

POUŽITÍ HOŘČÍKOVÝCH SLITIN VE SLÉVÁRENSTVÍ

ČECH Jaroslav, JUŘIČKA Ivo, BOUCNÍK Pavel
VUT FS, BRNO, Technická 2, 616 69

1. Úvod

Zemská kůra obsahuje okolo 2% Mg v podobě magnezitové rudy jako uhličitán hořečnatý $MgCO_3$, a dále jako dolomit tj. uhličitán vápenato - hořečnatý $CaMg(CO_3)_2$. Další průmyslově využitelné množství Mg obsahuje i mořská voda.

První užití kovového hořčíku sloužilo jako pyrotechnická směs a později jako zdroj oslnivého světla při fotografování.

Čistý hořčík se přes svoji nízkou hustotu ke konstrukčním účelům téměř nepoužívá, neboť má malou pevnost, špatnou tvárnost za studena a anizotropní vlastností. Jeho vlastností se však zlepšují přísadami dalších prvků. Takto upravena slitina je již vhodná pro aplikace, zejména v automobilovém průmyslu. Nejčastější je použití Mg jako slitiny s Al, Zn a Mn tzv. elektron.

Vyzískání Mg z rud je situováno do míst s dostatkem energetické a průmyslové základny. Předními producenty kovového Mg jsou USA, Kanada, Rusko, ale také Norsko, Francie a Itálie. Ruda se těží i v Brazílii. Zpracování je buď elektrolytickým nebo termickým postupem.

2. Požití hořčíku

Současná kapacita výroby hořčíku na světě se odhaduje na 300 000t za rok. Přibližně 85% z tohoto množství se spotřebovává na legování Al v chemickém a ocelářském průmyslu. Znamená to, že na výrobu konstrukčních dílů je na světě použito jen asi 45 000t za rok, především v leteckém a automobilovém průmyslu. Cena 1 kg Mg slitiny, např. běžně užívané AZ 91 HP je 5,40 DM.

Rozvoj letecké techniky vyvolal potřebu nových konstrukčních materiálů. Patří k nim zejména materiály kompozitní. Jejich pronikání mohou čelit jen nové slitiny s lepšími mechanickými vlastnostmi. K nim patří i slitiny Al a slitiny Mg s menší hustotou a se stejnými, popř. zvýšenými mech. vlastnostmi. K nekonvenčním konstrukčním materiálům patří slitiny Mg-Li, vyvíjené od 60. let a představující kovové materiály s nejmenší hustotou (1380 až $1480 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), tedy nižší než má většina plastů. (1) Jsou známy případy, kdy odlitky z Mg slitin nahrazují plastové materiály.

Počátek používání hořčíkových slitin v automobilovém průmyslu započal v Německu u fy. Volkswagen v r. 1933 a to díky Prof. Ferdinandu Porsche, který byl pověřen navrhnout „lidové“ vozidlo. Již u prvního modelu „Brouka“ bylo použito více jak 20 kg Mg na jedno vozidlo. Tohoto typu vozidel se vyrobilo do roku 1981 více jak 20 miliónů a celková spotřeba hořčíku se odhaduje na 400 000 t.

První součástky byly odlévány, následovala produkce malých částí tlakově litých a to již od 50. let. V 70. letech díky produkci vzduchem chlazeného motoru Mg slitiny dosáhlo

jeho využití nejvyššího bodu. V roce 1971 bylo vyrobeno na 2 milióny aut a bylo spotřebováno na 42 000 t hořčíku.

Po úspěšném „Brouku“ je dnes opět možnost použití Mg v automobilovém průmyslu a to díky optimalizaci technologie zpracování jako je tavení bez tavidel, odlévání v ochranné atmosféře a novinky ve vysokorychlostním obrábění.

Při využití hořčíku při výrobě vozidel jsou v čele USA. S odstupem Evropa, kde má produkce stoupající tendenci. Celosvětově stoupla jeho spotřeba v automobilovém průmyslu jen za poslední rok o 34% na více jak 50 000t. Přesto odlitky z Mg představují průměrně jen asi 1% hmotnosti auta. (2)

V současné době se používá na výrobu karosérie, řízení a součásti pohonu a přenosu sil.

Další možnosti použití je i v lití kol, které přešlo z úzké sféry sportovních speciálů do sériové výroby cestovních vozů. Technickou předností litých kol je jejich nízká hmotnost a vysoká tuhost, jejich použití je však ekonomicky odůvodněné pouze u rychlých sportovních vozů a motocyklů. (3)

Mezinárodní sdružení pro hořčík IMA pořádá v San Francisku každoroční světový kongres, kde se odborníci zabývají novinkami a tendencemi při použití Mg a jeho vlastnostmi. Hlavní pozornost byla opět věnována rozvoji v automobilovém průmyslu. (2)

Nový pokrok přineslo tlakové odlévání Mg slitin. Tak lze vyrábět složité, tenkostěnné konstrukční díly se sníženou potřebou obrábění (palubní desky, kryty na elektroniku, rámy sedadel či převodové skříně). Odhaduje se, že do roku 2000 se na výrobu součástí pro auta bude používat až 130 000 t za rok, převážně tlakově litých součástí, ze slitin Mg.

Používají se jak procesy s teplou, tak i se studenou komorou. Požadavkem je zde i vysoká rychlost produkce a přesnost odlitků.

S takovým nárůstem spotřeby souvisí i otázka recyklace hořčíkových slitin. Tento úkol nastoupí teprve po uplynutí průměrné doby životnosti aut, tj. kolem 10 let. Zároveň s tím, by mělo dojít ke snížení vysokých materiálových nákladů ve srovnání s Al. Je tedy nezbytně nutné vybudovat v následujících pěti až deseti letech výkonný recyklační program. (4)

3. Mechanické vlastnosti

..

Hořčík je nepolymorfni kov bílé barvy, krystalizuje v šesterečné soustavě, o hustotě $1,74 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Teplota tavení je 650°C . Za studena je málo pevný a špatně tvárný, neboť má jen jeden skluzový systém, což je i příčinou jeho anizotropních vlastností. Tvárným se stává až od teplot 225°C .

Pro zvýšení vlastností se přidávají další prvky, zejména Al, Mn, Zn a Si. Hliník podstatně zvyšuje pevnost a tvrdost, zlepšuje slévárenské vlastnosti a zmenšuje smrštitivost při tuhnutí.

Většina přísad tvoří s Mg soustavu s eutektickým bodem, s omezenou klesající rozpustností na straně Mg a s tvorbou intermediární fáze.

Rozpustnost přísad v Mg se v závislosti na teplotě značně mění. Tvary rovnovážných diagramů binárních slitin umožňují jeho vytvrzení. Toto však nepřináší takové zlepšení vlastností jak u slitin hliníku.

Slitina Mg-Al tvoří rovnovážný diagram se změnou rozpustnosti v tuhém stavu. S eutektickým bodem při koncentraci 32,3% Al a teplotou eutektické přeměny 437⁰C.

Nevýhodou slitin Mg je prudký pokles pevnosti za zvýšených teplot. Toto chování omezuje jejich použití na max. 120⁰C. Další nevýhodou je jejich nízká odolnost proti creepu, která je zapříčiněna stoupajícím objemovým množstvím Al a oprava intermetalických složek Mg₁₇Al₁₂, které mají bod tání okolo 460⁰C a snadno se deformují při provozních teplotách.

Data o chování Mg slitin při cyklickém namáhání jsou ještě dnes velmi sporadická. Výzkum se musí také zaměřit na problematiku vměstků a nečistot, které výrazným způsobem snižují mechanické vlastnosti. (4)

Slitiny Mg k odlévání mají větší množství přísad než slitiny pro tváření. Mají hrubé zrno a jejich krystalizace často probíhá odlišně od rovnovážného diagramu, čímž vznikají chem. nestejnorodosti, a proto je nutné tyto slitiny dlouhodobě homogenizačně žíhat pro zvýšení vrubové houževnatosti, kdy se odstraní eutektikum na hranicích zrn, které způsobuje křehkost po odlití. Po tomto cyklu může následovat ještě umělé stárnutí (přírodní by bylo velmi pomalé), které však nemá tak výrazné účinky jako u Al slitin. Na pevnosti se neprojeví, ale dojde k nárůstu meze kluzu. Hořčikové slitiny je možné spojovat všemi obvyklými metodami např. svařováním, pájením, lepením, nýtováním a sešroubováním.

Navzdory atraktivním vlastnostem je při plánování odléváním těchto slitin a následného využití Mg slitin nutné mít na zřeteli (spolu s Al) jeho vysokou afinitu ke kyslíku a tendenci k explozivnímu chování (využití v zápalných pumách). Vzhledem k vysoké aktivitě Mg k O₂ se musí při tavení, odlévání, ale i do formovacích směsí používat tzv. inhibitory hoření. Jako jeden z nejrozšířenějších inhibitorů hoření při odlévání hořčikových slitin je síra. Interakce Mg s SO₂ probíhá značně pomaleji než s kyslíkem a dusíkem. Proto SO₂ našel široké uplatnění pro ochranu proudu taveniny před oxidací při lití a povrchu taveniny ve vtokové soustavě slévárenské formy. Další využití pro vytvoření ochranné atmosféry našel fluorid síry SF₆. Hořlavost Mg slitin v roztaveném stavu sebou přináší i některé další metalurgické problémy. Tavenina musí být trvale kryta vhodnou struskou, popř. chráněna ochrannou atmosférou. Z praktického hlediska se používá fluorid sírový SF₆ pro tavení Mg a jeho slitin bez tavidel (1, 5). Dochází k tvorbě filmu při reakci:

$Mg + SF_6 + \text{vzduch} \rightarrow MgO$ (ochranný film),
ale vyšší koncentrace SF₆ reaguje za vzniku MgF₂ + SO₂ + MgS + další plyny.

4. Elektron

Nejen ve Velké Británii či v USA, ale i v dalších státech je základní slitinou Mg s Al v obsazích 7,9 až 9,5% Al spolu s 0,3 až 1,5 (2) % Zn a 0,15 až 0,8% Mn. Pro tuto slitinu označovanou ve Velké Británii jako BS 2970 MAG7 a ASTM AZ91 B v USA se používá obchodního názvu elektron. Standardním se stalo tyto slitiny elektronu označovat jako AZ91 či AZ81.

V našich normách je ekvivalentní slitina uvedena jako ČSN 42 4911 (Al- 7,50 až 9,00%, Zn- 0,20 až 0,80%, Mn - 0,15 až 0,50% a o zbývajícím obsahu Mg. Doprovodné prvky Si, Cu, Fe a Ni a další ve stopovém množství). (6)

Často se používají slitiny s nižším obsahem Al 2-6% a s přísadou Ni. Ve stavu po odlití mají pevnost v tahu 140 až 200 MPa, Tažnost A je 5 až 10%. Vytvrzením lze jejich vlastnosti ještě zlepšit.

Ve slévárně ČKD Hradec Králové, a.s. Metalurgie Hradec Králové se odlévají slitiny zejména dle ČSN 42 4911. Výhradním dodavatelem slitin je v současné době firma Norsk Hydro (Norsko). Jsou to zejména slitiny AZ 91, AZ 81, AZ 63. V poslední době své uplatnění našly slitiny s označením HP (Hight purity) s nízkým obsahem železa, které se používají tam, kde jsou nároky na vyšší korozivzdornost odlitků, např. automobilová kola.

Po tepelném zpracování se dosahuje následujících mechanických vlastností: Modul pružnosti v tahu 42 000 MPa, Modul pružnosti ve stříhu 16 500 MPa, mez kluzu $R_{p0,2} = 120$ MPa a pevnost v tahu $R_m = 255$ MPa, při tažnosti $A = 6\%$.

5. Charakteristiky a typická použití některých hořčíkových slitin

- AM 60A/B slitina pro lití pod vysokým tlakem s vynikající plasticitou ve stavu -F; používána pro vrtule a automobilová kola
- AS 41 A slitina pro lití pod tlakem s dobrými creepovými vlastnostmi do 150°C; používána pro součásti automobilů
- AZ 81A slitiny pro lití do písku nebo do kokily pro všeobecné použití při výrobě součástí letadel, strojírenských součástek, skříní převodovek
- ZE 41 A
- AZ 91B/D slitina pro lití pod tlakem pro všeobecné použití pro součástky automobilů a počítačů, řetězových pil, sportovních náčiní, kamer, promítacích přístrojů, přístrojů a příslušenství pro domácnost
- EZ 33A slitina pro lití do písku a do kokily pro použití při vysokých teplotách; výborné slévárenské vlastnosti; odolná proti creepu do 250°C a tlakově těsná; používána v letectví a obranném průmyslu
- AZ 63 slitina pro odlévání do kokil pro tzv. obětované anody (protikorozní ochrana bojlerů, nádrží, potrubí)

6. Simulace

Důležitým prostředkem optimalizace slévárenských procesů je i počítačová simulace tuhnutí odlitků. Na pracovišti VUT FS, ÚMI - odbor Slévárenství máme k dispozici program SIMTEC. Tento program řeší metodou konečných prvků (FEM) v modelu odlitku Fourierovu rovnici vedení tepla a tak určuje změny teplot v jednotlivých místech odlitku a formy.

Vzhledem k tomu, že algoritmy simulačních programů jsou postaveny obecně vůči materiálu, rozhoduje o jejich použití dostupná databanka termofyzikálních dat jednotlivých materiálů. Tato databanka obsahuje standardně více jak sto používaných materiálů, včetně hořčíkových slitin a dále definice formovacích směsí, materiálů izolací a médií pro ochlazování a vyhřívání trvalých forem.

Ve spolupráci s ČKD v Hradci Králové jsme provedli simulaci teplotního pole odlitku motocyklového kola ze slitiny elektronu AZ91HP (vnější průměr 492 mm, výška obvodového kola 100 mm a výška včetně nálitků 320 mm).

Ve slévárně jsme provedli měření průběhu teplot a to na třech místech. Dvakrát na obvodu kola (silnější stěna a blízko vtoku) a na spojovacím rameni (zahrnutí tenčí stěny). Měření bylo provedeno termočládky Ni-Cr přes multimetr s výstupem na PC. Na našem

pracovišti VUT FS jsme poblíž míst měření teplot uskutečnili měření vnitřního pnutí tenzometricky a následně na mikrorentgenu. Byla provedena i počítačová simulace teplotního pole odlitku kola.

Program SIMTEC umožňuje ve zvolených místech znázornit křivky časového průběhu chladnutí. Toho jsme využili a verifikovali simulaci s daty získanými experimentálně v daných bodech. Po porovnání počítačový model odpovídá reálné skutečnosti. Tohoto zpřesněného modelu chceme využít pro výpočet vnitřního pnutí elektronového kola, výsledky porovnáme s hodnotami pnutí získanými laboratorně. Bylo provedeno i tepelné zpracování odlitku - homogenizační žihání, po němž provádíme opětne měření vnitřních pnutí a srovnáváme jej s dříve získanými hodnotami.

6. Závěr

Slitiny Mg patří ke slitinám zvláště lehkých s výhodným poměrem mezi pevností a hustotou. Pro tyto vlastnosti mají možnost širokého uplatnění, nejen v automobilovém a leteckém průmyslu. Jejich nevýhodou je však zatím relativně vysoká cena. Tento nedostatek by se měl odstranit nejen programem recyklace, ale i jejich využíváním pro odlévání tvarově složitých tenkostěnných součástek. Názorné začlenění vlastností a tím i možnosti použití hořčíkových slitin poskytují Ashbyho diagramy. (7)

Pro lepší využití všech příznivých vlastností Mg slitin, zvláště elektronu, má sloužit i tato práce, která má podat komplexnější pohled na vlastnosti odlitků z elektronu a jejich vlastností, včetně popisu teplotních procesů pomocí simulačního programu.

LITERATURA:

- (1) ZEMČÍK L. , PTÁČEK L.: Metalurgie superlehkých slitin, Slévárství, str. 291 až 294, 1996
- (2) RIENASS G.: Odlitky z lehkých kovů odlévané do pískových a kovových forem, 2. část: Odlitky ze slitin hořčíku, Slévárství, str. 42 až 44, 1997
- (3) PAUER V. : Z lehkých slitin,., Automobil, č. 11, 1990
- (4) LARSSON G.: Die Zukunft von Magnesium in der automobilindustrie, Giesserei - Praxis, Nr. 5, 1996, str. 83 - 86
- (5) HEFFRON J.F., SAHA D. : Giesserei - Praxis, , , 1995, č. 15/16, s. 290 - 293,
- (6) Metals Handbook Ninth Edition, Volume 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, American Society for Metals, 1979
- (7) ASHBY M.F. : Materials Selection in Mechanical Design, Pergamon Press, New York, 1993

Doc. Ing. Jaroslav Čech, CSc - VUT, FS, ÚMI - odbor slévárství, Brno
Ing. Ivo Juříčka, CSc - ČKD Hradec Králové
Ing. Pavel Boucník - VUT, FS, ÚMI - obor slévárství, Brno

BOUCNÍK, P., ČECH, J., JUŘIČKA, I.: Použití hořčíkových slitin ve slévárství. 5. Medzinárodná vedecká konferencia CO-MAT-TECH, Trnava, 14.10. - 15.10.1997.