



Technologia wytwarzania szkieł metalicznych na osnowie magnezu w postaci taśm

J. Krawczyk^a, K. Cesarz-Andraczke^b

^a Studentka Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej, Studenckie Koło Naukowe Materiałów Magnetycznych i Kompozytowych
email: justyna.dziambor@op.pl

^b Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Polska
email: katarzyna.cesarz@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono projekt technologii wytwarzania szkieł metalicznych na osnowie magnezu w postaci taśm. Przeprowadzono optymalizację wielokryterialną dla trzech głównych elementów wykonawczych stanowiska do odlewania taśm na osnowie magnezu: sposób nagrzania stopu $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$, materiał tygla odlewniczego oraz materiał bębna odlewniczego. Biorąc pod uwagę wyniki analizy wybranej metody odlewania oraz rezultaty przeprowadzonej optymalizacji elementów wykonawczych zaprojektowano stanowisko do ciągłego odlewania na wirujący bęben taśm ze szkła metalicznego na osnowie magnezu.

Abstract: This paper presents technology project of Mg-based metallic glasses in the form of ribbon. Multicriterial optimization was performed for the three main elements of a casting station to manufacture ribbon of magnesium based metallic glasses: melting method of $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ alloy, a material for the casting crucible and a material for the casting wheel. Taking into account analysis results of chosen casting method and the optimization results for executive elements the casting station for preparation Mg-based metallic glasses was designed.

Słowa kluczowe: szkła metaliczne, struktura amorficzna, ciągłe odlewanie na wirujący bęben, szkła metaliczne na osnowie magnezu

1. WPROWADZENIE

Szkła metaliczne swoją nazwę zawdzięczają strukturze amorficznej i składowi chemicznemu, który obejmuje metale oraz niemetale. Struktura szkieł metalicznych jest uzyskiwana między innymi dzięki zastosowaniu bardzo dużej szybkości chłodzenia podczas krzepnięcia ciekłego stopu. Szkła metaliczne są metastabilne, co oznacza, że odznaczają się trwałością struktury w temperaturze otoczenia, natomiast przez wygrzewanie w odpowiedniej temperaturze następuje nieodwracalna przemiana powolnego procesu krystalizacji szkła

metalicznego [1-3]. Istnieje wiele metod otrzymywania stopów amorficznych. W zależności od zastosowanej metody wytwarzania szkła metaliczne można uzyskać w postaci taśm lub prętów czy płytek. Taśmy amorficzne nazywa się do konwencjonalnymi szklami metalicznymi, natomiast elementy w postaci prętów i płytek stanowią grupę masywnych szkieł metalicznych (z ang. BMG - Bulk Metallic Glasses) [2]. Do otrzymywania konwencjonalnych szkieł metalicznych wykorzystuje się między innymi metodę natryskiwania ciekłego metalu, splat-cooling, double-roll casting, melt-spinning, metodę laser-spin melting. Najczęściej stosowana jest metoda melt-spinning tzw. ciągle odlewanie na bęben. Metoda ta polega na skierowaniu ciekłego strumienia cieczy metalicznej na zewnętrzną powierzchnię wirującego walca miedzianego, gdzie dynamicznie tworzy się jezioro ciekłego stopu, a następnie formuje się ciągła taśma. Pod wpływem siły odśrodkowej chłodzona z szybkością z zakresu 10^6 - 10^8 K/s taśma odrywa się od powierzchni walca, kontynuując chłodzenie w powietrzu [1-5].

2. PROJEKT TECHNOLOGII WYTWARZANIA SZKIEŁ METALICZNYCH NA OSNOWIE MAGNEZU W POSTACI TAŚM

Szklą metaliczne na osnowie magnezu są materiałem inżynierskim o dużym potencjale aplikacyjnym ze względu na ich jednofazowość i chemiczną homogeniczność, które korzystnie wpływają na własności mechaniczne i odporność na korozję. Dotychczas szkła metaliczne na osnowie magnezu otrzymano w kilku układach równowagi fazowej. Należą do nich: Mg-Cu-Y, Mg-Ni-Y, Mg-Cu-Gd i Mg-Zn-Ca [6].

Celem pracy było zaprojektowanie technologii do ciągłego odlewania taśm ze szkieł metalicznych na osnowie magnezu. Projekt zakłada modyfikację stanowiska do wytwarzania taśm amorficznych znajdującego się w laboratorium technologicznym Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej. Stanowisko to pozwala na otrzymywanie taśm amorficznych metodą melt spinning. Proces ten odbywa się przez stopienie wsadu o określonym składzie chemicznym w tyglu kwarcowym, a następnie odlaniu przez wąską dyszę tygla ciekłego stopu na powierzchnię wirującego bębna. Uderzający w powierzchnię bębna strumień cieczy tworzy jezioro ciekłego stopu, z którego wytwarzana jest taśma.

W celu wytworzenia taśmy szkła metalicznego na osnowie magnezu wybranego stopu przyjęto następujące założenia projektowe:

- materiałem do badań jest stop na osnowie magnezu z dodatkiem cynku i wapnia o składzie $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ (% at),
- postać odlewane szkła metalicznego to taśma o wymiarach: szerokość taśmy 10 mm i grubość taśmy 106 μm ,
- etapy wytwarzania taśmy amorficznej $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ (% at) to: przygotowanie stopu wstępnego, a następnie odlewanie metodą melt spinning.

Ze względu na duże powinowactwo stopów magnezu do tlenu w projekcie przewidziano zastosowanie atmosfery gazu ochronnego. Przeprowadzono optymalizację wielokryterialną, która polega na wyznaczeniu najlepszego poszukiwanego rozwiązania ze względu na wybrane kryteria dla projektowanego stanowiska do ciągłego odlewania taśm ze szkieł metalicznych na osnowie magnezu. Optymalizacji dokonano dla trzech głównych elementów wykonawczych stanowiska do odlewania taśm na osnowie magnezu: sposób nagrzania stopu $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ (tab. 1), materiał tygla odlewniczego (tab. 2) oraz materiał bębna odlewniczego (tab. 3). Wybór sposobu nagrzewania materiału do badań obejmował rozpatrywanie dwóch

koncepcji, a mianowicie za pomocą nagrzewnicy indukcyjnej lub pieca oporowego. Przyjęto następujące kryteria: złożoność konstrukcji (K1), zakres temperatury topienia stopu (K2), maksymalna wydajność przy minimalnym zużyciu energii (K3).

Tabela 1. Wyniki optymalizacji wielokryterialnej urządzenia do topienia stopu $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$
Table 1. Results of multicriterial optimization of the furnace for $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ alloy melting

	K1	K2	K3	Suma K	Konceptcja 1	Konceptcja 2
K1	X	0	0,5	0.5	2	1
K2	1	X	0,5	1.5	2	1
K3	0.5	0.5	X	1	2	2
				3*3=9	6	4
				100%	67%	44%

Zaletami nagrzewnicy indukcyjnej są krótkie czasy topienia, oszczędność zużytej energii jak również małe gabaryty wzbudników przy wysokiej częstotliwości pracy oraz wysoka sprawność urządzenia. Wadą jest konieczność stosowania chłodzenia wodą oraz wyższe koszty zakupu w stosunku do pieca oporowego. Zaletą pieca oporowego jest nieskomplikowana konstrukcja mechaniczna i elektryczna oraz stosunkowo niska cena. Do wad pieca oporowego zalicza się niską sprawność energetyczną oraz długi czas nagrzewania. Z długimi czasami nagrzewania do osiągnięcia odpowiedniej temperatury topienia wiąże się wydłużony czas ekspozycji ciekłego stopu na działanie atmosfery. Na podstawie wyników przeprowadzonej optymalizacji ze względu na przyjęte kryteria z których najistotniejszym była maksymalna wydajność przy minimalnym zużyciu energii, wybrano koncepcję 1, która obejmuje nagrzewnicę indukcyjną.

Dobór materiału na tygiel odlewniczy obejmował rozpatrywanie dwóch koncepcji, a mianowicie za pomocą tygla kwarcowego lub tygla kwarcowego napyłonego Al_2O_3 . Przyjęto następujące kryteria: wytrzymałość na wysoką temperaturę (K1), możliwość wielokrotnego użycia (K2), odporność na szoki termiczne (K3), minimum kosztów (K4).

Tabela 2. Wyniki optymalizacji wielokryterialnej tygla odlewniczego
Table 2. Results of multicriterial optimization for the casting crucible

	K1	K2	K3	K4	Suma K	Konceptcja 1	Konceptcja 2
K1	X	0,5	0.5	1	2	2	3
K2	0.5	X	0.5	0.5	1.5	1	2
K3	0.5	0.5	X	0.5	1.5	3	1
K4	0	0.5	0.5	X	1	3	1
					6*3=18	13	11,5
					100%	72%	64%

Do zalet tygla kwarcowego należy przezroczystość, która umożliwia obserwację procesu, duża odporność na szoki termiczne oraz niska cena tygla. Wadą jest reakcja tygla kwarcowego z magnezem, z czym wiąże się brak możliwości wielokrotnego użytku. Z kolei zaletą tygla napyłanego Al_2O_3 jest brak reakcji z magnezem, przez co tygiel może być wielokrotnie używany, jednak warstwa napyłona (Al_2O_3) uniemożliwia obserwację procesu. Wadą tygla kwarcowego napyłonego Al_2O_3 jest mała odporność na szoki termiczne oraz wysoka cena. Na podstawie wyników przeprowadzonej optymalizacji ze względu na przyjęte

kryteria z których najważniejszym była wytrzymałość na wysoką temperaturę, wybrano koncepcję 1- tygiel kwarcowy.

Dobór materiału bębna odlewniczego obejmował rozpatrywanie trzech koncepcji, a mianowicie za pomocą bębna stalowego z powłoką miedzianą, bębna miedzianego lub bębna aluminiowego. Przyjęto następujące kryteria: minimum kosztów (K1), wytrzymałość mechaniczna (K2), maksymalna przewodność cieplna (K3).

Tabela 3. Wyniki optymalizacji wielokryterialnej dla materiału na bęben odlewniczy

Table 3. Results of multicriterial optimization of casting wheel material

	K1	K2	K3	Suma K	Koncepcja 1	Koncepcja 2	Koncepcja 3
K1	X	0	0.5	0.5	1	1	1
K2	1	X	0.5	1.5	2	3	2
K3	0.5	0.5	X	1	1	3	3
				3*3=9	4.5	8	6.5
				100%	50%	89%	72%

Zaletą bębna miedzianego i aluminiowego jest bardzo dobra przewodność cieplna, która dla miedzi wynosi 370-400 W/(m·K)), a dla aluminium 200 W/(m·K). Charakteryzują się również dobrą odpornością na wysokie temperatury, bardzo dobrą odpornością na korozję oraz podlegają 100% recyklingowi, co skutkuje zmniejszeniem kosztów poeksploatacyjnych. Wadą bębna wykonanego z miedzi bądź aluminium jest wysoki koszt surowca. Bęben stalowy z powłoką miedzianą nie charakteryzuje się tak dobrą przewodnością cieplną jak i odpornością na wysokie temperatury, jak wyżej opisane koncepcje. Na podstawie wyników przeprowadzonej optymalizacji ze względu na przyjęte kryteria z których najważniejszym była maksymalna przewodność cieplna, wybrano koncepcję 2 - bęben miedziany.

Ze względu na wyniki przeprowadzonej optymalizacji wielokryterialnej dla trzech głównych elementów stanowiska do ciągłego odlewania taśm ze szkieł metalicznych na osnowie magnezu przyjęto następujące założenia projektowe, które przedstawiono w tabeli 2.

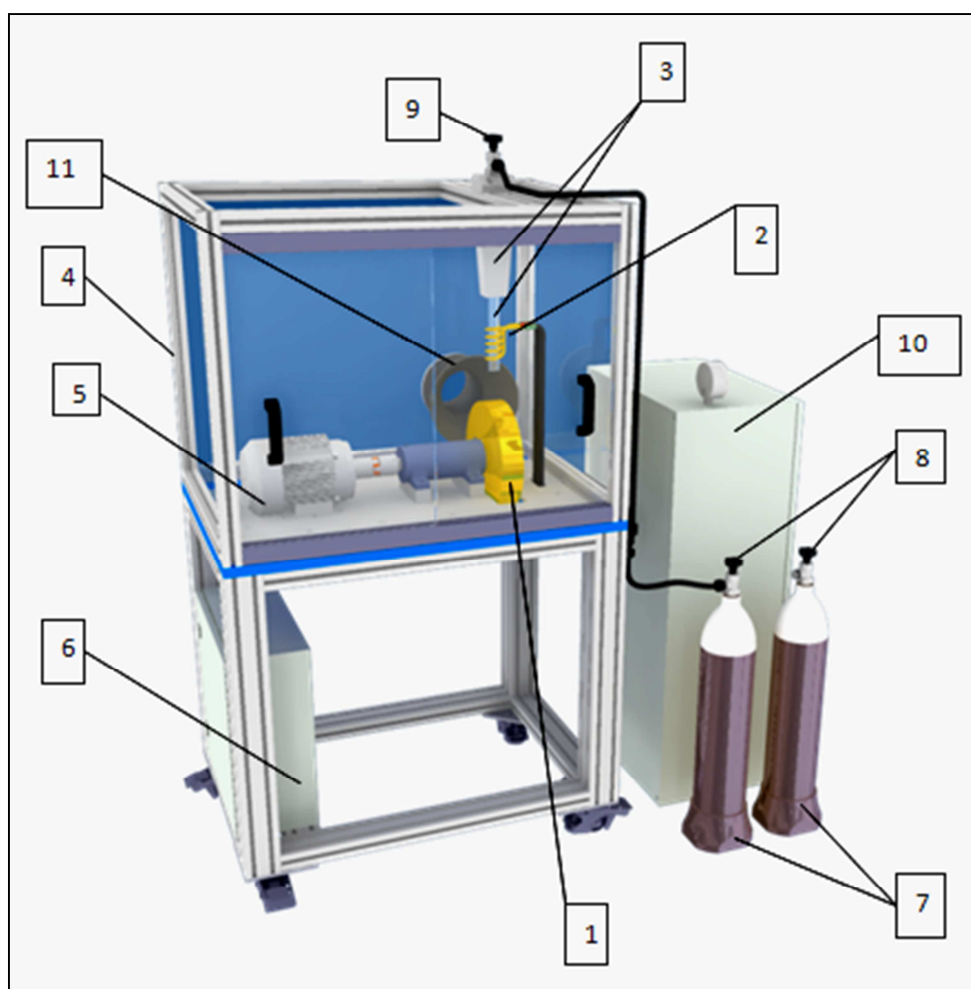
Tabela 4. Założenia projektowe dla koncepcji stanowiska do ciągłego odlewania taśm ze szkieł metalicznych na osnowie magnezu

Table 4. Project assumptions of concept for continuous casting of Mg-based metallic glasses in the form of ribbons

sposób nagrzewania wsadu	nagrzewnica indukcyjna
materiał tygla	szkło kwarcowe
rozmiar dyszy tygla	b × g: 8 mm × 100 μm
odległość pomiędzy dyszą a powierzchnią bębna	h = 0.25 mm
medium chłodzące bęben	woda
atmosfera odlewania	argon
materiał bębna	miedź
obudowa stanowiska	szkło hartowane + profile aluminiowe

W ramach przeprowadzonej optymalizacji dokonano wyboru pieca do nagrzewania stopu, materiału na bęben oraz tygla odlewniczego. Opracowano również metodę przygotowania stopu wstępnego do odlewania szkieł metalicznych na osnowie magnezu. Biorąc pod uwagę wyniki analizy wybranej metody odlewania oraz rezultaty przeprowadzonej optymalizacji elementów wykonawczych zaprojektowano stanowisko do ciągłego odlewania na wirujący

bęben taśm ze szkła metalicznego na osnowie magnezu. W sposób schematyczny na rysunku 2 została przedstawiona koncepcja stanowiska do odlewania taśm metodą melt.



Rysunek 2. Wizualizacja stanowiska do ciągłego odlewania taśm ze szkła metalicznego na osnowie magnezu zrealizowana za pomocą programu INVENTOR FUSION 2012. W skład stanowiska wchodzi: 1. bęben miedziany, 2. cewka indukcyjna, 3. tygiel kwarcowy wraz z uchwytem, 4. obudowa ochronna, 5. układ napędowy, 6. regulator napięć, 7. butle sprężonego argonu, 8. rozdzielacz gazu, 9. wąż z reduktorem, 10. nagrzewnica indukcyjna, 11. otwór odprowadzający taśmę

Figure 2. Visualization of the continuous casting station of Mg-based metallic glass by using INVENTOR FUSION 2012. The station consists of: 1. copper wheel, 2. induction coil, 3. quartz crucible with a handle, 4. protective casing, 5. drive system, 6. voltage regulator, 7. argon cylinder, 8. gas distributor, 9. hose with a reducer, 10. induction heater, 11. drain hole for ribbon

3. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej optymalizacji wielokryterialnej elementów stanowiska takich jak: tygiel odlewniczy, piec oraz bęben odlewniczy i przy uwzględnieniu problemów konstrukcyjnych zaprojektowano technologię ciągłego odlewania taśm ze szkła metalicznych na osnowie magnezu. Najistotniejszym problemem w trakcie opracowania całej technologii

do ciągłego odlewania taśm ze szkieł metalicznych na osnowie magnezu było zapewnienie szczelnej obudowy ochronnej. Projektując ją wzięto pod uwagę tylko materiał przezroczysty, który zapewni możliwość obserwacji procesu, jak również możliwość wykonania obudowy w taki sposób, aby mieć dostęp do elementów aparatury znajdującej się wewnątrz stanowiska.

Proces ciągłego odlewania taśm ze szkieł metalicznych na bęben miedziany nie należy do złożonych procesów. Jednakże należy nadmienić, że wymiary oraz jakość uzyskiwanych taśm są uzależnione od wielu parametrów procesu odlewania (ciśnienie gazu, prędkość liniowa bębna itp.) i warunków (atmosfera, w której jest prowadzony proces odlewania) w jakich jest przeprowadzany.

LITERATURA

1. K. Ziewiec, Szkła metaliczne otrzymywane z jednorodnej fazy ciekłej oraz z zakresu niemieszalności cieczy, Wydawnictwo Naukowe UP, Kraków, 2011.
2. Z. Kierniecki, L. Gardyński, Szkła metaliczne - materiał przyszłości, w: Inżynierowie nowej ery, wydawca Politechnika Lubelska, 2010, s. 169-174.
3. R. Zallen, Fizyka ciał amorficznych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1994.
4. Ł. Cieślak, D. Szewieczek, J. Tyrlik-Held, W. Mazur, Stanowisko do ultraszybkiego chłodzenia stopów metali ze stanu ciekłego, Instytut Metaloznawstwa i Spawalnictwa Politechniki Śląskiej, 1983.
5. B. Ciszewski, B. Przetakiewicz, Nowoczesne materiały w technice, Bellona, Warszawa, 1993.
6. Y. Wang, M. J. Tan, W. E. Jarfors, Corrosion performance of melt-spun $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ metallic glass in artificial sweat, Journal of Materials Science, 2012.