



# Hořčík a jeho slitiny

# Historie

- Hořčík je jedním z deseti nejčastějších prvků zemské kůry. Vyskytuje se v četných minerálech i v listové zeleni rostlin.
- Původ označení v literatuře se různí:
  - starořeckého **μαγνησία λίθος** znamenající „magnetický kámen“,
  - Magnisia, oblast ve východním Řecku,
  - z Magnesie, města v Malé Asii na území dnešního Turecka.

S vápníkem způsobuje tvrdost vody.

V mořské vodě je zastoupen – 1,360 kg / m<sup>3</sup>.

středozemní moře ~ 1,490 kg / m<sup>3</sup>

mrtvé moře ~ 44,000 kg / m<sup>3</sup>

# Historie

- Hořčík v přírodě neexistuje kvůli své reaktivitě v elementární formě. Jako minerál se vyskytuje převážně ve formě uhličitanů, křemičitanů, chloridů a síranů.
- Nejdůležitějšími minerály jsou **dolomit**  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , **magnezit** (hořkost)  $\text{MgCO}_3$ , **brucit**  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , **karnalit**  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , **talek**  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , **olivin**  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)$ , enstatit  $\text{MgSiO}_3$  a kieserit  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Ostatní minerály jsou:

- **Serpentin**  $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$
- **Mastek**  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
- **Sepiolit**  $\text{Mg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2$
- **Schönit**  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SOX NUMBER})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- **Carnallite**  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- **Spinel**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

# Historie

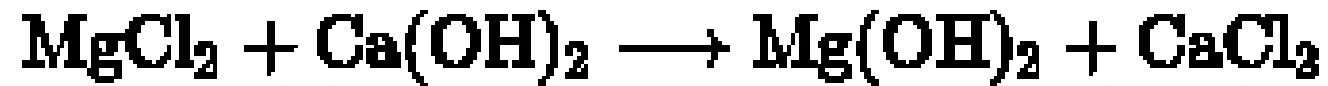
Sloučeniny hořčíku byly známé a používány po staletí před výrobou elementárního hořčíku. **Magnesia alba** označovala **uhličitan hořečnatý**, zatímco **magnésia** byla běžným názvem pro **oxid hořečnatý**.

Německý chemik **Robert Wilhelm Bunsen** pracoval v 1840 a 1850 letech na procesech **výroby hořčíku elektrolýzou roztavených solí** pomocí Bunsenova prvku, který vyvinul. **1852** vyvinul **elektrolytický článek**, který **produkoval větší množství hořčíku z roztaveného bezvodého chloridu hořečnatého**. Tento postup je dnes výhodný pro získání hořčíku.

# Výroba

## ► Z mořské vody

K extrakci hořčíku se do mořské vody přidá hydroxid vápenatý za vzniku sraženiny hydroxidu hořečnatého.



Hydroxid hořečnatý (brucit) je nerozpustný ve vodě a může být odfiltrován a zreagován s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku koncentrovaného chloridu hořečnatého.



Elektrolýza vytváří chlorid hořečnatý z hydroxidu hořečnatého.

# Výroba

► K extrakci hořčíku dochází hlavně dvěma způsoby:

- **Elektrolýzou roztaveného chloridu hořečnatého** v buňkách Downs-Flow: Downsovy buňky sestávají z velkých žlabů železa, které jsou zahřívány zespodu. Jako anody slouží shora vložené grafitové tyče, které jsou obklopeny na špičkách prstencové katody. **Kovový hořčík** se hromadí na roztavené soli a odstraňuje se. Výsledný **plynný chlor se shromažďuje v horní části článku a znovu se používá** k výrobě chloridu hořečnatého z oxidu hořečnatého. Ke snížení teploty tání chloridu hořečnatého se k roztavené soli přidá chlorid vápenatý a chlorid sodný.

- **Tepelnou redukcí oxidu hořečnatého (Pidgeonův proces):** V nádobě vyrobené z chromniklové oceli se **spálí dolomit, baryt a redukční činidlo, jako je ferosilicium**. Potom se evakuuje (odčerpá se z plynu) a **zahřeje se na 1160 ° C. Parní hořčík kondenzuje** na vodou chlazené hlavové trubce mimo pec. Získaný hořčík se dále čistí vakuovou destilací.

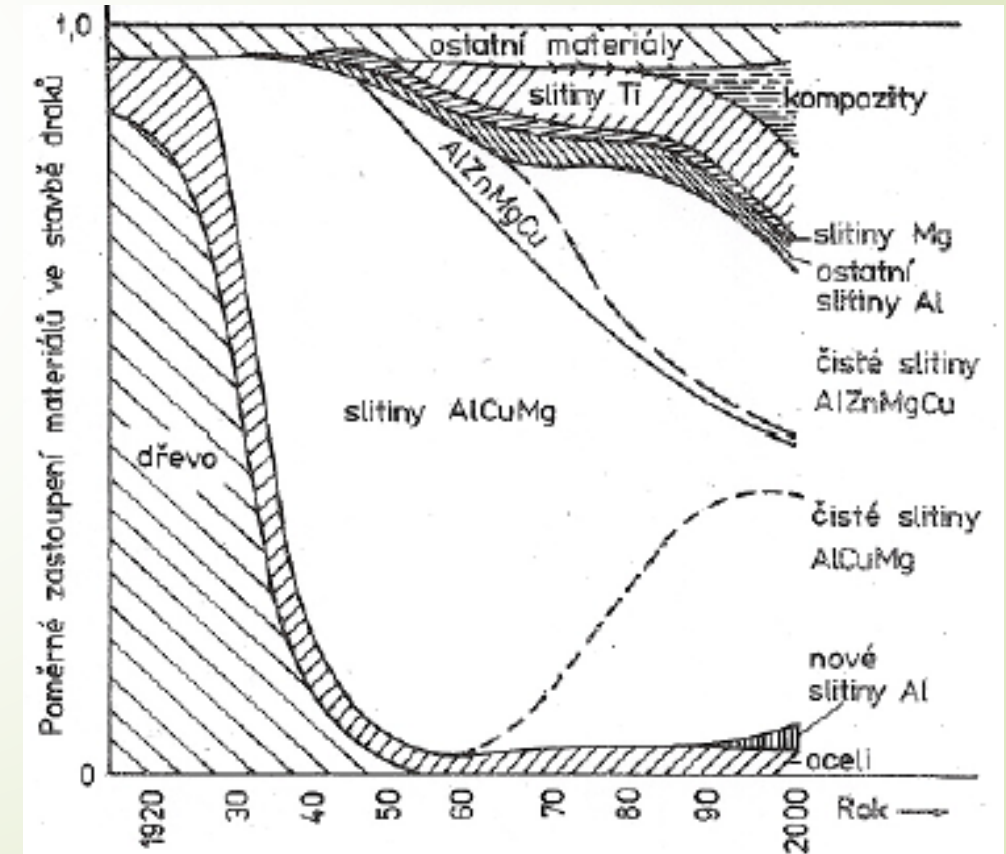
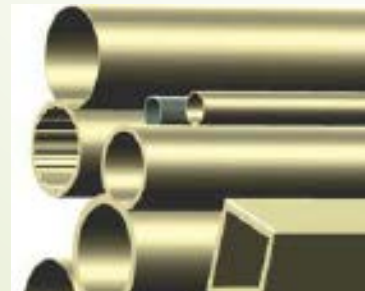
**Pidgeonův proces** je dnes nejvýznamnějším výrobním procesem a používá se hlavně v **Číně**.

**88%** světové produkce hořčíku se odehrává v **Číně**, kde **2015 vyrobil přibližně 800.000 t** hořčíku. Několik procent každého podílu na trhu **Rusko, Izrael a Kazachstán**.

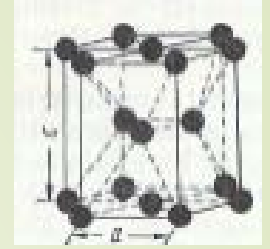
Produkce **1 kg hořčíku Pidgeonovým procesem** produkuje skleníkové plyny s ekvivalentem **CO<sub>2</sub> asi 31 kg** (pro srovnání: **pro 1 kg oceli se tvoří ekvivalenty CO<sub>2</sub> mezi 0,5 a 2 kg**).

# Výroba

- 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 polotovarů)
  - 2008: 268 675 t hořčíkových odlitků
  - 2010: 809 000 t (Čína 654 000 t – 80%)
  - 2015: 909 000 t (Čína 800 000 t – 88%)



# Čistý hořčík

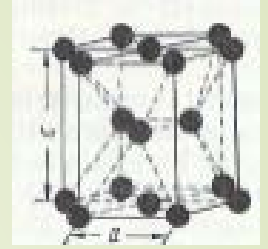


$\rho=1,74 \text{ g/cm}^3$  ,  $R_m=190 \text{ MPa}$  ,  $R_{p_{0,2}}=95 \text{ MPa}$  , šesterečná mřížka, atomové číslo 12, je známo 40 izotopů.

- Hořčík a drát se používá v zápalných zařízeních, bombách a lehké munici, dříve také jako bleskový prášek. Hořčíkové tyčinky často fungují jako obětní anody chránící části vzácnějších kovů před korozi.
- V metalurgii najde hořčík všestranné použití,
- jako redukční činidlo v procesu Kroll pro získání titanu,
- jako redukční činidlo pro regeneraci uranu, mědi, niklu, chrómu a zirkonia,
- jako součást hliníkových slitin skupin AlSiMg a AlMg,
- jako hořčíkové granule pro odsiřování železa a oceli,
- jako očkovadlo pro tvárnou litinu,
- jako základ skupiny standardizovaných lehkých slitin pro konstrukci letadel a motorových vozidel (tyto taveniny vyžadují krycí vrstvu roztaveného chloridu hořečnatého pro ochranu proti vniknutí vzduchu a oxidaci, viz ošetření tavením), jako palivo pro hořáky, které hoří pod vodou.



# Slitiny hořčíku



- Pro konstrukční účely mají význam slitiny hořčíku kvůli užitným vlastnostem
- **Přednosti slitin Mg**
  - Nízká hustota  $\rho = 1,76-1,99 \text{ g.cm}^{-3}$  → 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
  - Vysoká měrná tepelná kapacita → menší nárůst teploty součástí při krátkodobém ohřevu ( $1,05 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$ )
  - Velmi dobrá obrobitelnost (nebezpečné jsou jemné třísky a prachové částice, které se mohou vznítit)
  - Použitelnost – většina slitin do  $150^\circ\text{C}$ , některé až do  $350^\circ\text{C}$
- Plech z hořčíkové slitiny je o 75 % lehčí než ocel, o 60 % lehčí než titan a o 33 % lehčí než Al

# Slitiny hořčíku

## ➤ 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 ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ )

- Nižší odolnost proti korozi

**Korozně působí atmosféra, mořská voda**, škodlivé jsou příměsi Fe, Cu, Ni, tvořící intermetalika

**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 (~47 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**

# Slitiny hořčíku – značení

## 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)

# Slitiny hořčíku – značení

## Značení podle ASM – dosud běžnější

- Série AZ (přísadové prvky hliník, zinek)
- Série AM (hliník, mangan)
- Série QE (stříbro, prvky vzácných zemin)
- Série ZK (zinek, zirkonium)
- 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

# Slitiny hořčíku – hlavní přísadové prvky

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

Základní systém: **Mg-Al-Zn** – pro tváření i odlévání

Použití - části potahu křídel, dveře, části podvozků, skříně motorů a převodovek, páky řízení, konzole.

# Slitiny hořčíku – na odlitky

## Základní báze

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)

## Odlitky do kokil a pískových forem

používají se **většinou v tepelně zpracovaném stavu**

## 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**

# Slitiny hořčíku – na odlitky

Typické vlastnosti vybraných slitin Mg pro odlitky

Slitina	Složení	Způsob lití	Rm [MPa]	Rp <sub>0.2</sub> [MPa]	Tažnost [%]
AM60A-F	6.0Al-0.13Mn	Tlakový odlitek	205	115	6
AZ91A-F	9Al-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		310	195	10
EZ33A-T5	3.3RE-2.7Zn-0.6Zr		160	110	2

# Slitiny hořčíku – tvářené

## 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 a pokles tvárnosti

Nejběžnější slitina na plechy a desky – AZ31B (použití do 100 °C)

Slitina	Složení	Polotovary	Rm [MPa]	Rp <sub>0,2</sub> [MPa]	Tažnost [%]
AZ31B-F	3,0Al-1,0Zn	tyče, profily	260	200	15
AZ61A-F	6,5Al-1,0Zn	tyče, profily	310	230	16
AZ82A-T5	8,5Al-0,5Zn	tyče, profily	380	275	7
AZ31B-H24	3,0Al-1,0Zn	plechy, desky	290	220	15

T5 – chlazené ze zvýšené teploty tváření a po umělém stárnutí, T6 – vytvrzování s umělým stárnutím, H XX – deformační zpevnění



# Slitiny hořčíku – tvářené

## Slitiny Mg-Zn-Zr (ZK)

Zn → zvyšuje pevnost

Zr → jemnozrnná krystalizace, zvýšení pevnosti, tvárnosti a odolnosti proti korozi

Lepší tvárné vlastnosti po tepelném zpracování

Přísada 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	Polotovar	Rm [MPa]	Rp <sub>0.2</sub> [MPa]	Tažnost [%]
ZK60A-T5	5,5Zn-0,45Zr	tyče, profily	365	305	11
M1A-F	1,2Mn	tyče, profily	255	180	12

# Slitiny hořčíku – tvářené

## Slitiny Mg-Th-Zr (HK)

Vysokoteplotní slitiny, např. 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]	Rp <sub>0.2</sub> [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 – tvářené

Tabulka 6.7. Mechanické vlastnosti hořčíku a jeho tvářených slitin

Slitina	Stav	$\sigma_{Pt}$ (MPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$\delta$ (%)	HB	Značka sovětské slitiny	Poznámka
Mg	M	180	100	15 ÷ 17	40		
MgLi14		140	120	23			
MgLi14Al		130 ÷ 170	100 ÷ 160	11 ÷ 24			
MgLi14AgZr		200	170	5			
MgMn2		220	140	8	45	MA1	plechy
MgTh2Mn		235	175	10			
MgZn1,25ZrCe	M	240	180	23		MA20	
MgMn0,5Ce		240	160	14	50	MA17	plechy
MgAl3,5ZnMn		250	180	10		MA2	
Mg	T	250	190	8 ÷ 10	50		plechy
MgMn1,5Al		260	200	5			
MgNd3Mn2Ni	US	260	130			MA11	tyče
MgAl4,5Zn1		260	150	14		MA2-1	tyče
MgZn3Mn2		260	180	10		VM17	tyče
MgZn1,25ZrCe	½T	265	190	13		MA20	
MgZn2,3Zr		265	190	4			
MgTh3Mn		290	230	10			tyče
MgAl3Zn1		290	220	15	73		
MgAl6Zn1		300	240	12	60	MA3	tyče
MgZn5,5Zr		300	210	16	65	MA14	tyče
MgAl8,5Zn		310	220	8	65	MA5	tyče
MgZn3,5Zr		320	230	15	70		
MgAl8,5Zn	US	350	250	8	75	MA5	tyče

M – stav měkký; ½T – stav půltvrdý; T – stav tvrdý; US – stav uměle stárnutý.

# Slitiny hořčíku – tepelné zpracování

Značně delší doby než u Al, při ohřevu ochrana směsí vzduchu s SO<sub>2</sub> (1%) nebo CO<sub>2</sub> (3-5%)

## ► Žihání

**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

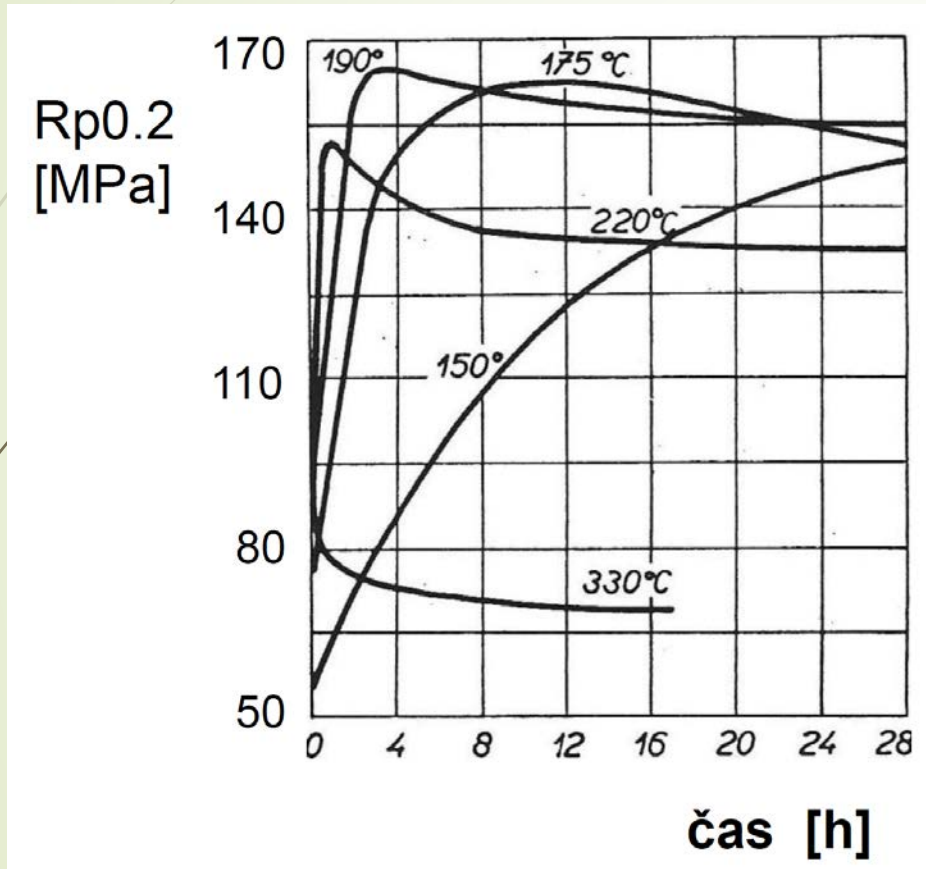
Po rozpouštěcím ohřevu většinou ochlazení na vzduchu

Dlouhodobé umělé stárnutí

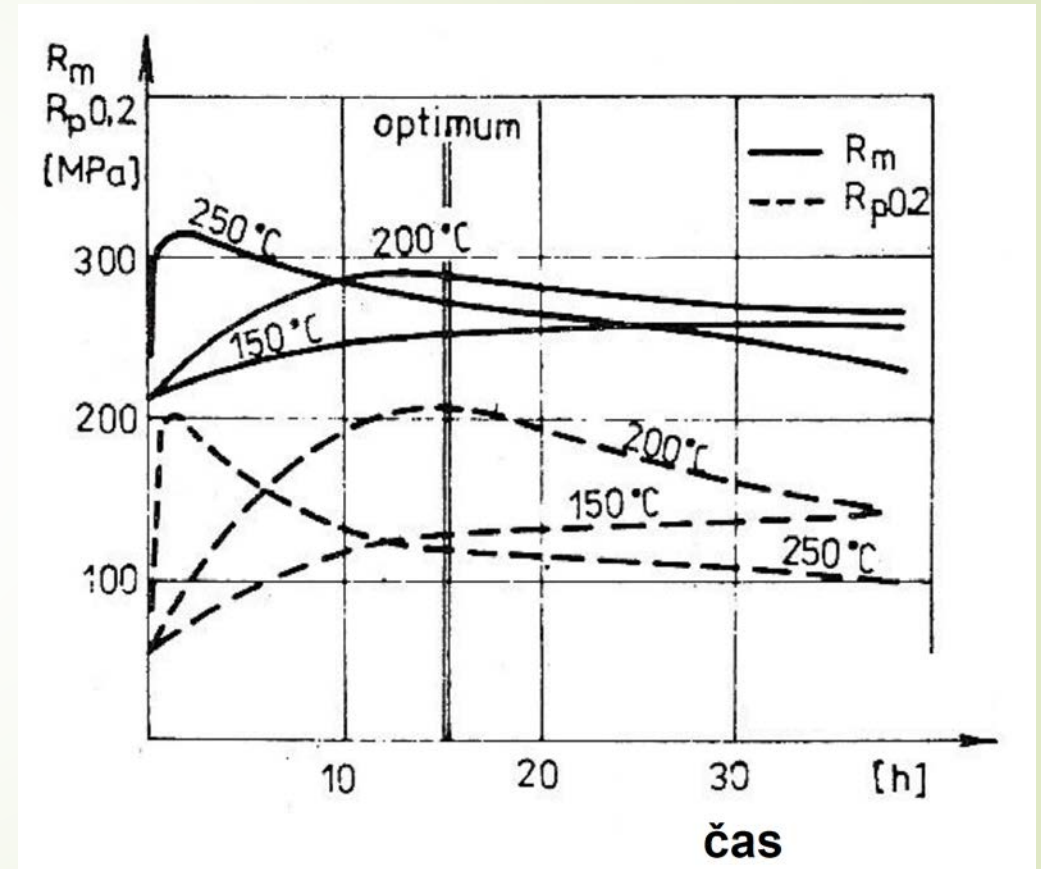
Příklady tepelného zpracování

Slitina	Výrobek	Rozpouštěcí ohřev	Chlazení	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.

# Slitiny hořčíku - stárnutí



Stárnutí slitiny Mg-Al-Zn



Stárnutí slitiny MgAg<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>NdZr při různých teplotách:  
Optimální teplota odpovídá maximální hodnotě meze kluzu  $R_{p0.2}$

# Slitiny hořčíku - koroze

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)

Hořčík v prostředí elektrolytu (vlhkosti) působí v kontaktu s většinou kovů jako anoda a rozpouští se – koroduje => používá se jako ochranná elektroda

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

# Slitiny hořčíku - koroze

Opatření k zabránění koroze konstrukcí z hořčíkových slitin

- Konstruktivně – 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)

