

Cezary Rapiejko

**ODLEWANIE PRECYZYJNE STOPÓW
MAGNEZU O PODWYŻSZONYCH
WŁAŚCIWOŚCIACH**

**Monografie Politechniki Łódzkiej
Łódź 2018**

Recenzenci:
prof. dr hab. inż. Zbigniew Konopka
dr hab. inż. Ryszard Władysiak

Redaktor Naukowy Wydziału Mechnicznego
prof. dr hab. inż. Tomasz Kapitaniak

© Copyright by Politechnika Łódzka 2018

Projekt okładki:
Agata Niewiadomska

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223
tel. 42 631-29-52, 42 631-20-87
fax 42 631-25-38
e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl
www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISBN 978-83-7283-876-6

Nakład 100 egz. Ark. druk. 11,0. Papier offset. 80g, 70 x 100
Druk ukończono w styczniu 2018 r.
Wykonano w Drukarni „Quick-Druk” s.c., 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11
Nr 2233

SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń	5
Streszczenie.....	7
1. Wstęp	9
2. Wprowadzenie	12
2.1. Magnez i jego stopy	12
2.2. Rola dodatków stopowych w stopach magnezu.....	15
3. Technologie odlewania stopów magnezu	21
3.1. Topienie magnezu i jego stopów	21
3.2. Technologie otrzymywania odlewów ze stopów magnezu	22
3.2.1. Odlewanie ciśnieniowe.....	22
3.2.2. Odlewanie pod niskim ciśnieniem.....	23
3.2.3. Odlewanie grawitacyjne	23
3.2.4. Zaawansowane techniki odlewnicze	23
4. Stopy Mg w technologii wytapianych modeli.....	25
5. Intensywne studzenie form ceramicznych	27
6. Cel, zakres i teza pracy	28
7. Nowe stopy magnezu na odlewy o podwyższonych właściwościach	29
7.1. Obiekt badań	29
7.2. Synteza stopów	30
7.3. Dobór ilości wprowadzonych dodatków stopowych – plan eksperymentu	30
7.4. Technologia topienia.....	32
7.5. Technologia samonośnej formy ceramicznej.....	32
7.6. Inhibitory form i technologia ich nanoszenia.....	34
7.7. Charakterystyki ATD, mikrostruktura i właściwości mechaniczne i tribologiczne nowo opracowanych stopów magnezu.....	37
7.7.1. Opis metodyki badawczej	37
7.7.2. Badania mikrostruktury zapraw odlewniczych AlCr15 oraz AlV10.....	40
7.7.3. Wpływ dodatku chromu i wanadu na wybrane krzywe charakterystyczne ATD i mikrostruktury badanych stopów	44
7.7.3.1. Analiza krystalizacji i mikrostruktury stopu AM60 i AZ91	44
7.7.3.2. Wpływ dodatków chromu lub/i wanadu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AM60.....	55

7.7.3.3. Wpływ dodatków chromu lub/i wanadu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AZ91	73
7.7.4. Analiza wpływu składu chemicznego na rodzaj powstawania faz w badanych stopach.....	86
7.7.5. Model krystalizacji stopów magnezu z dodatkami pierwiastków wysokotopliwych	91
7.7.6. Badania wpływu Cr lub/i V na właściwości mechaniczne badanych stopów w stanie lanym.....	103
7.7.6.1. Wpływ dodatku chromu i wanadu na właściwości mechaniczne nowo opracowanego stopu na bazie stopu AM60	103
7.7.6.2. Wpływ dodatku chromu i wanadu na właściwości mechaniczne nowo opracowanego stopu na bazie stopu AZ91	104
7.7.1. Badania wpływu Cr lub/i V na właściwości tribologiczne: odporność na zużycie ścierne, odporność na zużycie adhezyjne.....	105
7.8. Optymalny skład chemiczny wybranych stopów magnezu	109
8. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne nowo opracowanych stopów magnezu.....	113
8.1. Metodyka badań.....	113
8.2. Dobór parametrów intensywnego studzenia form ceramicznych	114
8.3. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne nowo opracowanych stopów magnezu.....	120
8.3.1. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stopów na bazie stopu AM60	120
8.3.2. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stopów na bazie stopu AZ91	125
9. Wykorzystanie opracowanej technologii oraz nowo opracowanych stopów do wytwarzania odlewów w warunkach przemysłowych.....	131
10. Podsumowanie	134
11. Wnioski końcowe.....	138
Załączniki.....	140
Literatura.....	143
Summary.....	152
Charakterystyka zawodowa autora.....	154
Spis rysunków	156
Spis tabel.....	162

Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń

α	– rozpuszczalność domieszki w Mg (% atom.) – kryterium rozpuszczalności,
α_{Mg}	– roztwór stały aluminium w magnezie,
$\alpha_{\text{Al-Cr}}$	– roztwór stały chromu w aluminium,
$\alpha_{\text{Al-V}}$	– roztwór stały wanadu w aluminium,
ρ	– gęstość, kg/m^3 ,
γ	– faza eutektyczna zawarta mikrostrukturze stopów magnezu ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$),
τ	– czas, s,
σ	– naprężenia normalne jednostkowe, MPa,
ω	– stosunek granicy rozpuszczalności pierwiastka w fazie stałej do granicy jego rozpuszczalności w fazie ciekłej – kryterium rozdziału,
ω_s	– prędkość obrotowa, obr/min,
ω_z	– prędkość obrotowa, obr/min,
Δt	– różnica temperatury, w metodzie ATD pomiędzy temperaturą rejestracji wybranych punktów charakterystycznych w $^{\circ}\text{C}$,
A	– wydłużenie względne, %,
AM60	– znormalizowany stop magnezu zgodny z PN-EN 1753:2001,
ATD	– analiza termiczna i derywacyjna,
AZ91	– znormalizowany stop magnezu zgodny z PN-EN 1753:2001,
DSC	– proces odlewania bezpośredniego w technologii odlewania tiksotropowego (j. ang. Direct Squeeze Casting),
$dt/d\tau = f'(\tau)$	– pierwsza pochodna temperatury po czasie τ , w metodzie ATD: krzywa derywacyjna, krzywa krystalizacji, szybkość stygnięcia stopu, kinetyka procesu w $^{\circ}\text{C/s}$,
$d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$	– druga pochodna temperatury po czasie τ , w metodzie ATD: dynamika procesu krystalizacji (dla punktu charakterystycznego) w $^{\circ}\text{C/s}^2$,
E	– moduł Younga, GPa,
EDx	– system mikroanalizy rentgenowskiej (j. ang. Energy Dispersive x-ray Spectroscopy),
HB, HBW	– twardość w skali Brinella,
HP–Mg	– stopy magnezu o wysokiej czystości (j. ang. High Purity),
HPDC	– odlewanie pod wysokim ciśnieniem (j. ang. High Pressure Die Casting),
ISC	– proces odlewania pośredniego w technologii odlewania tiksotropowego (ang. Indirect Squeeze Casting),

LPC	– odlewanie pod niskim ciśnieniem (j. ang. Low Pressure Casting),
MAE	– średni błąd całkowity (j. ang. Mean Absolute Error),
MM_CrV	– nierównowagowa międzymetaliczna faza bogata w Cr i V,
MM_V	– nierównowagowa międzymetaliczna faza bogata w V,
PDS	– programowalna szczelina dla wiązki pierwotnej w dyfraktometrii rentgenowskiej (j. ang. Programmable Divergence Slit)
R ²	– kwadrat współczynnika korelacji wielowymiarowej,
Ra, Rz, Rm	– parametry chropowatości powierzchni, μm ,
RE, REE	– pierwiastki ziem rzadkich, (j. ang. Rare Earth Elements),
R _m	– wytrzymałość na rozciąganie, MPa,
R _{p0,2}	– umowna granica plastyczności, MPa,
r _r	– promień atomowy rozpuszczalnika, Å ,
r _s	– promień atomowy substancji rozpuszczanej, Å ,
RTG	– system nieniszczących badań jakości odlewów promieniami Rentgena,
SC	– odlewanie w procesie prasowania w stanie ciekłym (j. ang. Squeeze Casting),
SEE	– odchylenie standardowe (j. ang. Standard Error of Estimation),
SSM	– odlewanie w stanie stało-ciekłym (j. ang. Semi Solid Casting),
SVADC	– odlewanie wspomagane super podciśnieniem (j. ang. Super Vacuum Assisted Die Casting),
t	– temperatura w ^o C, w metodzie ATD: t _A – temperatura stopu magnezu wyznaczona dla punktu A, t _B – temperatura stopu magnezu wyznaczona dla punktu B, itd.,
Teut	– temperatura przemiany eutektycznej, ^o C,
TL	– temperatura likwidus, ^o C,
TS	– temperatura solidus, ^o C,
UP–Mg	– stopy magnezu o ultrawysokiej czystości (j. ang. Ultra–High–Purity),
W _r	– współczynnik wielkości promienia atomowego, %,
VADC	– odlewanie ciśnieniowe wspomagane podciśnieniem (j. ang. Vacuum Assisted Die Casting),
Z = tg(kąt_α)	– tangens nachylenia prostej interpolacyjnej pomiędzy punktami charakterystycznymi, w metodzie ATD: dynamika procesu krystalizacji w ^o C/s ² .

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wybrane aspekty technologii precyzyjnego odlewania stopów magnezu o podwyższonych właściwościach w formach ceramicznych.

Przedstawione wyniki badań dotyczą możliwości otrzymywania odlewów ze stopów magnezu o podwyższonych właściwościach mechanicznych i tribologicznych w technologii wytapianych modeli. Poprawę właściwości stopów magnezu uzyskano w wyniku opracowania składu chemicznego nowych stopów magnezu w oparciu o znormalizowane stopy AM60 i AZ91 oraz parametrów ich krystalizacji stosując intensywne studzenie form ceramicznych. W pracy przedstawiono wpływ dodatków chromu lub/i wanadu na mikrostrukturę, charakterystyczne krzywe ATD oraz właściwości mechaniczne oraz tribologiczne badanych stopów. Dodatkowo przedstawiono wyniki badań dotyczące opracowania innowacyjnej technologii nanoszenia inhibitorów na wewnętrzne ściany formy ceramicznej, których zastosowanie pozwoliło na wykonanie odlewów pozbawionych wad powierzchniowych.

Część pierwsza monografii obejmuje rozdziały 1-5, które zawierają analizę aktualnego stanu wiedzy dotyczącą stopów magnezu, wpływu poszczególnych pierwiastków na ich mikrostrukturę i właściwości. Przedstawiono technologie topienia magnezu i jego stopów wraz ze sposobami wytwarzania atmosfery ochronnej. Następnie przedstawiono najczęściej stosowane technologie odlewnicze wykorzystywane do wytwarzania odlewów ze stopów magnezu. W tej części pracy zwrócono szczególną uwagę na technologię wytapianych modeli pod kątem otrzymywania odlewów ze stopów magnezu.

W drugiej części, w rozdziałach 6-11, przedstawiono cel, tezę i zakres pracy oraz autorskie wyniki badań dotyczące opracowania składów chemicznych nowych stopów magnezu o podwyższonych właściwościach mechanicznych i tribologicznych w odniesieniu do znormalizowanych stopów AM60 i AZ91. Przedstawiono graficzny model krystalizacji nowych stopów magnezu.

W rozdziale 7 przedstawiono analizę doboru dodatków stopowych, przedstawiono technologie wytwarzania form ceramicznych wraz z wynikami wpływu inhibitorów na stan powierzchni odlewów ze stopów magnezu. Przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku chromu lub/i wanadu na wybrane krzywe charakterystyczne ATD oraz mikrostrukturę badanych stopów. Przeprowadzono analizę wpływu składu chemicznego na rodzaj powstawania faz w nowo opracowanych

stopach. Zbudowano model krystalizacji nowo opracowanych stopów magnezu. Przedstawiono właściwości mechaniczne oraz tribologiczne nowo opracowanych stopów. Przedstawiono wyniki optymalizacji składu chemicznego nowo opracowanych stopów pod kątem właściwości mechanicznych i tribologicznych.

W rozdziale 8 zaprezentowano wyniki symulacji komputerowych, które pozwoliły na dobór parametrów technologii intensywnego studzenia nowo opracowanych stopów. Dla nowo opracowanych stopów o optymalnych składach chemicznych przedstawiono wyniki badań wpływu intensywnego studzenia odlewów w formach ceramicznych na wybrane krzywe charakterystyczne ATD, mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne.

W rozdziale 9 zaprezentowano wyniki wdrożenia wyników badań do wytwarzania odlewów z nowo opracowanych stopów magnezu o podwyższonych właściwościach w warunkach produkcyjnych Spółdzielni Pracy „Armatura” w Łodzi. Zaprezentowano wyniki symulacji komputerowych, które umożliwiły dobór parametrów technologicznych do zastosowania intensywnego studzenia wykonanych odlewów z nowo opracowanych stopów wytworzonych w warunkach przemysłowych. Wyniki wykonanej próby przemysłowej potwierdziły, że zastosowanie nowo opracowanych stopów magnezu pozwala uzyskać wysoko jakościowe odlewy w technologii wytapianych modeli.

Praca zakończona jest rozdziałami 10 i 11, które stanowią podsumowanie zrealizowanych badań pozwalających na otrzymywanie z nowo opracowanych stopów odlewów na części maszyn o podwyższonych właściwościach mechanicznych i tribologicznych.

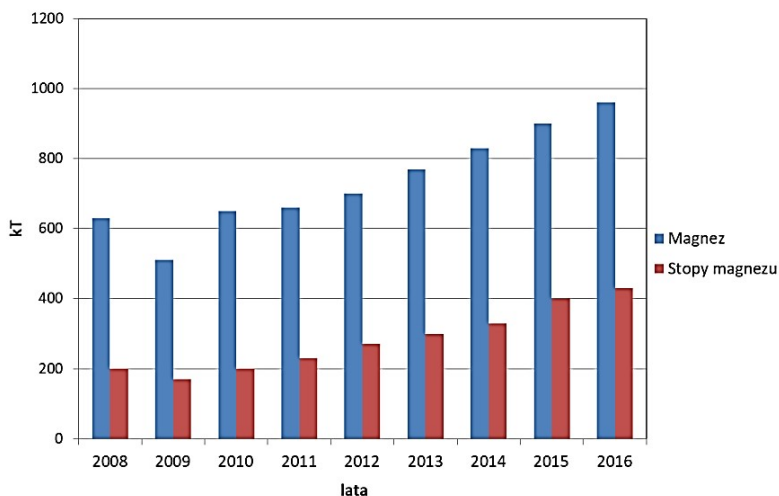
Zwrócono tutaj szczególną uwagę na, wiążącą w swym założeniu, możliwość otrzymania odlewów na części maszyn w formach ceramicznych ze stopów magnezu w technologii precyzyjnego odlewania metodą wytapianych modeli charakteryzujących się w stanie lanym podwyższonymi właściwościami mechanicznymi oraz tribologicznymi.

1. WSTĘP

W ostatnich latach w Unii Europejskiej (UE) coraz większy nacisk kładziony jest na ochronę środowiska między innymi przez eliminację emisji CO₂ do atmosfery. Dotyczy to przede wszystkim obszarów energetyki, jak również transportu. Restrykcje UE opublikowano w pracach [1-3]. W zakresie transportu samochodowego tendencje konstrukcyjne są ukierunkowane na stosowanie silników o małej pojemności (j. ang. downsizing) posiadających stosunkowo dużą moc, które emitują znacznie mniej zanieczyszczeń dzięki zastosowaniu nowych technologii [4]. Wielu producentów redukuje wielkość rozmiarów i pojemności silnika poprzez redukcję ilości cylindrów, dodając urządzenia zwiększające moment obrotowy (pobudzające), stosując turbodoładowania oraz nowoczesne technologie bezpośredniego wtrysku paliwa. Zmniejszenie liczby cylindrów redukuje ilość powierzchni tarcia w silniku, zwiększając tym samym jego wydajność [5, 6]. Ponadto zmniejszenie wielkości silnika powoduje mniejszą masę pojazdu, co również jest bardzo istotne z punktu widzenia zużycia paliwa, zwiększając efektywność pojazdu mierzoną większym zasięgiem oraz mniejszą emisją CO₂ do atmosfery. Redukcja całkowitej masy pojazdu (j. ang. mass reduce) jest drugim kluczowym zagadnieniem konstruktorów współczesnych pojazdów, polegającym na zastępowaniu materiałów o dużej gęstości na rzecz materiałów lekkich (j. ang. lightweight). Obniżanie masy pojazdów jest najbardziej opłacalnym sposobem na zmniejszenie zużycia paliwa oraz emisji gazów cieplarnianych z sektora transportu. Ocenia się, że wyeliminowanie 10% masy całkowitej pojazdu poprawia zużycie paliwa w zakresie 7-10%. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że każdy kilogram zmniejszonej masy w pojeździe spowoduje redukcję dwutlenku węgla o około 20 kg [7].

Podobne trendy polegające na odciążaniu masy widoczne są w przemyśle lotniczym oraz kosmonautyce poprzez poszukiwanie nowych rozwiązań mających na celu znalezienie możliwości zmiany elementów konstrukcyjnych ze stopów aluminium na materiały o znacznie mniejszej masie. Zmniejszenie masy konstrukcji kadłuba, układu i elementów wnętrza o 30% pozwoli na wzrost zdolności operacyjnej o 10%, jak również spowoduje zmniejszenie bezpośrednich kosztów o 10% i wreszcie zmniejszenie zużycia paliwa o 10%, co pozwoli na zmniejszenie oddziaływania na środowisko w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń, jak również hałasu [8].

Materiały zazwyczaj stosowane w pojazdach samochodowych oraz statkach powietrznych to m.in. stal, żeliwo oraz stopy lekkie, przede wszystkim stopy aluminium. Gęstość stali wynosi około $\rho = 7,8 \text{ g/cm}^3$, gęstość żeliwa w zależności od gatunku wynosi $\rho = 6,8\text{--}7,7 \text{ g/cm}^3$, natomiast gęstość stopów aluminium wynosi około $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$. W ostatnich latach coraz częściej w przemyśle motoryzacyjnym stosuje się stopy magnezu, których gęstość jest 4,3 razy mniejsza od gęstości stali oraz 1,5 razy mniejsza od stopów aluminium i wynosi około $\rho = 1,8 \text{ g/cm}^3$. Stopy magnezu charakteryzują się gorszymi właściwościami mechanicznymi oraz ograniczonym zakresem temperatury pracy w porównaniu do powszechnie stosowanych materiałów w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym oraz kosmonautyce [9, 10], co powoduje, że ich zastosowanie jest ograniczone. Najczęściej stopy magnezu są stosowane na m.in.: obudowy skrzyń biegów, elementy konstrukcyjne siedzeń, kokpitów, stelaże kierownic, elementy karoserii, obręcze kół (felgi) oraz realizowane są prace nad lekkimi blokami silników stosowanymi w przemyśle motoryzacyjnym [11-13]. Pomimo stosunkowo niskich właściwości, którymi charakteryzuje się magnez i jego stopy, ich produkcja oraz sprzedaż na rynkach światowych cały czas wzrasta. Największym producentem oraz eksporterem magnezu oraz jego stopów są Chiny. Z raportu przedstawionego ze sprzedaży wynika, że jest to materiał przyszłościowy [14]. Na rysunku 1 przedstawiono tendencje wzrostu eksportu z Chin magnezu i jego stopu w kilotonach (kT) w latach 2008-2016.



Rys. 1. Eksport magnezu i jego stopów z Chin w latach 2008-2016 [14]

Poprawienie właściwości mechanicznych stopów magnezu wymaga prowadzenia interdyscyplinarnych badań w obszarze projektowania i doboru składu chemicznego, optymalizacji składów chemicznych, jak również badań ich mikrostruktury, morfologii, technologii odlewniczych, obróbek cieplno-chemicznych, cieplno-plastycznych oraz badań korozyjnych. Za pomocą tak realizowanych badań będzie możliwe otrzymanie w przyszłości lekkiego, funkcjonalnego materiału, który będzie charakteryzował się stosunkowo wysokimi właściwościami mechanicznymi, odpornością na zużycie oraz odpornością korozyjną.