

**WYBRANE ZAGADNIENIA TECHNOLOGII PRZYGOTOWANIA
CIEKŁEGO STOPU MAGNEZU AZ91****SELECTED PROBLEMS OF A TECHNOLOGY OF THE AZ91
MAGNESIUM ALLOY MELT TREATMENT**

Piotr Dudek, Aleksander Fajkiel, Tomasz Reguła, Krzysztof Saja

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Streszczenie

Ze względu na prognozowany i widoczny już wzrost zapotrzebowania na odlewy ze stopów magnezu, w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie prowadzony jest szereg prac dotyczących opracowania nowych stopów i technologii ich odlewania, czego przykładem mogą być stopy ultralekkie, (np. stopy magnez – lit). Wprowadzenie specyficznych dodatków stopowych wymaga oryginalnych metod topienia i odlewania tych stopów. Stąd badania nad nowymi rodzajami zabezpieczenia ciekłych stopów magnezu i ich uszlachetniania. W artykule zawarto wyniki prac prowadzonych w Zakładzie Stopów Metali Nieżelaznych Instytutu Odlewnictwa w Krakowie nad opracowaniem kompleksowej technologii przygotowania ciekłego metalu, odlewania do form piaskowych i metalowych oraz obróbki cieplnej stopów magnezu i ich kompozytów. Praca ta ma charakter wieloetapowy, a zrealizowany pierwszy etap dotyczył technologii przygotowania ciekłego stopu magnezu i jego rafinacji. Ze względu na fakt, że stop magnezu AZ91 jest najszerzej stosowanym stopem magnezu zarówno w przypadku odlewania pod wysokim ciśnieniem, jak i do form piaskowych i kokil, kompleksowe badania objęły tylko ten stop. W pierwszym etapie badań opracowano technologię topienia i ochrony ciekłego metalu przed zapaleniem się oraz przeprowadzono badania wpływu nowych składów mieszanek gazowych na efekt rafinacji przy odlewaniu do form piaskowych i w kokilach. Efekt ten określono na podstawie badań gęstości oraz makro- i mikrostruktury.

Słowa kluczowe: stopy magnezu, technologia topienia stopów magnezu, rafinacja stopów magnezu

Abstract

As expected, the increasing demand for magnesium alloy castings has already become a fact. Considering this situation, a rich program of the studies on this particular subject has been initiated and put into operation at the Foundry Research Institute. The studies mainly include the development of new alloys along with the technologies of their casting. A good example are here the ultralight alloys (e.g. magnesium-lithium alloys). The addition of special alloying elements requires the development of new and original melting and casting technologies. Various investigations are also carried out on the new melt protecting and refining techniques. The present article comprises the results of the studies carried out recently by the Department of Non-Ferrous Metals operating in the Foundry Research Institute in Cracow. The aim of the studies was to develop for magnesium alloys and respective composite materials a complex technology of

molten metal treatment and casting into the sand and metal moulds, followed by heat treatment. The program of the studies has been divided into several stages; the first stage was related with the technology of molten magnesium alloys treatment and refining. Complex studies covered only one alloy, i.e. AZ91, since in the family of magnesium alloys this one is the most popular and most widely used; it can be cast equally well into sand moulds and metal moulds by both pressure and gravity process. At the first stage of the investigations, the technology of melting and melt protection from the self-ignition was developed. The effect of the gas mixture of a new composition on the refining process during casting into sand and metal moulds was examined. The effectiveness was determined from the macro- and microstructure density.

Keywords: magnesium alloys, technology of magnesium alloy melting, refining of magnesium alloys

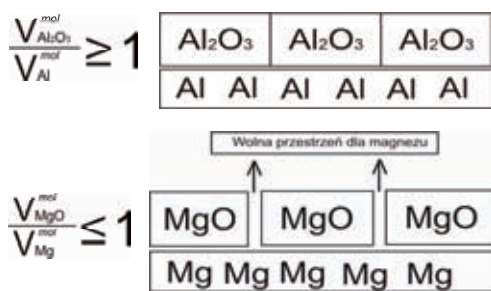
Wstęp

Odlewy ze stopów magnezu, oprócz przemysłu motoryzacyjnego, coraz częściej spotykamy w przedmiotach codziennego użytku jak np. w telefonach komórkowych, laptopach, w osłonach wiertarek, pił ręcznych, kos spalinowych, panelach telewizorów kineskopowych, LCD i plazmowych, itp.

W roku 2007 światowa produkcja odlewów ze stopów magnezu wynosiła 278 496 t, z czego największymi producentami odlewów z tych stopów są kraje wysoko uprzemysłowane jak: USA - 110 000 t, Rosja - 80 000 t, Niemcy - 31 659 t, Włochy - 12 500 t [1].

Topienia i odlewanie stopów magnezu należy w porównaniu do stopów aluminium czy cynku do procesów dość skomplikowanych, między innymi ze względu na to, iż temperatura odlewania stopów magnezu jest znacznie wyższa od punktu jego zapłonu, a warstewka powstałego na powierzchni ciekłego stopu tlenku, nie tworzy szczelnej bariery przed dalszym utlenianiem, jak to mamy miejsce w przypadku stopów aluminium. Spowodowane jest to faktem, że objętość molowa tlenku magnezu jest mniejsza niż objętość molowa równoważnej ilości magnezu (współczynnik Pilling-Bedworth wynosi 0,81) i utworzona warstewka tlenku nie jest szczelna [2, 3]. Natomiast aluminium i jego stopy posiadają współczynnik Pilling-Bedworth >1 co oznacza, że utworzona warstewka tlenku jest szczelna (rys. 1). Występowanie tego zjawiska wymusza konieczność zastosowania przy topieniu warstwy ochronnej. Warstwa ta uzyskiwana jest różnymi metodami: istnieje możliwość wykorzystania gazów ochronnych lub specjalnych topników ochronnych; metodą, obecnie już nie stosowaną, było wykorzystywanie sproszkowanej siarki.

Podstawowym zadaniem stosowania topników jest wytworzenie na powierzchni ciekłego metalu pokrycia ochronnego, izolującego stop od kontaktu z powietrzem, oraz usunięcie z niego tlenków, azotków i innych szkodliwych związków wytworzonych w procesie topienia.



Al – współczynnik Pilling-Bedworth >1; szczelna warstwa ochronna tlenku
Mg – współczynnik Pilling-Bedworth >1; nieszczelna warstwa ochronna tlenku

Al – Pilling-Bedworth coefficient >1; tight protective oxide film
Mg – Pilling-Bedworth coefficient >1; untight protective oxide film

Rys. 1. Tworzenie się warstewek ochronnych na powierzchni [2]
Fig. 1. The formation of protective oxide film on the surface [2]

Topniki stanowią najczęściej mieszaniny - o zmiennych proporcjach - różnorodnych soli, głównie na bazie fluorków i chlorków metali alkalicznych tj. BaCl_2 , CaCl_2 , CaF_2 , KCl , NaCl , MgCl_2 , a także karnalit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Często topniki rafinująco-pokrywające dla stopów magnezu zawierają ponadto tlenek magnezu (MgO), zabezpieczający przed nadmiernym utlenianiem stopu.

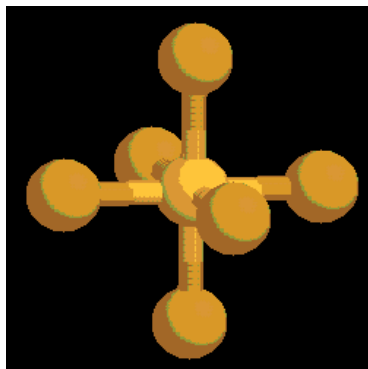
Alternatywą stosowania topników, ze względu na ich liczne wady i utrudnienia, jest stosowanie podczas wytopów magnezu gazowej atmosfery ochronnej. Pierwsze prace nad wyselekcjonowaniem gazów do stopów magnezu prowadzone były już w latach 20. ubiegłego wieku [2]. Natomiast w patencie z roku 1934 [4] odnajdujemy opisy gazów ochronnych do stopów magnezu takich, jak: SF_6 , BF_3 i SO_2 . W latach 70. XX w., opracowano podstawy przemysłowego zastosowania związków fluoru dla ochrony kąpeli metalowej magnezu [2].

W celu minimalizacji kosztów atmosfery ochronnej najczęściej stosuje się mieszanki gazowe dwu lub więcej składnikowe. Mieszanki takich gazów w odpowiednich proporcjach można zamawiać bądź to u dostawcy gazów lub jak to ma miejsce m.in. w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie, wykonywać we własnym zakresie zamawiając jedynie od dostawców sprężone gazy wchodzące w skład mieszanki. Najczęściej stosownymi gazami przy topieniu stopów magnezu są: suche powietrze, argon, hel, azot, dwutlenek węgla, sześćfluorek siarki (SF_6), dwutlenek siarki (SO_2), BF_3 , oraz prowadzone są próby nad nowym gazem HFC-134a.

Gazami najpowszechniej obecnie stosowanymi jest SF_6 oraz SO_2 . W Instytucie Odlewnictwa jako gazu ochronnego przy topieniu stopów magnezu używa się SF_6 w mieszaninie z argonem.

SF_6 - sześćfluorek siarki - jest to gaz syntetyczny, który powstaje w wyniku oddziaływania gazowym fluorem na siarkę, jest bezbarwny i nieposiadający zapachu oraz smaku, o bardzo dobrych parametrach dielektrycznych. Przewodność cieplna tego gazu wynosi $1,26 \times 10^{-4} \text{ W/cm} \cdot \text{K}$, co jest przeszło dwukrotnie mniej niż przewodność cieplna

powietrza - $2,86 \times 10^{-4}$ W/cm \times K. Ciężar cząsteczkowy wynosi 146,06, a gęstość w temperaturze 20°C i ciśnieniu 1 bara wynosi 6,16 g/l, czyli około 5 razy więcej niż powietrza. Cząsteczka ma kształt oktaedryczny (ośmiościenny) z sześcioma atomami fluoru w wierzchołkach i atomem siarki w środku. Siarka w tym związku ma największą wartościowość. Ta struktura jest przyczyną niezwyklej stabilności gazu i jego wyjątkowo dużej bezwładności chemicznej, gdyż do jego rozpadu potrzeba znacznej energii. Stąd też przyjmuje się, że do około 200°C jest gazem o bardzo małej aktywności chemicznej.



Rys. 2. Graficzne przedstawienie cząsteczki gazu

Fig. 2. Graphic representation of SF₆ gas particle

Gaz ten najpowszechniej jest stosowany w przemyśle energetycznym, gdzie znajduje bardzo duże zastosowanie jako specjalna atmosfera do gaszenia łuku elektrycznego w różnego rodzaju rozdzielniach, poprawiając parametry pracy tych urządzeń. SF₆ w mieszaninie z argonem jest stosowany do izolacji okien, w metalurgii magnezu (7% w 1996 roku światowej produkcji SF₆), w okulistyce wykorzystywany jest SF₆ jako czynnik chłodzący w operacjach (witrektomia).

Czysty SF₆ nie jest toksyczny. Gaz można wdychać pod warunkiem, że jest wystarczająca ilość tlenu. Nawet mieszanina zawierająca 80% SF₆ i 20% O₂ jest bezpieczna.

SF₆ jest stosowany od około 50 lat. Obecnie w atmosferze jest go około 3×10^{-12} (% obj.), jego stałość powoduje, że będzie on bardzo długo w atmosferze. SF₆ ze względu na to, że odbija promieniowanie cieplne od ziemi, powoduje efekt cieplarniany, nie tworzy jednak dziury ozonowej. Z tego powodu został uznany za gaz cieplarniany o bardzo dużym potencjale globalnego ocieplenia wynoszącym 23 900 w stosunku do CO₂. Oznacza to, że 1 kg SF₆ daje taki sam w przybliżeniu efekt jak 24 t CO₂. Jednakże jego bardzo mała zawartość w atmosferze powoduje, że wpływ SF₆ na efekt cieplarniany jest bardzo mały, stanowi mniej niż 0,1% całkowitego udziału, podczas gdy CO₂ jest odpowiedzialny za 60% tego efektu.

W latach 1986–87 emisja SF₆ była 10 razy większa niż w 1992 roku. Od roku 1987 obserwuje się stopniowe zmniejszenie emisji SF₆, która w 1995 roku wyniosła około 24 tony. W latach 1990–1995 emisja zmniejszyła się o 74% [7]. Należy podkreślić, że SF₆ podlega cyklowi ekologicznemu tzn. przez odpowiedni proces cieplny (ogrzewanie wraz z wapnem w wysokiej temperaturze w piecu do wypalania) przekształca się go do czyn-

ników pierwotnych tj. fluorytu i gipsu. W energetyce SF_6 jest zbierany i zwracany do obiegu, jeżeli podstacja musi być otwierana.

Nie ma technicznego, ekologicznego i uwzględniającego bezpieczeństwo wytłumaczenia zastępowania SF_6 innym gazem, zwłaszcza w elektrotechnice. Pomimo dwóch dekad kosztownych badań, nie znaleziono równoważnych gazów do gaszenia łuku elektrycznego [8].

Odlewnie stosują SF_6 od ponad 20 lat i nie zaobserwowano żadnych skutków ubocznych u pracowników.

Mimo wad, jakie posiada gaz SF_6 , stanowi on jedną z niewielu alternatyw gazowej ochrony stopów magnezu. Jako nieliczny z gazów pozwala na wytop stopów Mg w temperaturach powyżej $700^{\circ}C$, dając przy tym bardzo dobre rezultaty ochronne. Nie mniej jednak nie należy zapominać o poszukiwaniu gazu alternatywnego, który równie dobrze zastąpiłby sześćfluorek siarki, a jednocześnie posiadał mniejszą szkodliwość dla otoczenia.

Gazy szlachetne (argon, hel) nie są praktycznie alternatywą dla SF_6 , gdyż SF_6 z racji swojego ciężaru pokrywa szczelnie powierzchnie topionego stopu [5]. Takiej szczelnej osłony nie zapewnia ani argon, ani hel, zwłaszcza, gdy istnieje potrzeba otwierania pieca bądź to dla ujęcia metalu, bądź to dodania go. Gęste, chłodne powietrze napływające wówczas wypierałoby hel lub argon, powodując bardzo intensywne palenie lub potencjalnie wybuch.

Z kolei SO_2 tworzy w obecności tlenków SO_3 , który z wilgocią zawartą w powietrzu przechodzi w H_2SO_4 , który może powodować zatrucie załogi oraz znaczną korozję urządzeń stalowych w odlewni. Wydatek 1 l/h SF_6 potrafi zastąpić 180 l/h SO_2 [9].

Alternatywą dla SF_6 nie jest też metalurgiczna modyfikacja stopów przez dodatek takich pierwiastków jak aluminium, beryl czy wapń, które ograniczają utlenienie się topionego magnezu. Pod ochronnymi atmosferami dodatek aluminium do czystego Mg powoduje redukcję, która utrudnia tendencję do palenia się Mg. Dodatek berylu od 5–30 ppm jest zwykle dodawany przy produkcji stopu, jednak jego działanie jest bardzo krótkotrwałe. Oprócz tego beryl jest pierwiastkiem silnie toksycznym, dąży się do jego całkowitego wyeliminowania z odlewnictwa. Dodatki wapnia znacznie opóźniają palenie się Mg, jednak nie eliminują go całkowicie. Ponadto dodatek około 1% Ca obniża właściwości mechaniczne odlewów [9].

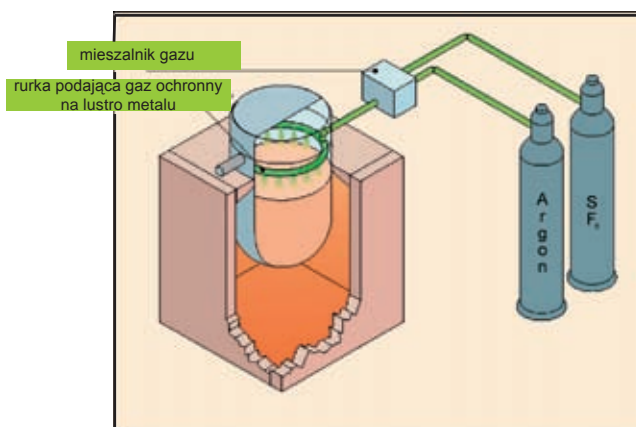
Na dzień dzisiejszy nie istnieje mieszanka gazowa stosowana jako gaz ochronny podczas topienia stopów magnezu, która spełniałaby warunki niskiej szkodliwości dla środowiska i braku toksyczności dla ludzi. Stąd ciągły nacisk na laboratoria badawcze do poszukiwań optymalnego składu mieszanki gazowej do ochrony i rafinacji stopów magnezu stanowiącej „złoty środek” między ekologią a ekonomią.

1. Opis przeprowadzonych doświadczeń

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu poszczególnych gazowych mieszanek rafinujących na skuteczność oczyszczania metalu od wtrąceń niemetalicznych. Efekt rafinacji określono na podstawie gęstości oraz badań makro- i mikrostruktury. Wytopy eksperymentalne przeprowadzono w Zakładzie Stopów Metali Nieżelaznych Instytutu Odlewnictwa w Krakowie, z wykorzystaniem pieca oporowego typu PET 60 oraz następujących gazów i ich mieszanek: argon, hel i inny gaz aktywny w różnych propor-

cjach. Ze względu na planowane zastrzeżenie patentowe, w chwili obecnej autorzy nie podają nazwy tego gazu.

Proces topienia wsadu prowadzono w atmosferze ochronnej Ar + SF₆, w specjalnie skonstruowanym tyglu przeznaczonym do topienia stopów magnezu. Tygiel stalowy posiada uchylne zamknięcie a nad lustrem metalu rozprowadzana jest ochronna mieszanka gazowa jak to jest pokazane na rysunku 3. Integralną częścią aparatury jest stacja mieszania gazów wyposażona w przepływomierze. Stacja ta umożliwi wykonanie mieszank 3 różnych gazów oraz dokładne dozowanie jej nad lustro metalu.



Rys. 3. Schemat stanowiska badawczego do topienia stopów magnezu

Fig. 3. Schematic layout of a test stand for melting of magnesium alloys

Po roztopieniu wsadu i doprowadzeniu kąpieli metalowej do temperatury około 740°C, przystąpiono do rafinacji stopu, stosując różne mieszanki gazowe. Rafinację przeprowadzono za pomocą lancy (rys. 4), według opracowanego planu eksperymentu, który zakładał pobór metalu i odlanie go w formie piaskowej i w kokili po 5, 10 i 15 minutach rafinacji różnymi mieszankami gazowymi.

Rafinacja ma na celu oczyszczenie ciekłego metalu przed zalewaniem od zanieczyszczeń stałych i gazowych, a w efekcie poprawę jakości odlewów. Usunięcie zanieczyszczeń ze stopów magnezu poprawia nie tylko właściwości mechaniczne odlewów (szczególnie plastyczność), ale także polepsza ich odporność korozyjną oraz zwartość (gęstość) [6].

Głównym zanieczyszczeniem gazowym w stopach magnezu jest wodór. Stopy magnezu w procesach ich topienia i zalewania pochłaniają dużą ilość wodoru; dużo większą aniżeli inne stopy metali nieżelaznych, np. na osnowie aluminium czy miedzi. O ile w ciekłych stopach aluminium zawartość wodoru może wynosić 1–5 cm³/100 g metalu, to w stopach magnezu ilość zawartego w tych samych warunkach wodoru może dochodzić do 20–30 cm³/100 g. Z uwagi na duże powinowactwo magnezu do tlenu, stopy magnezu mogą być zanieczyszczone tlenkiem magnezu (MgO) i tlenkami (najczęściej w postaci stałych wtrąceń) innych dodatków stopowych i zanieczyszczeń.



Rys. 4. Rafinacja gazowa stopów magnezu za pomocą lancy

Fig. 4. Gas refining of magnesium alloys using a lance

2. Badanie składu chemicznego i pomiar gęstości

Badania składu chemicznego otrzymanych próbek zostały przeprowadzone w laboratorium Instytutu Odlewnictwa z wykorzystaniem spektrometru optycznego, emisyjnego GDS850A (LECO). Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny próbek (% wag.)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt. %)

Rodzaj próbki	Mg	Al	Zn	Si	Mn
Według normy EN-PN 1706:2002	89,0–91,0	8,5–9,5	0,45–0,9	0,20	0,15–0,4
Próbka wyjściowa	90,7	8,0	0,85	0,18	0,18
Próbka pobrana po 5 min rafinacji He	91,0	8,0	0,65	0,19	0,14
Próbka pobrana po 10 min rafinacji He	91,0	8,0	0,65	0,20	0,14
Próbka pobrana po 15 min rafinacji He	93,0	6,0	0,37	0,13	0,20
Próbka wyjściowa	90,8	8,5	0,45	0,18	0,14
Próbka pobrana po 5 min rafinacji aktywnym gazem	90,5	8,3	0,65	0,20	0,14
Próbka pobrana po 10 min rafinacji aktywnym gazem	91,3	7,5	0,62	0,20	0,13
Próbka pobrana po 15 min rafinacji aktywnym gazem	90,5	8,2	0,67	0,22	0,13
Próbka wyjściowa	91,1	7,3	0,45	0,17	0,1
Próbka pobrana po 5 min rafinacji Ar	92,3	6,7	0,55	0,15	0,1
Próbka pobrana po 10 min rafinacji Ar	90,3	8,5	0,52	0,20	0,18
Próbka pobrana po 15 min rafinacji Ar	91,0	8,6	0,57	0,13	0,20

Pewnym wyznacznikiem skuteczności rafinacji jest gęstość metalu. Jej przybliżenie do gęstości teoretycznej świadczy o dobrze odgazowanym metalu, czyli skuteczności rafinacji. Ciekły magnez i jego stopy są bardzo aktywne chemicznie, w związku z czym powstaje duża ilość różnego rodzaju tlenków, fluorków, azotków i innych związków chemicznych, które obniżają gęstość stopu. Określenie gęstości stopu w połączeniu z analizą makro- i mikrostruktur pozwala dość dokładnie ocenić wpływ poszczególnych mieszanek gazowych na jakość metalu.

Ocena stopnia zagazowania (wg BN-75/4051-10 - norma ta dotyczy stopów aluminium, ale sposób wyznaczenia liczby gazowej i porowatości można wyznaczyć również przy jej pomocy w stopach magnezu, może być przeprowadzona na podstawie:

- obserwacji procesu krzepnięcia próbki i menisku próbki (duży wypukły menisk z ewentualnymi pękającymi pęcherzami świadczy o dużym zagazowaniu; menisk wklęsły - o małym zagazowaniu);
- gęstości próbki i wyznaczenia liczby gazowej LG jako ilorazu gęstości próbki (ρ_p) do gęstości teoretycznej (ρ_t) stopu (nie zawierającego porowatości i innych wad) po pomiarze masy próbki w powietrzu (m_p) i w wodzie (m_w) na odpowiedniej wadze.

$$LG = \frac{\rho_p}{\rho_t} \quad (1)$$

$$\rho_p = \frac{m_p \cdot \rho_w}{m_p - m_w}; \text{ g / cm}^3 \quad (2)$$

gdzie:

- ρ_p - masa właściwa (gęstość) próbki, g/cm^3 ;
- ρ_w - masa właściwa (gęstość) wody, g/cm^3 ;
- ρ_t - masa właściwa (teoretyczna) stopu, g/cm^3 ;
- m_p - masa próbki (stopu) ważonej w powietrzu, g;
- m_w - masa próbki (stopu) ważonej w wodzie, g.

Procentową zawartość gazu w badanych próbkach zwaną porowatością P oblicza się z zależności:

$$P = \frac{\rho_t - \rho_p}{\rho_p} \cdot 100 \quad (3)$$

Badania gęstości odlewów przeprowadzono metodą hydrostatyczną, poprzez ważenie próbki w wodzie i w powietrzu, na specjalnej wadze.

Teoretyczną masę właściwą (gęstość) stopu wyliczono na podstawie wzoru:

$$\rho_t = \sum \%N \cdot \rho_N \cdot \frac{1}{100} \quad (4)$$

gdzie:

- $\%N$ - procentowa zawartość pierwiastka w stopie;
- ρ_N - masa właściwa danego pierwiastka, g/cm^3 .

W celu określenia efektu rafinacji przeprowadzono badania gęstości próbek przed i po rafinacji. Badanie to oparto na pomiarach masy próbki w wodzie i w powietrzu na wadze laboratoryjnej Gibertini E42S.

$$\rho = \left[\frac{m_p}{m_p - m_w} (\rho_w - \rho_p) + \rho_p \right] \cdot [1 - \beta(t - 20)] \quad (5)$$

gdzie:

ρ - gęstość próbki, g/cm³;

m_p, m_w - masa próbki odpowiedni w powietrzu i w wodzie, g;

ρ_p, ρ_w - gęstość odpowiednio powietrza i wody, g/cm³;

β - współczynnik rozszerzalności cieplnej (objętościowy) materiału próbki (średni w zakresie temperatur $t = 20^\circ\text{C}$, $(^\circ\text{C}) \times 10^{-6}$;

t - temperatura powietrza i wody w czasie ważenie próbki, $^\circ\text{C}$ ($t = 20^\circ\text{C}$).

Do obliczeń przyjęto:

$\rho_p = 0,001208$ g/cm³ (gęstość powietrza w temp. 20°C i $p = 762$ mm Hg),

$\rho_w = 0,99802$ g/cm³ (gęstość wody w temp. 20°C i $p = 762$ mm Hg).

Gęstość teoretyczną obliczono na podstawie składu chemicznego zawartego w tabeli 2 korzystając ze wzoru (4).

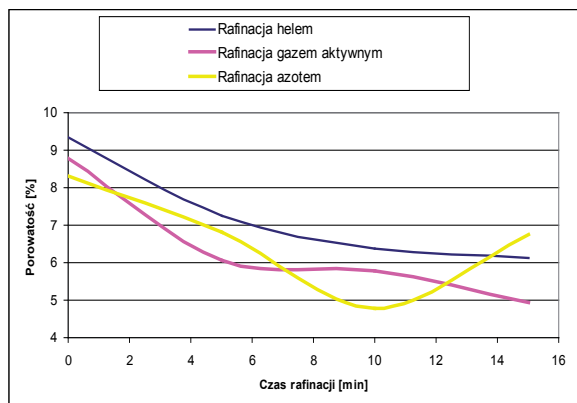


Rys. 5. Ogólny widok stanowiska do pomiaru gęstości próbek

Fig. 5. General view of the stand for density measurements

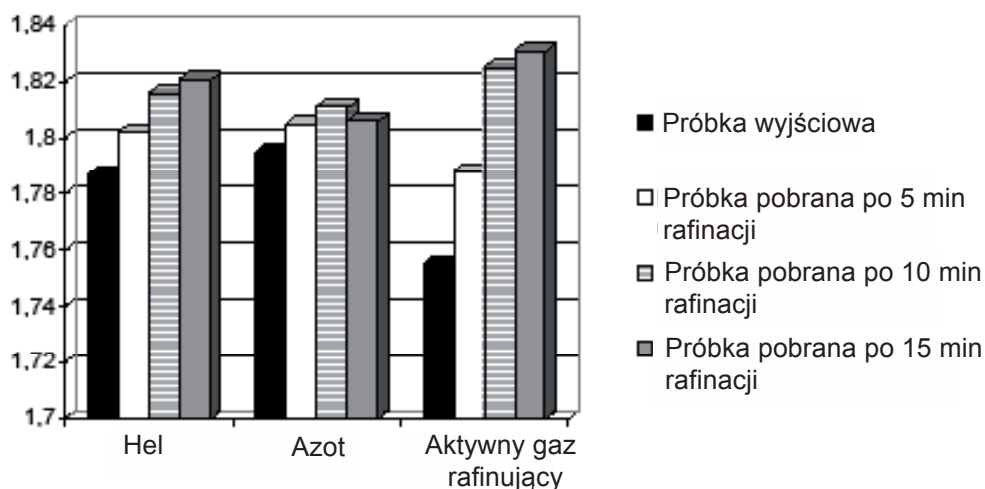
Tabela 2. Wyniki pomiaru gęstości poszczególnych próbek
Table 2. The results of the density measurements carried out on individual specimens

Rodzaj próbki	Gęstość teoretyczna, g/cm ³	Gęstość próbki, g/cm ³	LG	Porowatość, %
Próbka wyjściowa	1,95405	1,787	0,914511	9,35
Próbka pobrana po 5 min rafinacji He	1,93247	1,802	0,932485	7,24
Próbka pobrana po 10 min rafinacji He	1,93211	1,816	0,939905	6,39
Próbka pobrana po 15 min rafinacji He	1,93271	1,821	0,942200	6,13
Próbka wyjściowa	1,90896	1,755	0,919349	8,77
Próbka pobrana po 5 min rafinacji aktywnym gazem	1,89637	1,788	0,942854	6,06
Próbka pobrana po 10 min rafinacji aktywnym gazem	1,93056	1,825	0,945322	5,78
Próbka pobrana po 15 min rafinacji aktywnym gazem	1,92155	1,831	0,952877	4,95
Próbka wyjściowa	1,94425	1,795	0,923235	8,31
Próbka pobrana po 5 min rafinacji Ar	1,92800	1,805	0,936203	6,81
Próbka pobrana po 10 min rafinacji Ar	1,89762	1,811	0,954353	4,78
Próbka pobrana po 15 min rafinacji Ar	1,92773	1,806	0,936853	6,74



Rys. 6. Wpływ poszczególnych gazów rafinujących na porowatość stopu

Fig. 6. Effect of different refining gases on alloy porosity



Rys. 7. Wpływ poszczególnych gazów rafinujących na gęstość stopu

Fig. 7. Effect of different refining gases on alloy density

Przeprowadzone pomiary gęstości stopów i na jej podstawie wyliczone liczbę gazową i porowatość wykazały, że najlepsze rezultaty otrzymano w wyniku rafinacji wybranym, aktywnym gazem rafinującym. O jego dużej skuteczności świadczy między innymi fakt, że rafinowano metal o najgorszych parametrach wejściowych to znaczy o najmniejszej gęstości, czyli o dużym stopniu zanieczyszczenia. Nie ma znaczącej różnicy w przyroście gęstości stopu pomiędzy rafinacją 10 i 15 minutową, dla optymalizacji wydatku gazu i kosztów procesu rozważyć można krótszy czas rafinacji tym gazem. Najgorsze efekty rafinacji uzyskano stosując azot. Dłuższy czas rafinacji tym gazem nawet pogorszył jakość metalu. Wynika to najprawdopodobniej z tworzenia się azotków magnezu.

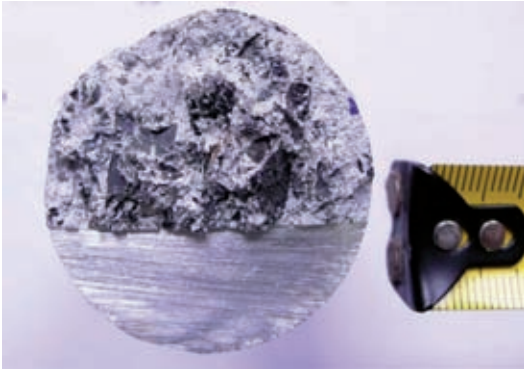
Dość dobre rezultaty uzyskano rafinując stop za pomocą helu, jednak ze względu na wysoki koszt tego gazu jest to proces ekonomicznie dyskusyjny.

3. Badania makroskopowe i mikroskopowe otrzymanych próbek

Badania makrostrukturalne przeprowadzone zostały w Instytucie Odlewnictwa. Na rysunkach 8, 9, 10 i 11 przedstawiono wybrane zdjęcia przełomów po rafinacji poszczególnymi gazami.

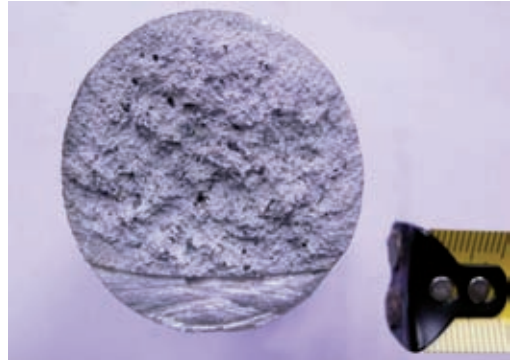
Analiza przełomów uwidacznia dużą liczbą wtrąceń, koloru czarnego, szczególnie w próbce wyjściowej. Każda rafinacja prowadzi do znacznej redukcji powstałych wtrąceń. Najlepsze rezultaty otrzymano po rafinacji stopu magnezu gazem aktywnym.

Przeprowadzono również badania mikroskopowe stopu przed i po każdej rafinacji. Obserwacje mikroskopowe i zdjęcia zostały wykonane za pomocą mikroskopu metalograficznego AXIO OBSERVER Z1M na zglądach metalograficznych przygotowanych zgodnie z instrukcją nr TBM/001. Zgłady trawiono w odczynniku Mi16Mg wg normy PN-H-04512:1975. Wybrane zdjęcia mikrostruktur przedstawiono na rysunkach 12, 13, 14 i 15.



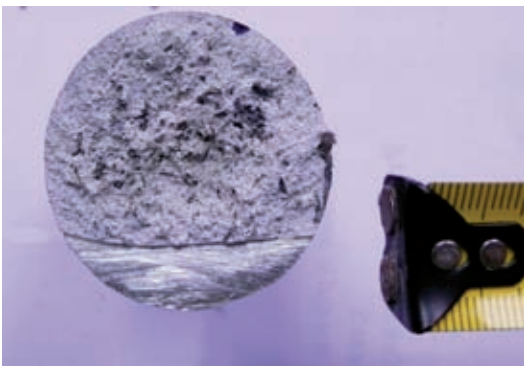
Rys. 8. Makrostruktura przełomu w stanie wyjściowym przed rafinacją aktywnym gazem

Fig. 8. Macrostructure observed on specimen fracture before refining with active gas



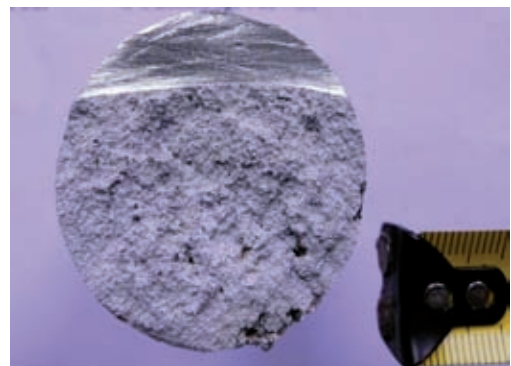
Rys. 9. Makrostruktura przełomu po 15 min rafinacji aktywnym gazem

Fig. 9. Macrostructure observed on specimen fracture after 15 minute refining with active gas



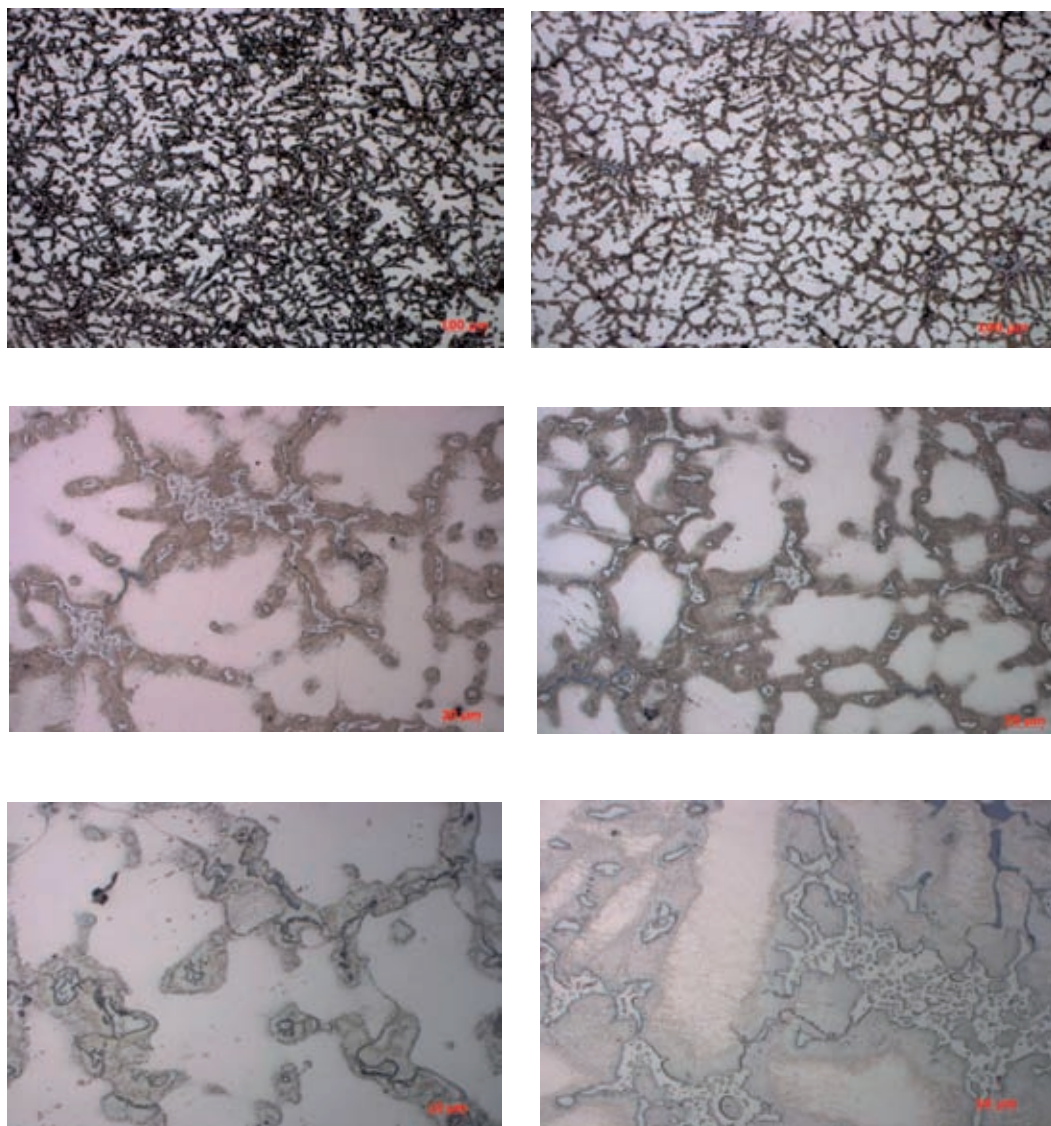
Rys. 10. Makrostruktura przełomu po 15 min rafinacji helem

Fig. 10. Macrostructure observed on specimen fracture after 15 minute refining with helium



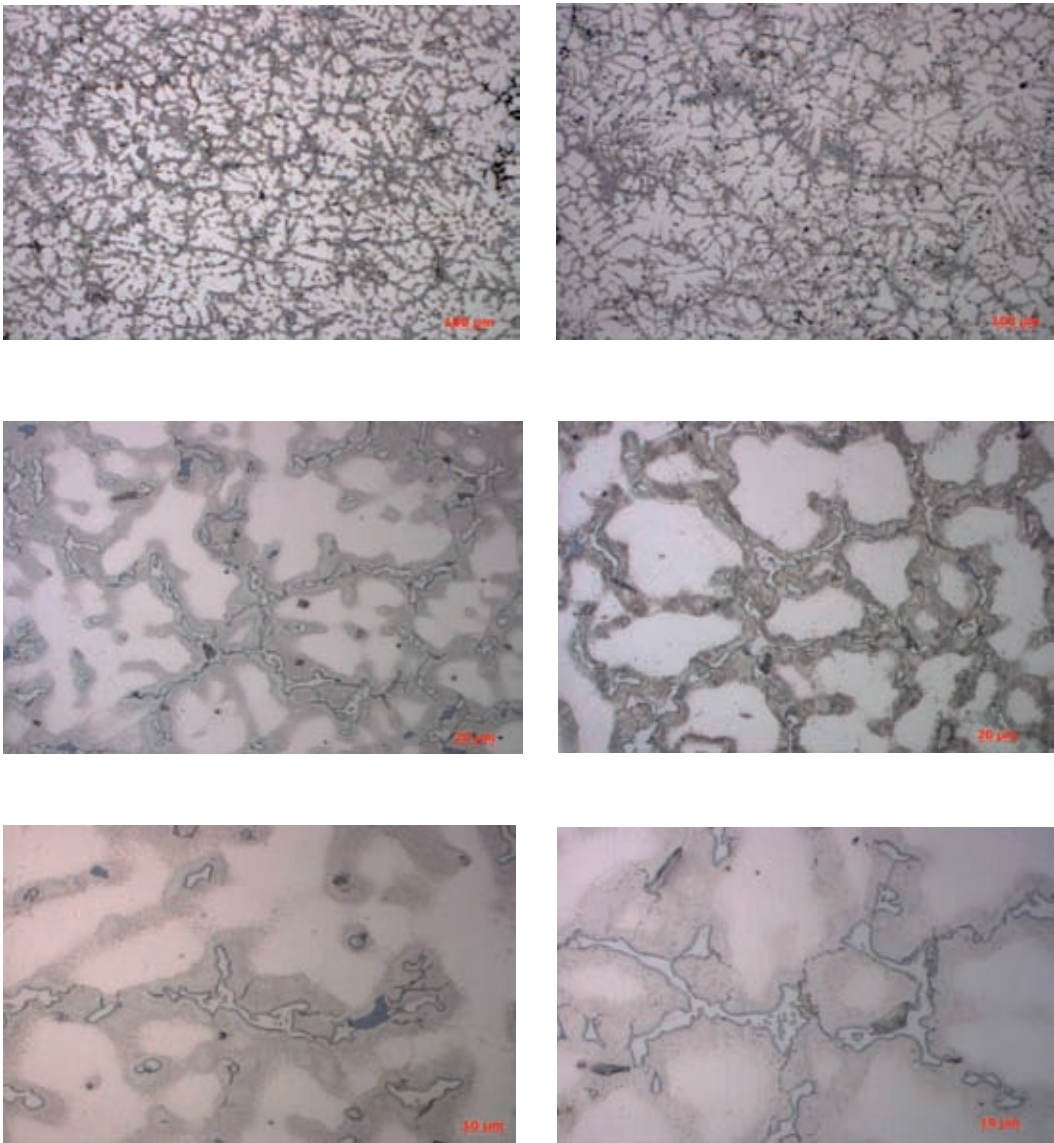
Rys. 11. Makrostruktura przełomu po 10 min rafinacji azotem

Fig. 11. Macrostructure observed on specimen fracture after 15 minute refining with nitrogen



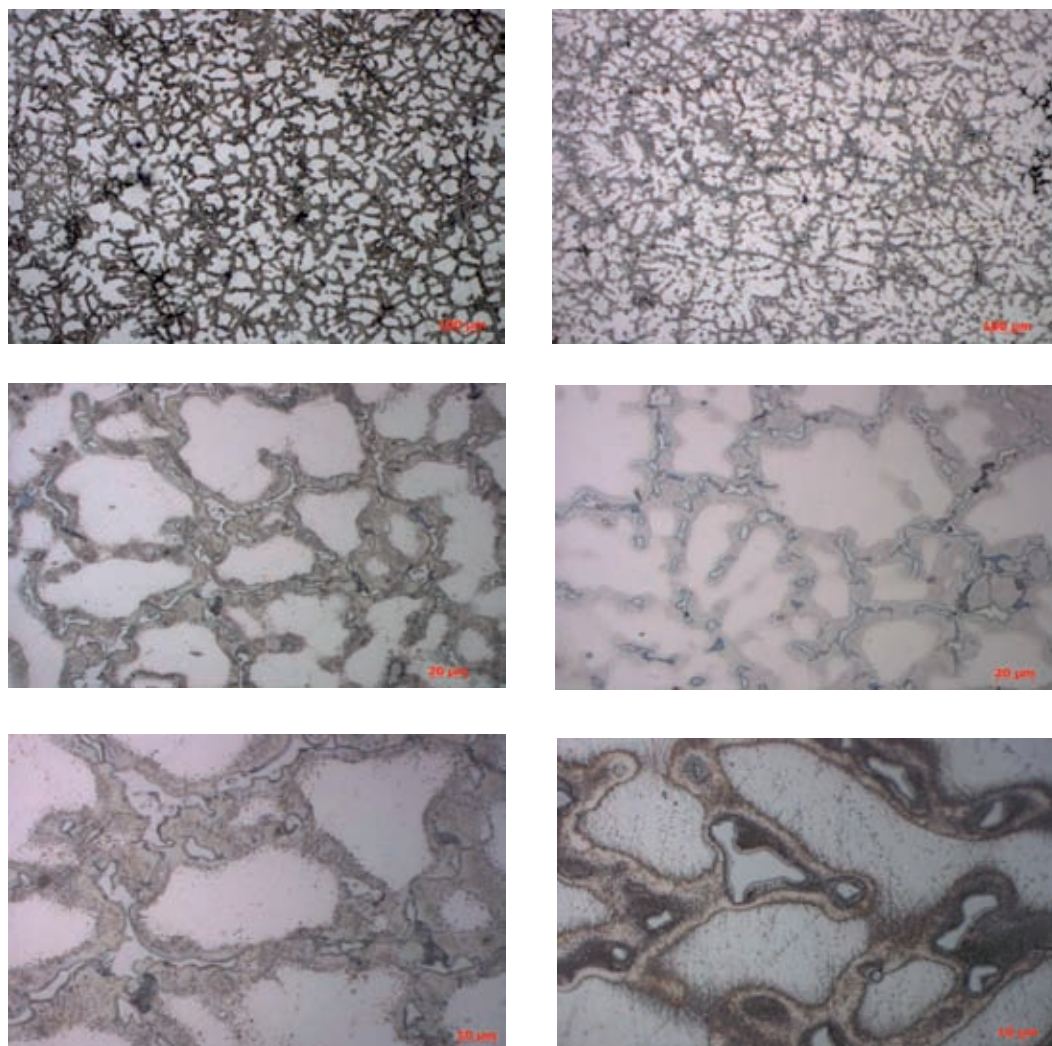
Rys. 12. Mikrostruktura próbki przed i po 15 minutach rafinacji gazem aktywnym, zgląd trawiony 2%Mi16Mg, pow. 100, 500 i 1000x

Fig. 12. Microstructure observed on specimen fracture before and after 15 minute refining with active gas; section etched with 2%Mi16Mg, 100, 500 and 1000x



Rys. 13. Mikrostruktura próbki przed i po 15 minutach rafinacji azotem, zgląd trawiony 2%Mi16Mg, pow. 100, 500 i 1000x

Fig. 13. Microstructure observed on specimen fracture before and after 15 minute refining with nitrogen; section etched with 2%Mi16Mg, 100, 500 and 1000x



Rys. 14. Mikrostruktura próbki przed i po 15 minutach rafinacji helem, zgląd trawiony 2%Ni16Mg, pow. 100, 500 i 1000x

Fig. 14. Microstructure observed on specimen fracture before and after 15 minute refining with helium; section etched with 2%Ni16Mg, 100, 500 and 1000x

Czarne wydzielenia widoczne na mikrostrukturach są to niekorzystne wtrącenia niemetaliczne, które sytuują się przede wszystkim na granicach ziarn, pogarszają właściwości mechaniczne odlewów. Rafinacja znacznie obniża ich zawartość w stopie.

Analizując mikrostruktury, należy stwierdzić, że widoczny jest korzystny wpływ rafinacji każdym rodzajem gazu na poprawę struktury stopu AZ91. Najlepszy efekt rafinacji uzyskano w przypadku rafinacji gazem aktywnym.

Wnioski

Niniejsza praca poruszając zagadnienia innowacyjnych sposobów rafinacji stopów magnezu, stanowi istotny wkład do opracowania technologii skutecznego oczyszczenia stopu magnezu od zanieczyszczeń niemetalicznych. Dobór gazów rafinujących miał na celu przede wszystkim aspekt ekologiczny. Dobrze przygotowany ciekły metal to przede wszystkim mniejsza ilość odlewów brakowych, co w połączeniu z optymalizacją ilości podawanych gazów przyczyni się do wzrostu opłacalności całego procesu wykonywania odlewów ze stopów magnezu.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że:

- mieszanka gazowa $SF_6 + Ar$ bardzo dobrze zabezpiecza ciekły stop magnezu zarówno podczas topienia, jak i rafinacji oraz odlewania;
- gazy zastosowane do rafinacji zwiększają gęstość stopu, a tym samym zmniejszają porowatość, co świadczy o ich skuteczności;
- najlepsze efekty rafinacji otrzymano wykorzystując do tego procesu aktywny gaz. Uwidacznia się to najwyższą gęstością stopu po rafinacji, najmniejszą porowatością oraz znacznie zmniejszoną ilością wtrąceń niemetalicznych, co potwierdziły badania makro- i mikrostrukturalne;
- zjawiska fizykochemiczne zachodzące podczas rafinacji, ze względu na dużą aktywność chemiczną ciekłego stopu magnezu są bardzo dynamiczne i nie do końca wyjaśnione. Prowadzone będą dalsze badania nad poznaniem tych mechanizmów.

Podziękowania

Badania wykonano w ramach pracy statutowej Instytutu Odlewnictwa, prowadzonej przez mgr inż. Krzysztofa Sąę, pt. „Opracowanie kompleksowej technologii przygotowania ciekłego metalu, odlewania do form ceramicznych i metalowych oraz obróbki cieplnej stopów magnezu i ich kompozytów. Etap 1: Technologia przygotowania ciekłego metalu”, zlec. 6008/00.

Literatura

1. Modern Casting, December, 2008
2. Holtzer M., Bobrowski A.: Atmosfery ochronne stosowane przy topieniu i odlewaniu stopów magnezu, Przegląd Odlewnictwa, 2008, nr 3
3. Pilling N.B., Bedworth R.E.: J. Inst. Metals, 1923, Nr 29, 529
4. Reimers H.A.: Method for Inhibiting the Oxidation of Readily Oxidizable Metals. US Patent 1,972,317, September 4, 1934
5. Bach Fr.- W., Karger A., Pelz Ch.: Environmental Friendly Protection System for Molten Magnesium. Proceedings of the 6th International Conference on Magnesium Alloys and their Applications, Wolfsburg 2003, 1001–1005
6. Górny Z., Lech Z., Rutkowski K., Strojny Z., Welkens A.: Odlewnicze stopy metali nieżelaznych, WNT Warszawa, 1992
7. www.ssb.no
8. www.abb.com
9. SF_6/SO_2 alternatives for magnesium melt protection - a request for research proposals na: www.intlmag.com

Recenzent: prof. dr hab. inż. Zbigniew Górny