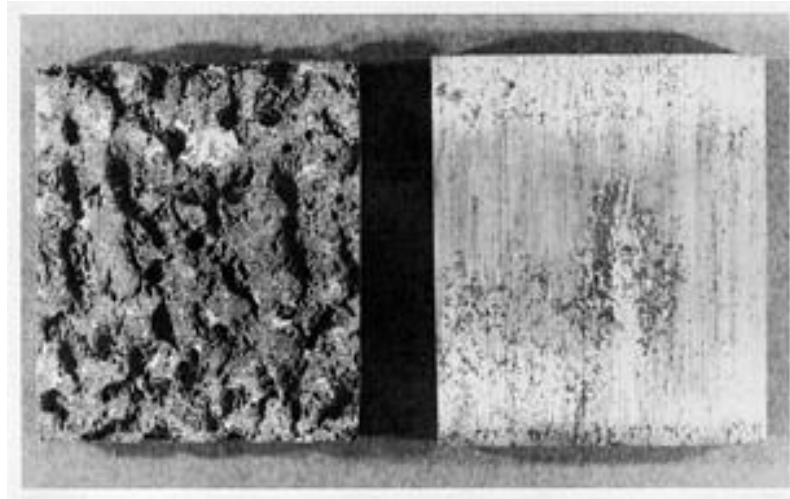
### Korozní vlastnosti – koroze v mm/rok v podmínkách solné mlhy

slitina	A356 Al-Si-Mg	<b>A201</b> <b>Al-Cu-Mg</b>	WE43 Mg-Y-RE	<b>AZ91E</b> <b>Mg-Al-Zn</b>	EZ33, ZE41 Mg-RE-Zn	<b>AZ91C</b> <b>Mg-Al-Zn</b>
penetrace mm/rok	0,25	<b>0,50</b>	0,75-1,50	<b>0,25-1,0</b>	8,0-14,0	<b>12,5-28,0</b>

## Vliv obsahu železa na korozní odolnost slitiny AZ 91 T6

Obsah Ni < 10 ppm

Obsah Cu < 100 ppm



a)

b)

Koroze v solné mlze po 240 hodinách

a) Slitina s obsahem 160 ppm železa – rychlost koroze 15 mm/rok

b) Slitina s obsahem 19 ppm železa – rychlost koroze 0,15 mm/rok

Zkouška podle ASTM B117:

5 % roztok NaCl, teplota 35 °C, rozprašování stlačeným vzduchem

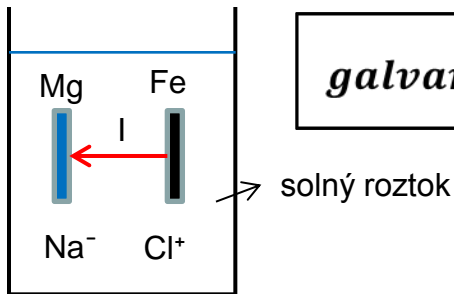
- Galvanická koroze hořčkových slitin

- Vzniká při kontaktu s kovem s rozdílným elektrochemickým potenciálem

Mg – Zn – 7075 – 6061 – 2024 plát. – 3003 – 7075 T6 – Cd – 2024 T4 - ocel – Ti  
 Anodické ←————→ Katodické

- Hořčík v prostředí elektrolytu (vlhkosti) působí v kontaktu s většinou kovů jako anoda a rozpouští se – koroduje

- Galvanická koroze má větší dopad než čistota slitiny a v daných podmínkách nelze použít kombinaci různých kovů bez vhodné povrchové úpravy

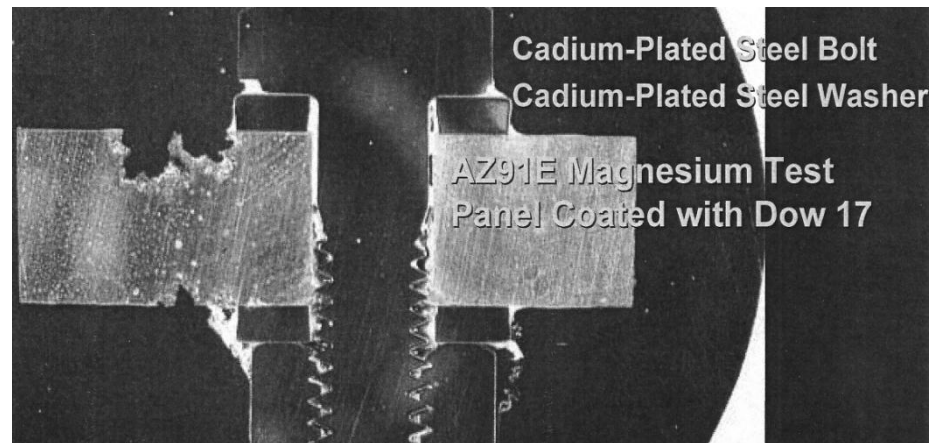


$$\text{galvanický proud } I = \frac{E}{R}$$

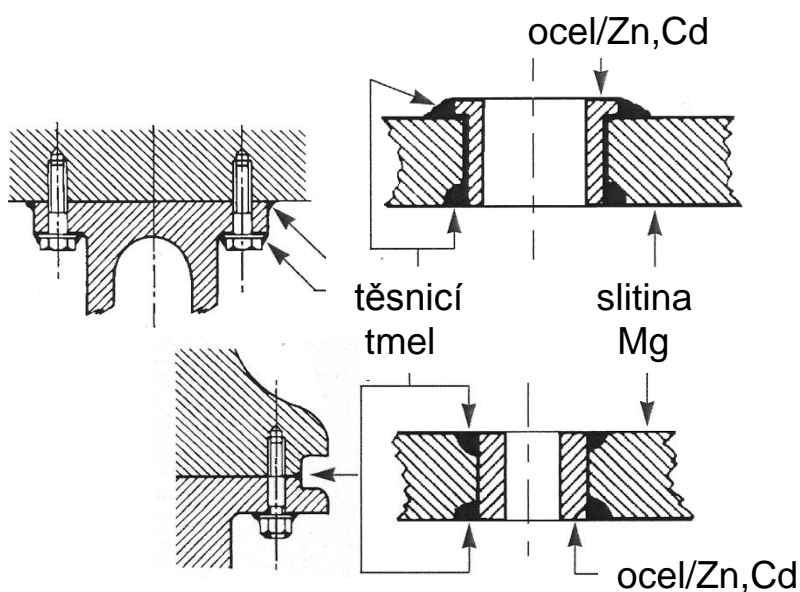
$E$  – rozdíl elektrochemických potenciálů

$R = R_E + R_M$  - odpor elektrolytu a kovů

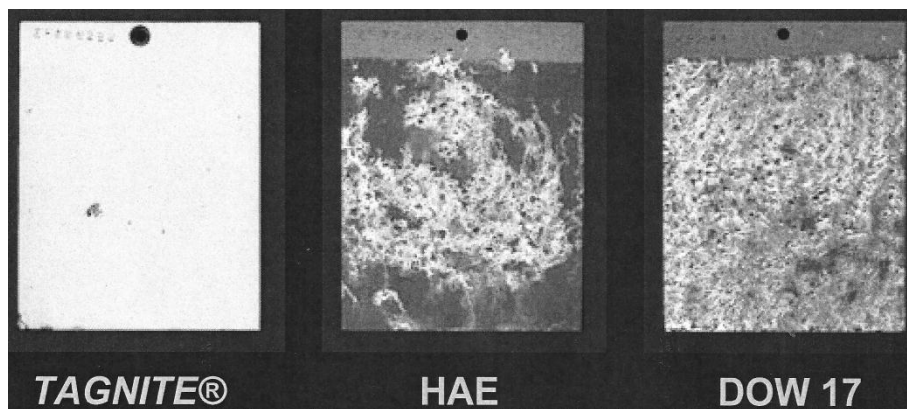
Galvanická koroze v důsledku kontaktu hořčkové slitiny a kadmiovaných ocelových prvků - šroubu a podložek. Korozně odolná slitina AZ91E byla anodicky chráněna postupem DOW17. Expozice 1000 h v solné mlze.



- Opatření k zabránění koroze konstrukcí z hořčíkových slitin
  - Konstrukčně – volit korozně odolné slitiny
    - zabránit zachycování vody, která působí jako elektrolyt
  - Volit vhodný způsob povrchové ochrany
    - **chromátování** v kombinaci s nátěrovým systémem
    - **anodické povlaky** ve vodním roztoku  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (bifluorid amonný)
  - Utěsnit kontaktní plochy proti vnikání vlhkosti (elektrolytu)



Vliv různých anodických povlaků  
na korozní odolnost – ZE61/168 h v solné mlze



Postup DOW 17 – r. 1942  
 Postup HAE – r. 1952  
 Postup TAGNITE – r. 1992