

2. Wytwarzanie stopów Mg-Al-Zn

2.1. Metalurgia magnezu i jego stopów

Magnez należy w układzie okresowym pierwiastków do grupy metali ziem alkalicznych i dlatego nie jest spotykany w naturze w podstawowej formie, lecz tylko pod postacią związków chemicznych. Serpentyń i talk nie odgrywają żadnej roli w rafinacji magnezu, chociaż reprezentują najbardziej powszechnie występujące naturalne związki magnezu.

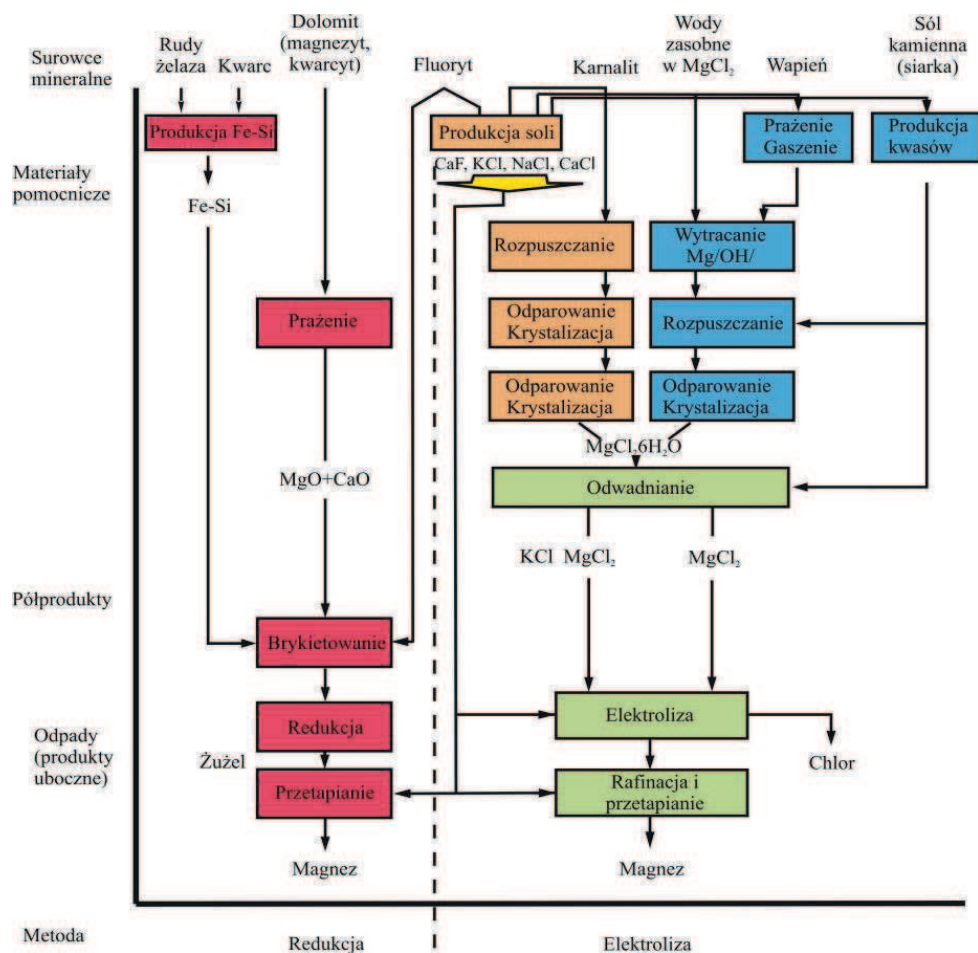
O wiele większe znaczenie w produkcji czystego magnezu odgrywają – magnezyt MgCO_3 , dolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz woda morska [17, 24, 32, 51, 95]:

- **Magnezyt** (MgCO_3) jest to minerał biały, brunatny lub szary. Jego praktycznie wykorzystywane odmiany zwykle zawierają domieszki innych węglanów i krzemionkę. Do produkcji magnezu potrzebne są magnezyty o jak najmniejszym stężeniu domieszek. Około 90% światowego wydobycia magnezytu zużywa się do produkcji produktów ogniotrwałych.
- **Dolomit** ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) jest minerałem pospolitym. Występuje w postaci dużych złóż w różnych krajach. Do produkcji magnezu używa się zazwyczaj dolomitów zawierających nie więcej niż 2,5% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) i do 3% domieszek związków sodu i potasu. Zarówno dolomit jak i magnezyt wypala się przed użyciem ich do produkcji magnezu w celu usunięcia z nich dwutlenku węgla i dokonania przemiany węglanów w tlenki.
- **Karnalit** ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) jest wydobywany ze złóż i zawiera duże stężenie domieszek, przez co wymaga zazwyczaj wzbogacenia.
- **Wody mórz**, jezior słonych oraz niektórych źródeł solankowych umożliwiają uzyskanie biszofitu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Woda morska zawiera około 0,3% MgCl_2 , a w wodach jezior słonych udział MgCl_2 może dochodzić nawet do 10% [13].

Magnez jest metalem o dużej aktywności chemicznej, dlatego też wydzielenie go z jego związków chemicznych nie jest łatwe [20, 30, 35, 96]. Do otrzymywania magnezu metalicznego stosuje się dwie podstawowe metody (rys. 2.1.1):

- elektrolizę stopionego bezwodnego chlorku magnezowego uzyskanego w wyniku przeróbki surowców, lub elektrolizę czystego odwodnionego karnalitu,
- redukcję cieplną wypalonego magnezytu lub dolomitu, przy czym reduktorami są najczęściej krzem lub węgiel, rzadziej aluminium lub karbid CaC_2 . Proces redukcyjny

wymaga zastosowania specjalnych środków zapobiegających ponownemu utlenianiu par magnezu, ponieważ redukcja zachodzi dopiero w temperaturze znacznie wyższej niż temperatura wrzenia magnezu. Osiąga się to przez bardzo szybkie ochłodzenie par magnezu (przy redukcji węglem) lub prowadzenie procesu redukcyjnego w próżni (przy redukcji krzemem), która obniża temperaturę redukcji i nie dopuszcza do utleniania par magnezu przed jego krystalizacją w kondensatorze.



Rysunek 2.1.1. Schemat produkcji magnezu [30]

Magnez jest jednym z najbardziej aktywnych chemicznie pierwiastków o dużym powinowactwie do tlenu i azotu, ulegającym łatwo utlenianiu. Na powierzchni magnezu tworzy się

jednak zwarta powłoka MgO, która chroni go przed dalszym utlenianiem. Powłoka tlenku magnezu jest mało odporna na korozję większości kwasów organicznych i nieorganicznych oraz sole chlorowe, z którymi tworzy rozpuszczalne chlorki magnezu, powodujące odsłonięcie metalu i przenikanie korozji [95, 97-99]. W temperaturze przekraczającej 500°C magnez zapala się samoczynnie, jest to ściśle związane z jego stanem skupienia. Najłatwiej palne są proszki, wiórki lub opilki, natomiast większe kawałki nie palą się, aż do momentu ich częściowego stopienia. Stopy magnezu w temperaturze topnienia pokryte są nietrwałą cienką błonką tlenku magnezu oraz mają znaczne ciśnienia par, które to czynniki w rezultacie powodują ich intensywne utlenienie. Uwalniane podczas utleniania ciepło reakcji powoduje zapłon magnezu, a jego temperatura podczas palenia się dochodzi nawet do 2850°C [30, 96].

W celu zabezpieczenia magnezu przed zapaleniem, podczas topienia i odlewania używa się pyłu siarkowego zwanego kwiatem siarkowym, którym posypuje się powierzchnię magnezu. Proces topienia i odlewania można również zabezpieczyć przy pomocy atmosfer chroniących magnez i jego stopy przed dostępem tlenu z powietrza, tj. sole pokrywające o niskiej temperaturze topnienia i gazowe inhibitory, jak sześćiofluorek siarki, stosowane do ochrony ciekłej kąpieli [13, 32, 84, 100]. Z solami ochronnymi kąpieli magnezowej związane jest również zagrożenie spowodowane możliwością przedostania się soli do odlewu, a co za tym idzie obniżeniem jego własności mechanicznych i korozyjnych.

Ze względu na to, iż magnez i jego stopy nie mogą wytworzyć własnej powłoki ochronnej, do stopów handlowych dodaje się w niewielkim stężeniu beryl (0,0005%-0,0015%), który skutecznie obniża skłonność do utleniania ciekłego stopu [30, 96].

Z uwagi na ochronę środowiska, zmniejszony udział zgarów, szlamu i innych produktów odpadowych – stosowana do niedawna technika topienia z zastosowaniem topników, zostaje coraz częściej zastępowana metodami topienia z zastosowaniem gazów ochronnych. Ten sposób ochrony ciekłego metalu ma szereg zalet [20, 36]:

- łatwiejszą kontrolę dodatków stopowych i zanieczyszczeń, dzięki czemu możliwe są węższe granice tolerancji składu,
- możliwość ograniczenia szkodliwych zanieczyszczeń.

W ostatnich latach przeprowadzono wiele badań z gazowymi inhibitorami, zabezpieczającymi przed utlenianiem i zapaleniem się kąpieli stopów magnezu, jednak tylko niektóre z nich znalazły przemysłowe zastosowanie w odlewniach magnezu, głównie ze względu na bezpieczeństwo ekologiczne i ochronę przed korozją maszyn i urządzeń [20, 30, 101].

Gazem spełniającym te wymagania, głównie ze względu na bezpieczeństwo ekologiczne i ochronę przed korozją maszyn i urządzeń jest sześćciofluorek siarki – SF_6 , który jest bezbarwny, bezwonny, nietrujący i około pięć razy cięższy od powietrza, dzięki czemu tworzy stabilną powłokę ochronną nad lustrem ciekłego metalu. Do ochrony kąpeli metalowej jest on używany głównie w mieszaninach z powietrzem, dwutlenkiem węgla, a także azotem. Najkorzystniejsze stężenie SF_6 w mieszaninie gazowej powinno wynosić 0,3% [45, 96]. Wylimowanie topników dzięki zastosowaniu sześćciofluorku siarki, pozwoliło na produkcję stopów o wysokiej czystości i zdecydowanie wyższej odporności korozyjnej. Przez wprowadzenie do mieszanki gazowej dwutlenku węgla, zawierającej powietrze i SF_6 można uzyskać bardzo dobrą ochronę kąpeli magnezowej do temperatury 760°C, także przy intensywnym mieszaniu. Mieszanina gazów sześćciofluorku siarki w udziale objętości 0,18%-0,22% z azotem skutecznie chroni kąpiel metalową do temperatury 720°C [13, 30, 102]. Dokładne mieszanie i dozowanie gazów jest warunkiem niezbędnym dla zapewnienia w atmosferze ochronnej pieca równomiernego i niskiego stężenia SF_6 . Odpowiednia koncentracja SF_6 daje skuteczne zabezpieczenie kąpeli metalowej przed zapaleniem [17, 32, 35, 39, 101].

2.2. Odlewnictwo stopów magnezu

Stopy odlewnicze magnezu zawsze dominowały nad stopami do obróbki plastycznej, szczególnie w Europie, gdzie tradycyjnie stanowiły 85-90% produktów. Najwcześniej stosowanymi dodatkami stopowymi były Al, Zn, i Mn, a stop Mg-Al-Zn-Mn jest wciąż jednym z najszerzej stosowanych stopów odlewniczych. Innymi często stosowanymi dodatkami są cyrkon, krzem, cer oraz lit (tab. 2.2.1).

Obecnie ponad 50% wszystkich elementów ze stopów magnezu wytwarzanych jest przez odlewanie ciśnieniowe. Wytrzymałość stopów odlewanych ciśnieniowo może przyjmować wysokie wartości, jednakże osiągnięta plastyczność jest relatywnie niska. Pomimo różnych starań, problemem jest także porowatość, która występuje w odlewach po procesie odlewania ciśnieniowego. Utrudnia to właściwe polepszenie własności przez obróbkę cieplną i znacznie zmniejsza spawalność elementów ze stopów magnezu [17, 32, 50, 103]. Pozostałe 5% produktów ze stopów Mg pochodzi z procesów obróbki plastycznej, wykonanej zarówno na zimno jak i na gorąco.

Tablica 2.2.1. Zastosowanie i własności wybranych odlewniczych stopów magnezu [20]

Stop	Zastosowanie
EN-MCMgAl8Zn1	Stopy odporne na obciążenia dynamiczne o dobrej szczelności i obrabialności, stosowane m.in. na korpusy maszyn, obudowy, narzędzia, elementy samolotów i silników
EN-MCMgAl10Zn1	Na średnio obciążone odlewy, aparaty fotograficzne, obudowy silników elektrycznych
EN-MCMgZn5Zr	Stopy o bardzo dobrych własnościach mechanicznych w temperaturze do 150°C. Stosowane w warunkach, gdzie wymagana jest duża wytrzymałość i odporność na zmęczenie, jak np. obręcze do kół samochodów wyścigowych
EN-MCMgZn6Zr	Silnie obciążone odlewy o skomplikowanych kształtach, pracujące w temperaturze do 200°C
EN-MCMgRE3Zr	Stopy o dobrej szczelności i odporności na korozję stosowane na elementy sprężarek, skrzynie biegów
EN-MCMgNd3ZrZn	Odlewy o skomplikowanych kształtach pracujące w podwyższonej temperaturze do 250°C

Odlewy ze stopów magnezu wykonywane są [20, 32, 35, 36, 39, 101] metodami klasycznymi, a mianowicie:

- do form piaskowych,
- do form metalowych (kokil),
- ciśnieniowe,
- pod ciśnieniem na maszynach zimno- i gorącomorowych,

a także nowoczesnymi metodami odlewania:

- metodą prasowania w stanie ciekłym (*squeeze casting*),
- w stanie stało-ciekłym (tikotropowo),
- metodą odlewania niskociśnieniowego.

Wybór poszczególniej metody zależy od wielu czynników, m.in. wymagań i własności otrzymanego odlewu, wymiaru i kształtu elementów, a także leju stopu. Do form piaskowych odlewa się duże i przeważnie bardzo skomplikowane elementy konstrukcyjne. Technologię tę stosuje się także przy produkcji małoseryjnej. Podczas zalewania stopów magnezu do jednorazowych form piaskowych, niezawierających specjalnych inhibitorów ochronnych, magnez może reagować z wodą zawartą w materiale formy i tlenem z powietrza zalegającym w przestrzeniach międzyziarnowych i doprowadzić do jego intensywnego spalania. Z tych względów masa formierska powinna zawierać specjalne dodatki ochronne takie jak: kwaśny fluorek amonowy (NH_4HF_4), borofluorek amonowy (NH_4BF_4), ewentualnie

mieszaniny składające się z kwasu borowego (HBO_3), technicznego mocznika ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) i siarczanu glinowego (Al_2SO_4) [20, 35, 36, 101, 103].

Odlewanie stopów magnezu do form stałych (kokilowych) przy prostych elementach powinno odbywać się przez wlewy górne, do bardziej złożonych przez wlewy dolne, natomiast do cienkościennych przy pomocy wlewów szczelinowych. Stopy magnezu z powodu dużego skurczu objętościowego (do 9%) wymagają dużych nadlewów, a ich skłonność do utleniania i łatwość zapłonu wymaga opylania wnętrza formy sproszkowaną siarką, bądź jej przedmuchiwania gazem ochronnym przed procesem zalewania [13, 20, 33].

W 1997 roku ze wszystkich metod odlewania aż 81% odlewanych elementów ze stopów magnezu otrzymywano metodą odlewania ciśnieniowego. W wyniku rozwoju nowych metod odlewniczych nastąpił znaczny spadek wykorzystania procesu ciśnieniowego, do 67% przed 2002 r. [24, 25, 65, 87, 104]. Odlewy ze stopów magnezu wykonane metodą odlewania ciśnieniowego odznaczają się dużą dokładnością, dobrą jakością powierzchni, a także możliwością uzyskania cienkiej ścianki odlewu.

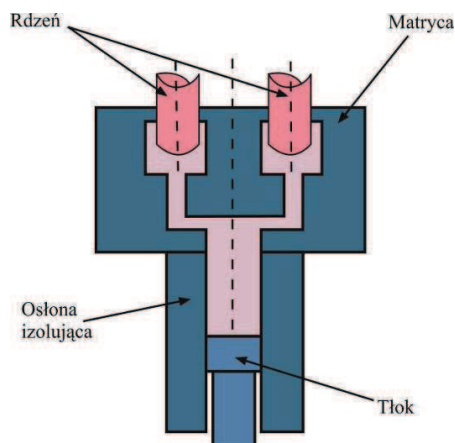
Obecnie dominującą technologią jest odlewanie wysokociśnieniowe na maszynach z zimną i gorącą komorą prasowania. Rozwój maszyn ciśnieniowych o dużych siłach zwierania i nowoczesnych systemach prasowania – trójfazowych i sterowanych w czasie rzeczywistym umożliwia wykonywanie wielkogabarytowych odlewów o skomplikowanych kształtach i cienkich ściankach. W maszynach z gorącą komorą metal jest wtryskiwany bezpośrednio do formy z komory zanurzonej w tyglu pieca, który jest częścią maszyny ciśnieniowej. Ciśnienie wtrysku wynosi 16-20 MPa. Technologią odlewania ciśnieniowego stopów magnezu można uzyskać odlewy o grubości ścianki od 0,6 mm [20, 36, 101]. Coraz częściej odlewanie na maszynach zimnokomorowych odbywa się w próżni z zastosowaniem czystego argonu, jako atmosfery ochronnej w hermetycznym piecu oraz w komorze prasowania. Metoda ta zapewnia następujące korzyści [36]:

- optymalną ochronę ciekłego metalu podczas procesu topienia i odlewania,
- minimalny udział wytwarzanego żużla,
- jednorodny rozkład temperatury, osiągany przez kontrolowany proces dodawania stopu do ciekłego metalu.

Dozowanie niskociśnieniowe metalu, przez dno komory prasowania, zapewnia wypełnienie laminarne dochodzące do 100%. W połączeniu z atmosferą ochronną (dzięki zastosowaniu argonu) w komorze prasowania mogą być osiągnięte następujące korzyści ze stosowania metody odlewania stopów magnezu pod ciśnieniem [36]:

- uniknięcie reakcji ciekłego metalu z powietrzem w komorze prasowania,
- uniknięcie zagazowania ciekłego metalu,
- szybkie zapełnienie wnęki, ponieważ pierwsza faza pracy tłoka nie jest konieczna,
- mała porowatość,
- wysokie własności mechaniczne oraz możliwość spawania odlewów.

Standardowe technologie ulegają ciągłej ewolucji, co w znaczny sposób wpływa na polepszenie i jednorodność struktury odlewu oraz na niezawodność procesu. W ostatnim czasie coraz większe znaczenie zdobywa metoda prasowania w stanie ciekłym (ang.: *squeeze casting*), dzięki której uzyskuje się znaczny wzrost (do 40%) własności mechanicznych. W odlewaniu metodą prasowania w stanie ciekłym, forma napełniana jest metalem pod wysokim ciśnieniem (tak jak przy kokilowym odlewaniu grawitacyjnym), ale z powolnym natężeniem przepływu. Kanał zasilający jest zamocowany do formy i zapewnia jej pełne wypełnienie [17, 27, 96, 105-108]. Metoda ta nie wymaga dokładnego dozowania ciekłego metalu do formy. Metoda *squeeze casting* jest odpowiednia dla skomplikowanych i cienkich przekrojów (rys. 2.2.1).



Rysunek 2.2.1. Schemat procesu *squeeze casting* [107]

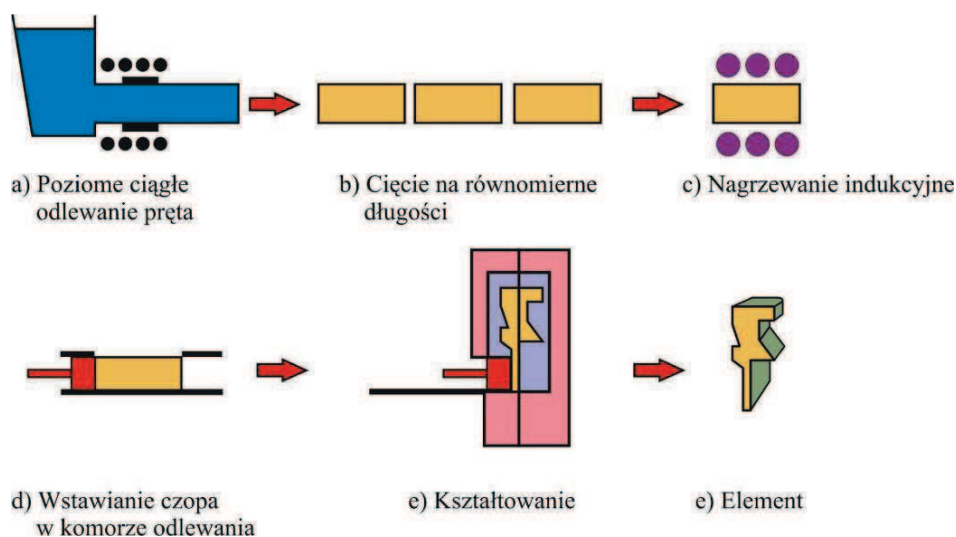
Proces Thixocasting zwany w literaturze anglojęzycznej SSM (ang.: *Semi Solid Metal*) oznacza odlewanie w stanie częściowej krystalizacji z wykorzystaniem tiksotropowych własności metalu. Proces ten wykorzystuje technologię odlewania wysokociśnieniowego stopów magnezu poddanych specjalnemu wstępnemu przygotowaniu przed wprowadzeniem do komory prasowania. Własności tiksotropowe materiału umożliwiają laminarne zapełnianie

wnęki formy ciśnieniowej, co eliminuje porowatość gazową odlewów oraz wtrącenia niemetaliczne. Tym co odróżnia elementy wykonane według technologii SSM od odlewów ciśnieniowych, oprócz dobrych własności mechanicznych (wytrzymałość, wydłużenie), jest szczelność oraz możliwość obróbki cieplnej i spawania. Technologia ta pozwala na zastępowanie drogich produktów uzyskiwanych przez obróbkę plastyczną – produktami wykonywanymi w konwencjonalnych maszynach ciśnieniowych o nieco zmienionych parametrach prasowania [27, 96, 105, 106, 109, 110].

W przypadku stopów magnezu zastosowanie technologii SSM pozwala na praktycznie całkowite ominięcie trudności związanych z wysokim powinowactwem tego metalu do tlenu, przejawiającym się jego utlenianiem i ryzykiem zapalenia się w powietrzu. Wykonane elementy mają mniej wtrąceń tlenkowych w porównaniu z klasycznym odlewaniem ciśnieniowym, co wynika z braku okluzji powietrza przez ciekły metal w komorze prasowania, a także wyeliminowaniu burzliwego przepływu metalu w formie. Niezależnie od tego warunki i bezpieczeństwo pracy ulegają znacznej poprawie [106-110]. Do odlewania w stanie częściowej krystalizacji najczęściej stosuje się maszyny ciśnieniowe zimnokomorowe poziome i pionowe, przy czym wymagana siła zwierania maszyn powinna być od 50 do 100% większa niż podczas odlewania tradycyjnego, co wynika z konieczności zapewnienia większego ciśnienia prasowania przy wtlaczaniu do wnętrza i prasowaniu stopów będących w stanie częściowej krystalizacji, które mają znacznie większą lepkość oraz opory przemieszczania we wnęce formy ciśnieniowej [17, 36, 96, 107, 109]. Aktualnie istnieją trzy odmiany sposobu wykonywania elementów ze stopów magnezu, będących w stanie częściowej krystalizacji to jest: tiksoprasowanie lub tiksiformowanie (ang.: *thixoforming*), reodlewanie (ang.: *rheocasting*) oraz tiksoodlewanie (ang.: *thixomoulding*).

Tiksoprasowanie to najbardziej rozpowszechniony proces wykonywania elementów w stanie częściowej krystalizacji, wynaleziony w latach 90-tych ubiegłego wieku, w którym konieczne jest zastosowanie specjalnie przygotowanego materiału o strukturze globularnej. Porcje stopu wyjściowego, który po zakrzepnięciu w tradycyjnym układzie miałby strukturę dendrytyczną, są wprowadzane do krystalizatora, w którym podczas chłodzenia metal jest intensywnie mieszany w wytworzonym polu elektromagnetycznym. Siły działające na krzepnący stop, analogiczne do sił działających na wirnik typowego silnika elektrycznego prądu zmiennego, powodują cyrkulację metalu do momentu utraty jego płynności. Połączenie chłodzenia oraz wirowania metalu prowadzi do uzyskania struktury globularnej [107, 110-112]. Po zakrzepnięciu

metalowi najczęściej w postaci walcowego wlewk jest on cięty na równomierne długości i następnie wprowadzany pod ciśnieniem do komory odlewania. W trakcie nagrzewania indukcyjnego element podgrzewany jest do temperatury pomiędzy solidusem i likwidusem, aż do momentu otrzymania „gąbczastych” kawałków, a następnie formowany (rys. 2.2.2). W efekcie tego procesu, otrzymana struktura jest bardziej jednorodna niż przy odlewaniu tradycyjnym, ze względu na mniejszy stopień porowatości [13, 24, 106, 110, 111].



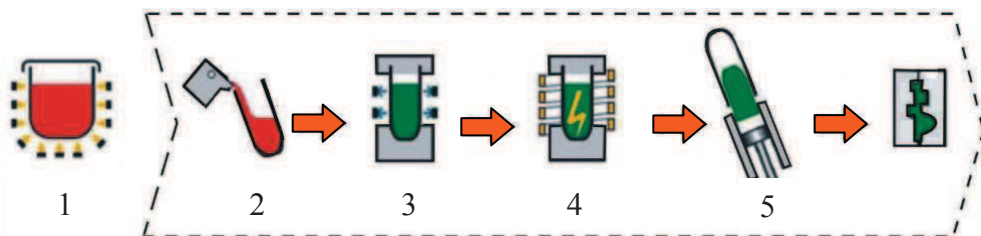
Rysunek 2.2.2. Zasada tiksoformowania [110]

Podstawową wadą procesu są duże koszty związane ze skomplikowanym sposobem przygotowania metalu przed procesem ciśnieniowego kształtowania, a także niemożliwość zagospodarowania złomu własnego w celu dalszego przetopienia. Krążki nadmiarowe i elementy układu wlewowego nie mogą być ponownie przetopione w odlewni w ramach recyklingu metalu, lecz są wysyłane do przerobu przez wyspecjalizowane firmy, co znacznie podraża odzysk metalu [107].

Ciekły metal o temperaturze nieco tylko powyżej temperatury likwidus jest łagodnie przelewany z pieca do pojemnika, w którym jest przetrzymywany. Po zalaniu metalu do pojemnika jest on intensywnie oziębiany strumieniem powietrza o kontrolowanym natężeniu przepływu, co powoduje powstanie w metalu wielu zarodków krystalizacji, stanowiących podstawę struktury globularnej. Pojemnik, w którym uzyskuje się stan stopu o własnościach

reologicznych, przy udziale fazy stałej 50%, jest izolowany cieplnie od góry i od spodu za pomocą izolacji ceramicznej w celu zapobiegnięcia przechłodzenia porcji metalu. Wymaganą temperaturę metalu uzyskuje się przez jego podgrzewanie indukcyjne prądami wysokiej częstotliwości [110]. Po osiągnięciu przez metal wymaganej temperatury jest on wprowadzany do komory prasowania maszyny ciśnieniowej lub prasy do wyciskania. Kolejną operacją technologiczną jest dosunięcie komory prasowania do zespołu formy i wtłoczenie metalu do jej wnętrza. Zaletą procesu jest możliwość ponownego przetopu w odlewni (recykling) krążka nadmiarowego (tzw. piętki) oraz elementów układu wlewowego, co obniża koszty materiałowe o około 30% [17, 71, 107, 110, 113].

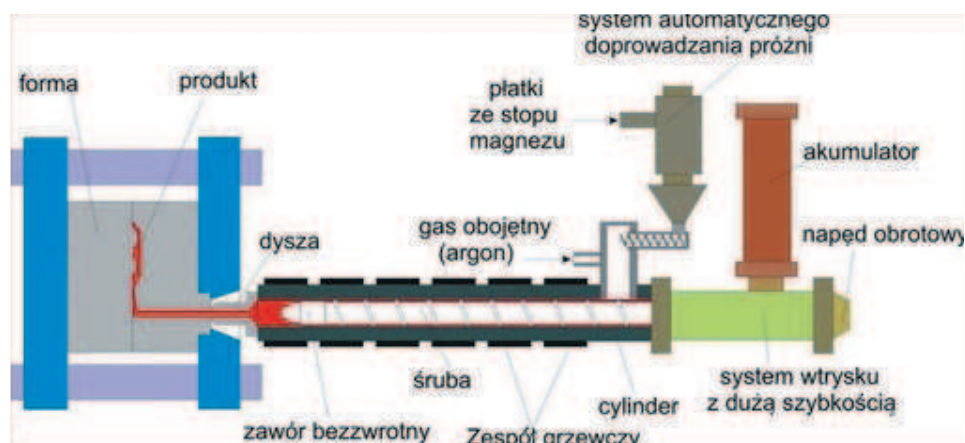
Reoodlewanie to proces wynaleziony i wdrożony przez japońską firmę UBE Technologies. Najbardziej znana jest jego odmiana opracowana w roku 1996 pod firmową nazwą New Rheocasting (rys. 2.2.3) [106, 107, 110-112].



Rysunek 2.2.3. Schemat procesu reoodlewania; 1 – piec grzewczy, 2 – zalewanie, 3 – chłodzenie, 4 – układ grzewczy, 5 – przelewanie do prasy, 6 – odlewanie [110]

Tiksoodlewanie zostało wprowadzone do przemysłu w połowie lat 90-tych przez amerykańską firmę Thixomat i od tego czasu podlega stałemu rozwojowi. Przebieg procesu polega na wykorzystaniu wtryskarki do materiałów polimerowych, mającej śrubowy system prasowania tworzywa (rys. 2.2.4). Jako materiał wyjściowy są stosowane płatki ze stopu magnezu. Są one przesuwane przez zwoje śruby wraz z ich prasowaniem do części grzewczej komory prasowania. W tej strefie urządzenia metal jest nagrzewany za pomocą pierścienia grzejnego otaczającego komorę. Jednoczesne nagrzewanie i przemieszczanie metalu pozwala na równomierne jego nagrzewanie w całej objętości. W wyniku nagrzania do odpowiedniej temperatury, zazwyczaj mieszczącej się w zakresie 560-620°C, materiał uzyskuje stan stało-ciekły, w którym pierwotna struktura dendrytyczna ulega przetworzeniu, pod wpływem silnych nacisków

ściągających wywoływanych przez śrubę, na strukturę globularną. Gdy komora grzewcza urządzenia zostanie napełniona metalem o własnościach tiksotropowych napęd obrotu ślimaka zostaje zatrzymany. Dalszy przebieg procesu jest realizowany przez szybkie przesunięcie liniowe do przodu (w czasie od 10 do 100 milisekund), całego zespołu ślimaka. Powoduje to, że metal w stanie stało-ciekłym jest szybko i bezpośrednio wtłoczony do odpowiednio wykonanej formy. Zespół wtryskowy jest napędzany siłownikiem zasilanym z akumulatora ciśnienia w celu zapewnienia dużej szybkości zapewniania formy. Przepływ metalu w stronę przeciwną jest niemożliwy dzięki zastosowaniu na końcówce śruby tłoka prasująco-uszczelniającego [27, 107, 110-112].



Rysunek 2.2.4. Schemat procesu tiksoodlewania [110]

W stanie stało-ciekłym opory przepływu związane z lepkością metalu są mniejsze przy większych szybkościach odkształcania, jednak ogólna wartość współczynnika lepkości dynamicznej jest znacznie większa od lepkości tworzyw termoplastycznych. Przewodność cieplna typowych stopów magnezu mieści się w zakresie 51-84 W/(m·K) [111]. Czas krzepnięcia stopów magnezu w stanie stało-ciekłym i tym samym wymagane natężenie objętościowe zapewniania formy zależy od [110]:

- grubości ścianki odlewu,
- długości drogi metalu w kanałach układu wlewowego,
- temperatury metalu i formy.

Zalecana temperatura form ciśnieniowych wynosi 150-320°C. W porównaniu do form dla klasycznego odlewania ciśnieniowego zwiększeniu podlegają przede wszystkim przekroje kanału wlewowego oraz wlewów doprowadzających. Praktycznie są wyeliminowane wlewy szczelinowe i mocno ograniczone jest stosowanie kanałów o zmieniającym się znacznie kierunku przepływu metalu [106, 107, 110-112].

Przebieg procesów tworzenia mieszaniny stało-ciekłej, przemieszczanie metalu w tulei, elementach układu wlewowego oraz w formie odbywa się w atmosferze ochronnej argonu skutecznie zapobiegającej utlenianiu się magnezu. Największą zaletą procesu jest wyeliminowanie topienia magnezu i uniknięcie związanych z tym problemów. Wadą procesu jest konieczność przygotowywania płatków lub granulek magnezu zwiększająca koszty tej technologii. Tiksoodlewanie pozwala na zastępowanie produktów z materiałów polimerowych i jest stosowane w przemyśle elektronicznym i komputerowym (telefony komórkowe, obudowy laptopów, kamer cyfrowych itp.) [27, 96, 106, 107, 110].

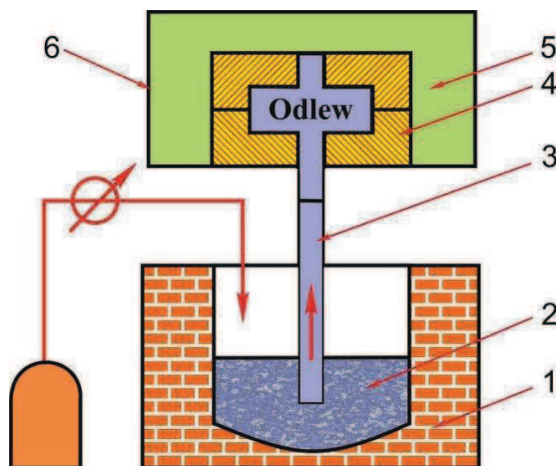
Specyficzne korzyści procesu odlewania tikсотropowego to [20, 101, 110]:

- możliwość zastosowania do różnych stopów magnezu,
- możliwość zaadaptowania klasycznej maszyny z zimną komorą prasowania,
- możliwość zmiany udziału frakcji stałej w szerokich granicach,
- brak ubytków podczas przenoszenia z induktora do komory maszyny ciśnieniowej,
- bezpieczne warunki pracy,
- duża elastyczność.

Odlewanie niskociśnieniowe polega na zapełnianiu formy metalowej (kokili) metalem pobieranym z tygla pieca podgrzewczego, wewnątrz którego panuje niewielkie nadciśnienie gazu w granicach 0,1-0,17 MPa (rys. 2.2.5) [17, 102, 106, 110]. Wskutek parcia wywieranego przez powietrze lub gaz obojętny (zwykle azot N₂, argon Ar, SO₂ – dla stopów magnezu, czasem CO₂ lub mieszanina innych gazów) na powierzchnię ciekłego stopu, następuje jego płynięcie do kokili znajdującej się nad piecem podgrzewczym. Doprowadzony do kokili metal krzepnie w warunkach zwiększonego ciśnienia, co umożliwia zasilanie odlewu w czasie jego krystalizacji i kompensuje skurcz objętościowy stopu [27, 35, 39]. Metodą odlewania pod niskim ciśnieniem można wytwarzać odlewy ze stopów magnezu (konieczna atmosfera ochronna), a także aluminium i stopów żelaza.

Można wyodrębnić dwa główne kierunki zastosowania procesu odlewania pod niskim ciśnieniem [35, 36, 103]:

- do wykonywania odlewów wymagających stosowania dużych nadlewów w przypadku grawitacyjnego odlewania w kokilach,
- do wykonywania odlewów cienkościennych o skomplikowanych kształtach.



Rysunek 2.2.5. Schemat stanowiska do niskociśnieniowego odlewania stopów Mg w formach piaskowych: 1 – piec podgrzewczy, 2 – tygiel z metalem, 3 – rura zalewowa, 4 – wnęka formy, 5 – forma piaskowa, 6 – obudowa stalowa formy (tzw. dzwon) [102]

Odlewanie pod niskim ciśnieniem umożliwia znaczne zmniejszenie wielkości nadlewów, a często zupełnie je eliminuje, przez co wzrasta uzysk metalu. Zwiększenie uzysku metalu osiąga się dzięki temu, że po zakrzepnięciu odlewu i obniżeniu ciśnienia w tyglu do wartości ciśnienia atmosferycznego, następuje grawitacyjne spłynięcie do tygla niezakrzepniętej części metalu.

Perspektywy rozwojowe, są związane z możliwością stosowania tradycyjnych form oraz rdzeni piaskowych do odwzorowywania kształtów odlewów, co zwiększa zakres wykonywania odlewów o złożonych kształtach. Prowadzone są również próby zastosowania odlewania niskociśnieniowego do procesu modeli zgazowywanych, w celu zwiększenia szybkości wypełniania wnęki formy, aby nie nastąpiło uszkodzenie powłoki ceramicznej po rozpadzie modelu [27, 32, 110]. Odlewanie niskociśnieniowe umożliwia wytwarzanie cienkościennych odlewów spełniających wymagania wysokiej jakości, przeznaczonych dla przemysłu lotniczego i innych podobnych zastosowań, a także pozwala na uzyskanie korzystnych efektów ekonomicznych już przy produkcji mało- i średnioseryjnej odlewów.

Odlewanie tą metodą w porównaniu z klasycznym grawitacyjnym zapełnianiem formy metalem stwarza bardzo dobre warunki do kontrolowanego przebiegu zapełniania formy i krzepnięcia odlewu.

Połączenie odlewania niskociśnieniowego z zastosowaniem atmosfery ochronnej w piecu podgrzewczym oraz we wnęce formy daje możliwości zastosowania na szeroką skalę tej technologii do wytwarzania odlewów ze stopów magnezu, a zwłaszcza tych ich gatunków, które w formie odlewanej wykazują co najmniej jedną z wymienionych własności [27, 35, 39]:

- cienkościenną budowę i skomplikowane kształty geometryczne,
- zwiększona wytrzymałość w podwyższonej temperaturze,
- zwiększone wymagania jakościowe.

Odlewanie pod niskim ciśnieniem w połączeniu z technologią form piaskowych stwarza nowe, korzystne warunki pobierania czystego metalu spod jego powierzchni w kadzi, bezpośredniego dozowania do formy bez konieczności przelewania, automatycznej kontroli wartości ciśnienia nad metalem w celu sterowania szybkością zapełniania formy i stosowania atmosfery gazu ochronnego, co eliminuje ryzyko samozapalenia się magnezu.

Od kilku lat obserwuje się wzmożone zainteresowanie metodą szybkiego krzepnięcia stopów, zwaną RSP (ang.: *Rapid Solidification Processing*), ponieważ stosowanie dużych szybkości chłodzenia (10^5 - 10^6 °C/s), nie tylko może prowadzić do uzyskania drobnej, jednorodnej struktury, ale również może rozszerzyć zakres rozpuszczalności w stanie stałym i zapoczątkować powstanie nowych faz. Stosowanie RSP polepsza własności mechaniczne, szczególnie w wysokiej temperaturze [10, 12, 17, 33, 35, 86, 114]. Metoda ta pozwala na uzyskanie lepszej odporności korozyjnej, od stopów otrzymanych tradycyjnymi metodami, ponieważ więcej homogenicznych struktur ma tendencję do segregacji pierwiastków i występujących faz, które zazwyczaj działają jako ośrodki katodowe oraz dlatego, że rozszerzony zakres rozpuszczalności w stanie stałym różnych pierwiastków może przesunąć potencjał elektrodowy metali lekkich do większych wartości [86, 114]. Niektóre stopy Mg są produkowane metodą RSP w formie taśm. Produkty takie są następnie przeważnie mielone na proszek, zamykane w pojemnikach i wyciskane w celu wytworzenia prętów. Metodą tą produkowane są stopy Mg-Al z dodatkami Zn, „mismetalu”, Si, Sr i Sn [4, 12, 13, 35].

Struktura materiałów masowych wytworzonych metodą RSP składa się z drobnych ziarn o wielkości od 0,3 do 5 μm i faz dyspersyjnych takich jak $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Al_2Ca , Mg_3Nd i Mg_{12}Ce . Wytrzymałość na rozciąganie może przekroczyć wtedy 500 MPa, co jest znacznie więcej

w porównaniu do konwencjonalnych odlewniczych stopów Mg, dla których wytrzymałość na rozciąganie mieści się w granicach od 250 do 300 MPa. Niektóre stopy wytworzone metodą RSP wykazują zwiększoną wytrzymałość na pełzanie w podwyższonej temperaturze, jednakże część tych stopów ulega odkształceniu, przypuszczalnie spowodowaną poślizgiem po granicach ziarn. Z tego względu, stopy te wytworzone metodą RSP ulegają odkształceniu nadplastycznemu w niskiej temperaturze około 150°C [4, 12, 35].

Kompozyty na osnowie metalowej – MMCs (ang.: *metal-matrix composites*) składają się z osnowy ze stopów Mg, a wzmocnione są cząstkami stałymi: SiC, Al₂O₃ i grafitem. Umożliwiają one osiągnięcie własności niedostępnych dla stopów konwencjonalnych [13, 33]. Najczęstszy sposób wytwarzania kompozytów o osnowie metalowej polega na wymieszaniu cząstek w materiale roztopionym, poprzedzającym odlewanie kokilowe albo ciśnieniowe. Zwilżanie cząstek przez roztopiony metal jest ułatwione przez duże powinowactwo Mg do tlenu i azotu, które mogą znajdować się na powierzchni cząstek. Pod tym względem, stosowanie osnowy ze stopów Mg jest korzystniejsze niż przy zastosowaniu osnowy aluminiowej. Dobra zwilżalność cząstek SiC jest efektem reakcji z Mg i utworzenia warstwy ze związków Mg₂Si [13, 17, 24, 25, 70, 87, 104].

Produkty uzyskane przez prasowanie w stanie ciekłym, mające dobre własności mechaniczne, często są wytwarzane ze stopu EN-MCMgAl9Zn1 wzmocnianego różnymi włóknami, np. przez SiC, szkło i cząstki Al₂O₃. Na przykład, proces pełzania w 180°C ciśnieniowego odlewu EN-MCMgAl9Zn1 z 16% udziałem objętościowym Al₂O₃ przebiega o wiele dłużej niż dla stopów niewzmocnionych, a granica wytrzymałości zmęczeniowej w tej temperaturze jest dwa razy większa od granicy wytrzymałości zmęczeniowej stopów konwencjonalnych. Moduł sprężystości wzdłużnej w temperaturze pokojowej wzrasta liniowo wraz ze wzrostem udziału objętościowego włókien (do około 30 %), uzyskując dwukrotnie większy moduł Younga w temperaturze pokojowej od niewzmocnionego stopu EN-MCMgAl9Zn1. Plastyczność i odporność na kruche pękanie takiego kompozytu są bardzo niskie. Poprawę własności mechanicznych można także uzyskać w stopach Mg do obróbki plastycznej zawierających wzmocniające cząstki stałe. Na przykład, moduł sprężystości wzdłużnej wyciskanego stopu EN-MCMgAl3Zn1 może być zwiększony ponad dwa razy dzięki 20% udziałowi objętościowemu wiskerów SiC, ale wartość wydłużenia jest w tym przypadku zmniejszona z 15 do 1% [24, 25, 87, 104].

Prowadzone były również badania nad osnową ultralekkich stopów Mg-Li zawierających włókna SiC, Al₂O₃ i grafit, które wykazały w rezultacie, że występuje znacząca degradacja włókien podczas nagrzewania i wytwarzania, spowodowana oddziaływaniem między Li a wiskerami SiC [13, 33].

Głównym celem wytwarzania kompozytów na osnowie Mg jest zwiększenie modułu sprężystości, ale także odporności na zużycie ścierne i wytrzymałości na pękanie. Zastosowanie włókien i cząstek stałych może także zmienić rozszerzalność cieplną materiału. Problemem jest jednak duża reaktywność magnezu, co może prowadzić do uszkodzenia fazy powodującej wzmocnienie, dlatego należy zwrócić szczególną uwagę na dobór nie tylko osnowy stopu, ale również metody wytwarzania [70, 87].