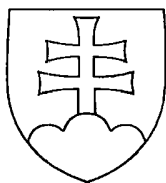


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 07.11.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/184 867
(32) Dátum priority: 21.01.94
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 05.02.97
(86) Číslo PCT: PCT/US94/12882, 07.11.94

(21) Číslo dokumentu:

1166-95

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 22C 23/00

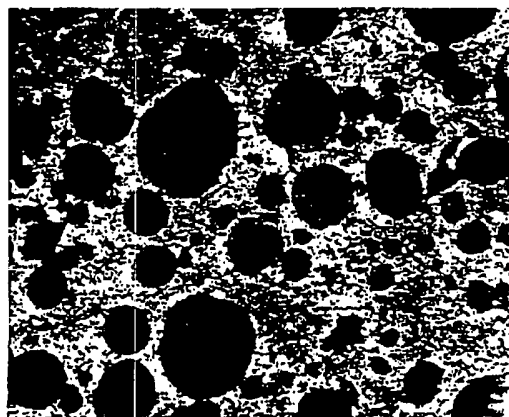
(71) Prihlasovateľ: BRUSH WELLMAN INC., Cleveland, OH, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Marder James M., Shaker Heights, OH, US;
Haws Warren J., Cleveland, OH, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Zliatiny horčíka s obsahom berýlia a spôsob ich výroby**

(57) Anotácia:

Zliatiny horčíka s obsahom berýlia, ktoré obsahujú 1 až 99 % hmotnostných berýlia a zvyšok tvorí horčíková zložka, sú zbavené intermetallickej zlúčeniny $MgBe_{13}$. Spôsob výroby týchto zliatin spočíva v tom, že sa zmieša zložka s obsahom horčíka v práškovej forme a zložka s obsahom berýlia v práškovej forme a výsledná zmes sa zohreje na teplotu, pri ktorej dôjde k roztaveniu zložky s obsahom horčíka, a tým k vzniku polotuhej suspenzie tuhého berýlia v kvapalnej zložke s obsahom horčíka, získaná suspenzia sa spracuje odliatím.



Zliatiny horčíka s obsahom berýlia a spôsob ich výroby

Oblasť techniky

Vynález sa týka zliatin horčíka a berýlia a spôsobu výroby týchto zliatin a ich spracovanie na používané výsledné výrobky.

Doterajší stav techniky

Až dosiaľ nie sú známe použiteľné štruktúrne zliatiny berýlia a horčíka. Dostupné informácie v danej oblasti techniky uvádzajú tvorbu MgBe_{13} , krehkej intermetalickej zlúčeniny, ktorá nemôže byť využitá žiadnym praktickým spôsobom, ako bolo opísané v publikácii Stonehouse, Distribution of Impurity Phases, Beryllium Science and Tech., 1979, zv. 1, str. 182 až 185. Obchodne dodávané berýlium zvyčajne obsahuje menej než 1000 ppm horčíka ako zvyšok po redukcii BeF_2 pri bežne vykonávanom čistiacom postupe a aj toto stopové množstvo horčíka je prítomné vo forme intermetalickej zlúčeniny MgBe_{13} podľa publikácie Walsh, Production of Metallic Beryllium Science and Tech., 1979, zv. 2, str. 8.

Včasný výskum, ktorý bol vykonaný v Los Alamos Scientific Laboratory, skupinou F. H. Ellingera dokázal, že pri redukcii BeF_2 roztaveným horčíkom sa vytvára intermetalická zlúčenina MgBe_{13} , pri riedení vopred pripravenej zliatiny hliníka a berýlia horčíkom potom vzniká najmä MgBe_{13} vo forme dendritov s obsahom 34,4 % berýlia podľa publikácie Elliott, Preparation and Identification of MgBe_{13} , Metallurgy and Ceramics, 13. vydanie, 1958, str. 1 až 10. Ďalšie výskumy potvrdili nevýhody uvedenej intermetalickej zlúčeniny, vytvorenej poréznym práškovým berýliom, infiltrovaným roztaveným horčíkom, hlavnou nevýhodou je krehkosť týchto materiálov podľa Jones, Preparation of Beryllium-Magnesium Alloys by Powder Metallurgical Methods, United Kingdom Atomic Energy Authority Memorandum, 1961, AERE M 828. Jones pozoroval, že vzniknuté zliatiny mali štruktúru, ktorá bola

tvorená sieťou $MgBe_{13}$, obklopujúcou častice berýlia, čo prispievalo ku krehkosti a vysokej tvrdosti materiálu.

Použitie berýlia ako ochranného materiálu v priebehu spracovania zliatin s vysokým obsahom horčíka je známe. Berýlium sa používa na zabránenie oxidácie horčíka v priebehu prepravy a distribúcie základných zliatin na ďalšie spracovanie. Napríklad sú vyrábané a dodávané (Brush Wellman Inc., Elmore, Ohio) pelety s vysokým obsahom horčíka a najviac 5 % berýlia. Tieto pelety sú vyrábané tak, že sa za horúca zlisujú práškové zliatiny horčíka a práškové berýlium. Zvyšok berýlia vo výslednom produkte s vysokým obsahom horčíka je nižší než 0,1 %.

Bežné spracovanie kovov v polotuhom stave je spôsob spracovania, ktorý využíva výhody nízkej zjavnej viskozity, ktorú je možné dosiahnuť v prípade, že sa kovy, roztavené teplom v priebehu chladnutia kontinuálne a energicky miešajú, ako bolo opísané v publikácii Brown, Net-shape Forming Via Semi-solid Processing, Advanced Materials and Processes, január 1993, str. 327 až 328. V súčasnej dobe sa používa rôzna terminológia na opis spracovania kovov v polotuhom stave na použiteľné výrobky. Ide napríklad o reologické odlievanie, odlievanie vo forme suspenzie, kovanie v polotuhom stave a podobne. Každý z týchto pojmov je spojený s variáciami v rôznych stupňoch v priebehu uvedeného spracovania alebo závisí na type zariadenia použitého na toto spracovanie.

Spracovanie v polotuhom stave sa zvyčajne začína zohriatím kovu alebo kovov nad ich teplotu tuhnutia za vzniku roztaveného kovu alebo zliatiny. Sú známe rôzne postupy, ako podrobiť skvapalnený kov strihovému namáhaniu v priebehu pomalého chladnutia tak, aby sa *in situ* vytvárali v tavenine dispergované častice s rovnobežnými osami. Za týchto podmienok sa uvádza, že kov sa nachádza v "tixotropnom" stave alebo v stave polotuhej suspenzie. Tixotropné suspenzie sú charakterizované nedendritickou mikroštruktúrou a môžu byť spracované pomerne ľahko v bežnom priemyselnom zariadení za umožnenia automatizácie postupu a jeho presného riadenia,

takže sa zvyšuje produktivita pri získavaní odlievateľných alebo lisovaných materiálov, ako bolo opísané v Kenney, Semisolid Metal Casting and Forging, Metals Handbook, 9. vydanie, 1988, zv. 15, str. 327 až 338.

Nedendritická mikroštruktúra polotuhých kovov bola opísaná v US patentovom spise č. 3 902 544 (Flemings). Postup, uvedený v tomto patentovom spise je reprezentačný pre známe postupy, ktoré sa snažia o vysoké využitie strihových síl pri pomalom chladnutí tak, aby vznikla disperzia častíc s rovnakým smerom uloženými osami a tým nedendritická mikroštruktúra, ako bolo podrobnejšie opísané tiež v publikácii Flemings, Behavior of Metal Alloys in the Semisolid State, Metallurgical Transactions, 1991, zv. 22A, str. 957 až 981.

Uverejnený výskum bol zameraný na snahu porozumieť princípu, na základe ktorého dochádza k deformácii a fragmentácii dendritických štruktúr pri strihovom namáhaní pri vysokých teplotách. Bolo zistené, že polotuhé zliatiny majú viskozity, ktoré vzrastú na niekoľko desiatok až stoviek Pa v závislosti na strihovom namáhaní podľa Kenney, Semisolid Metal Casting and Forging, Metals Handbook, 9. vydanie, 1988, zv. 15, str. 327, pričom viskozita polotuhého kovu, meraná v priebehu kontinuálneho chladenia je funkciou použitých strihových síl, táto viskozita sa znižuje so zvyšujúcim sa strihovým namáhaním podľa publikácie Flemings, Behavior of Metal Alloys in the Semi-solid State, ASM, News, september 1991, str. 4 až 5.

Dôsledkom týchto výskumov bola snaha, vyvinúť rôzne postupy na energické miešanie skvapalnených kovov tesne pred alebo v podstate súčasne s ich privádzaním do formy tak, aby bol dosiahnutý približne guľovitý tvar častíc alebo jemne zrnitá mikroštruktúra kovu v polotuhom stave. Na tento účel boli vyvinuté dva hlavné postupy.

- 1) reologické lisovanie, pri ktorom sa v oddelenom miešacom zariadení vytvorí tavenina, ktorá sa vloží do formy,
- 2) kovanie v polotuhom stave, pri ktorom sa odleje vo forme, vybavenej miešadlom sochor, čím sa priamo v

tavenine vytvára mikroštruktúra s obsahom guľovitých častíc.

Napríklad v US patentovom spise č. 4 229 210 (Winter) sa opisuje spôsob vytvorenia turbulentného pohybu v chladnúcich kovoch za využitia elektrodynamických síl a oddeleného miešacieho zariadenia, v ďalších US patentových spisoch č. 4 434 837 a 4 457 355 (Winter) sa opisujú formy, vybavené magneticko-hydrodynamickým miešadlom.

Na vytvorenie strihových síl v chladnúcich kovoch za vzniku polotuhej suspenzie boli vytvorené rôzne postupy miešania týchto kovov. Napríklad v US patentových spisoch č. 4 482 012 (Young), 4 607 682 (Danzig) a 4 642 146 (Ashok) sa opisujú spôsoby elektromagnetického miešania za vzniku požadovaných strihových síl v skvapalnenom kove. Mechanické miešanie na tento účel bolo opísané v US patentových spisoch č. 4 771 818 (Kenney), 5 186 236 (Gabathuler) a 4 510 987 (Collot).

Použitie technológií na spracovanie kovov v polotuhom stave známym spôsobom na zliatiny horčíka s obsahom berýlia nie je možné využiť vzhľadom na to, že teplota topenia berýlia je vyššia než 1280 °C. Pri takýchto teplotách dochádza za bežných podmienok pri atmosferickom tlaku k odparovaniu horčíka už pri jeho teplote varu 1100 °C podľa publikácie Elliot, Preparation and Identification of $MgBe_{13}$, Metallurgy and Ceramics, 13. vydanie, 1958, str. 1 až 10. Bežne známe postupy, vykonávané v polotuhom stave by vyžadovali počiatočné zohriatie berýlia až k jeho skvapalneniu nad 1200 °C, čo by spôsobilo odparenie horčíka varom. Týmto spôsobom v skutočnosti dochádza pri používaných priemyselných postupoch k odstráneniu horčíka ako nečistoty z berýlia v priebehu jeho čistenia podľa publikácie Stonehouse, Distribution of Impurity Phases, Beryllium Science and Tech., 1979, zv. 1, str. 184.

Vynález si kladie za úlohu navrhnúť vyriešenie uvedeného problému tak, aby bolo možné pripraviť použiteľné zliatiny horčíka a berýlia, navrhnuté má byť tiež zlepšené spracovanie kovových zliatin v polotuhom stave.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvorí zliatina horčíka a berýlia, obsahujúce 1 až 99 % hmotnostných berýlia, pričom zvyšné množstvo je tvorené horčíkom, zliatina je zbavená intermetallickej zlúčeniny $MgBe_{13}$.

Vo výhodnom uskutočnení má zliatina berýlia s horčíkom modul pružnosti vyšší o 100 až 400 % než modul pružnosti horčíka.

Podstatu vynálezu tvorí aj spôsob spracovania v polotuhom stave, ktorý nevyžaduje zohriatie materiálu na veľmi vysoké teploty až nad teplotu tuhnutia u niektorých kovov, napríklad v prípade berýlia.

Pri spracovaní zliatin v polotuhom stave spôsobom podľa vynálezu nie je vyžadované použitie strihových síl.

Podstatu vynálezu teda tvorí spracovanie zliatin horčíka v polotuhom stave s obsahom 1 až 99 % hmotnostných práškoveho berýlia, pri ktorom odpadá nevyhnutnosť spracovania kovu v úplne kvapalnom stave.

Podstatu vynálezu tvorí aj postup, pri ktorom je možné vytvoriť výrobky s presným a čistým tvarom z horčíka s obsahom podstatného množstva berýlia.

Podstatu vynálezu tvoria tiež zliatiny, ktorých nízka hustota sa blíži hustote horčíka, súčasne majú zliatiny vysoký modul pružnosti, ktorý sa blíži modulu pružnosti pre berýlium.

Podstatu vynálezu tvorí aj postup, ktorým je možné získať presné výrobky zo zliatin na báze horčíka s obsahom berýlia v rozmedzí 1 až 99 % hmotnostných bez tvorby intermetallickej zlúčeniny horčíka a berýlia.

Vynález teda zahrňuje postupy, ktorými je možné získať základné zliatiny horčíka a berýlia tak, aby bolo možné získať výrobky čistého tvaru zo zliatin horčíka a berýlia s obsahom podstatného množstva berýlia. Pod pojmom "čistý tvar" sa rozumejú výrobky s tvarom, ktorý sa veľmi blíži svojmu konečnému tvaru, to znamená, že výrobok po vylisovaní vyžaduje len veľmi malé ďalšie opracovanie pred svojím

konečným použitím.

Fázový diagram na obr. 1 bol uvedený v publikácii Nayeb-Hashemi, The Beryllium-Magnesium System, Alloy Phase Diagrams Monograph, ASM International, 1987, str. 116. V porovnaní s fázovými diagramami pre iné zliatiny je diagram pre horčík a berýlium pomerne neúplný a odráža súčasný stav znalostí, ktorý je veľmi obmedzený pre tento systém, ako bolo uvedené tiež v Brophy, Diffusion Couples and the Phase Diagram, Thermodynamics of Structure, 1987, str. 91 až 95. Avšak aj napriek tomu, že je z uvedeného diagramu úplne zrejmé, že dochádza k tvorbe intermetalickej zlúčeniny MgBe_{13} .

Vynález opisuje nové použitie tuhých častíc berýlia, ktoré sú dispergované v roztavenom alebo práškovom horčíku za vzniku zliatin horčíka s obsahom berýlia, pri tomto použití celkom neočakávane nedochádza k tvorbe nežiadúcej intermetalickej zlúčeniny MgBe_{13} , čo dovoľuje spracovanie týchto nových zliatin horčíka s obsahom berýlia v polotuhom stave.

Nové zliatiny majú hustotu, ktorá sa blíži hustote iných známych zliatin horčíka a súčasne majú modul pružnosti, ktorý sa blíži modulu pružnosti berýlia a zvyšuje sa s obsahom berýlia. Tento modul pružnosti sa blíži modulu pružnosti lineárnej kombinácie množstva horčíka pri 6,6 miliónoch PSI a množstvo berýlia pri 44 miliónoch PSI. To je v súlade so "zákonom zmesí", bežne uznávaným na predpovedanie vlastností zliatin hliníka a berýlia, ktoré majú podobnú štruktúru.

Zliatiny podľa vynálezu nie je možné vytvoriť bežnými metalurgickými postupmi za použitia ingotov ani známymi atomizačnými postupmi. Spôsob podľa vynálezu spočíva v tom, že sa berýlium vo forme tuhých častíc mieša s horčíkom v kvapalnom alebo tuhom stave. Tuhé častice berýlia sa pridávajú do kvapalného alebo práškového horčíka, čím vzniká požadovaná zmes materiálov bez tvorby intermetalickej zlúčeniny. V nasledujúcej tabuľke I sú zhrnuté vlastnosti rôznych zliatin horčíka s obsahom berýlia podľa vynálezu.

Vzhľadom na to, že východiskovým materiálom je zmes dvoch práškových materiálov, pričom nie je možné pozorovať zjavnú tendenciu týchto dvoch práškov na oddelenie v priebehu tohto postupu, je možné pripraviť zliatiny, ktoré obsahujú 1 až 99 % hmotnostných berýlia, zvyšok tvorí horčík. Jednou z najnaliehavejších požiadaviek trhu je požiadavka získať zliatiny na báze horčíka s vyšším modulom elasticity bez zvýšenia hustoty týchto zliatin.

T a b u ľ k a I

Porovnanie vlastností zliatin AZ-91D/Be

Be % hmot.	hustota (g/cm ³)	modul (MSI)	E/Rho (cm x 10 ⁶)	CTE (cm/cm/°Fx10 ⁻⁶)
0	1,798	6,5	252,9	14,5
5	1,798	8,3	324,1	14,1
10	1,798	10,2	395,2	13,7
15	1,798	12,0	466,3	13,3
20	1,826	13,9	537,5	12,9
25	1,826	15,7	608,6	12,5
30	1,826	17,6	679,7	12,1
35	1,826	19,4	750,8	11,7
40	1,826	21,3	821,9	11,3
45	1,826	23,2	893,1	10,9
50	1,826	25,0	964,2	10,5
62	1,826	29,6	1134,9	9,5
70	1,826	32,6	1248,7	8,9
80	1,826	36,4	1390,9	8,5
90	1,577	40,2	1533,1	7,2
100	1,577	44,2	1675,6	6,4

Ako je zrejmé z tabuľky I, je možné dosiahnuť kontinuálne variácie vlastností zliatin horčíka a berýlia podľa obsahu týchto kovov zo zliatiny. Napríklad pri vzraste obsa-

hu berýlia o 5 % hmotnostných sa získa o 28 % vyšší modul pružnosti pri tej istej hustote v porovnaní so zliatinou, obsahujúcou len nižšie množstvo horčíka. Znamená to, že už pri minimálnom pridaní 5 % hmotnostných berýlia je možné spôsobom podľa vynálezu dosiahnuť aspoň o 25 % vyšší modul pružnosti.

Vo výhodnom uskutočnení vynálezu sa mieša práškové berýlium s guľovitými časticami, získané s výhodou atomizáciou kvapalného berýlia s horčíkom vo forme práškov, hoblín alebo iných hrubších častíc. Práškové berýlium s guľovitými časticami sa s výhodou získava atomizáciou inertným plynom, čo je postup, bežne v danej oblasti techniky známy. Použitie atomizovaného berýlia je pri spracovaní spôsobom podľa vynálezu veľmi výhodné vzhľadom na to, že guľovitý tvar častíc zlepšuje možnosť tvarovania výrobku a je tiež príčinou menšej erózie na povrchu zariadenia, použitého pri uskutočnení celého postupu.

Ďalšie postupy na výrobu práškového berýlia boli opísané v publikácii Stonehouse, Distribution of Impurity Phases, Beryllium Science and Tech., 1979, zv. 1, str. 182 až 184. Je však možné použiť aj mleté berýlium spolu s práškovým berýliom s guľovitými časticami alebo namiesto práškového berýlia. Mleté berýlium sa bežne získava v rázových mlynoch známym spôsobom. Je možné použiť bežné štandardné postupy na drvenie alebo mletie, ako boli opísané napríklad v publikáciách Marder, P/M Lightweight Metals, Metals Handbook, 9. vydanie, 1984, zv. 77, str. 755 až 763, Stonehouse a Marder, Beryllium, ASM International Metals Handbook, 10. vydanie, 1990, zv. 2, str. 683 až 687 a Ferrera, Rocky Flats Beryllium Powder Production, United Kingdom Atomic Energy Authority Memorandum, 1984, zv. 2, JOWOG 22/M20. Vo všetkých prípadoch bol východiskový materiál s obsahom berýlia, použitý pri výskume dodávaný firmou Brush Wellman Inc., Elmore, Ohio.

Obchodne dodávaný horčík a práškové zliatiny horčíka je možné získať napríklad od Reade Manufacturing Co., Lakehurst, New Jersey, táto firma dodáva zliatinu na báze horčí-

ka, obsahujúcu 9 % hliníka a 1 % zinku pod označením AZ-91D. Ďalšie známe výrobky s obsahom horčíka vrátane čistého horčíka sú tiež vhodné na spracovanie spôsobom podľa vynálezu, ide napríklad o produkty, ktoré sú dodávané firmou Dow Chemical Co., Midland, Michigan.

Vo výhodnom uskutočnení sa postupuje tak, že sa tuhá zmes práškoveho berýlia s guľovitými časticami a horčíka vo forme triesok alebo hoblín zohrieva na teplotu, pri ktorej dochádza len k roztaveniu zložiek na báze horčíka, typicky nad teplotu 650 °C, čím vzniká suspenzia častíc práškoveho berýlia v roztavenom horčíku. Týmto spôsobom vzniká polotuhá suspenzia horčíka a berýlia bez zohrievania na extrémne teploty, táto polotuhá zmes má nedendritickú mikroštruktúru, bez toho aby bolo nutné použiť v roztavenom kove strihové namáhanie.

Na obr. 2 je znázornená mikrofotografia s nedendritickou časťou berýlia v štruktúre zliatiny horčíka a berýlia, štruktúra bola získaná tak, že bol vo vákuu za horúca lisovaný práškový horčík s práškovým berýliom pri teplote vyššej než 650 °C spôsobom podľa vynálezu. Štruktúra z obr. 2 je použiteľná priamo na vytváranie ďalších výrobkov, je napríklad možné ju podrobiť bežnému spracovaniu, ako valcovaniu, kovaniu alebo vytlačaniu alebo je možnú ju nechať stuhnúť a uchovať ju na ďalšie použitie.

Materiál z obr. 2 je možné použiť na ďalšie spracovanie v polotuhom stave za vzniku výrobkov s čistým tvarom. Na obr. 3 je mikrofotografia, na ktorej je znázornená požadovaná štruktúra po takom spracovaní zliatiny horčíka a berýlia, ktorých mikroštruktúra bola znázornená na obr. 2. Uvedený postup nezahŕňa spracovanie za použitia strihových síl pred tuhnutím. Je zrejmé, že štruktúry na obr. 2 a 3 sú zbavené nežiadúcej intermetalickej zlúčeniny. Tixotropné zmesi so štruktúrou, zodpovedajúcou štruktúre na obr. 3, je možné spracovať vstrekaním alebo lisovaním za použitia vhodného zariadenia na vytlačovanie alebo vhodných lisovacích foriem. Typicky sa tieto postupy vykonávajú v zariadení, podobnému zariadeniu na lisovanie plastických hmôt vstrekaním.

Bežné spracovanie v polotuhom stave je tvorené dvoma hlavnými stupňami, pričom v prvom stupni sa pripravuje východiskový materiál s vhodnou mikroštruktúrou a v druhom stupni dochádza k vytvoreniu žiadúceho tvaru v polotuhom stave. Spôsob podľa vynálezu nevyžaduje vytvorenie surového materiálu v prvom stupni vzhľadom na to, že sa požadovaná štruktúra okamžite a samovoľne vytvorí pri zohriati dvoch práškových zložiek nad teplotu tuhnutia len jednej z týchto zložiek.

Nedochádza alebo takmer nedochádza k rozpustnosti berýlia v horčíku alebo horčíka v berýliu. To znamená, že teplota spracovania materiálu, ktorý má byť spracovaný v polotuhom stave spôsobom podľa vynálezu zostáva rovná alebo je nižšia než teplota tuhnutia zložky, bohatej na horčík, 650 °C. Táto skutočnosť dovoľuje použitie menej zložitého zariadenia a pomerne menej nákladných zariadení, ktoré nemusia byť konštruované tak, aby odolávali extrémnym teplotám, ktoré sa musia dosiahnuť pri tavení berýlia.

Zvolená teplota spracovania je určená požadovaným objemom frakcie tuhého materiálu v suspenzii. Presné množstvo tuhého podielu v suspenzii je určené množstvom pridaného tuhého berýlia a prípadného tuhého podielu čiastočne roztavene j zložky s obsahom horčíka.

Pomerne nízke teploty, pri ktorých prebieha spôsob podľa vynálezu taktiež obmedzujú možnosť tvorby intermetalickej zlúčeniny horčíka a berýlia. V prípade, že sa pridajú k horčíku ďalšie zložky, napríklad hliník, čo ďalej zníži pracovnú teplotu, dochádza v podstate k eliminácii akejkoľvek zvyšnej potenciálnej reaktivity horčíka a berýlia. Tieto nové prvky spôsobu podľa vynálezu spracovávať zliatiny horčíka a berýlia na výrobky čistého tvaru pri nízkych teplotách, typických pre materiály s vysokým obsahom horčíka.

Dva najčastejšie používané postupy spracovania v polotuhom stave na výsledné výrobky sú"

- 1) kovanie v polotuhom stave za tixotropných podmienok, pri ktorom sa výsledný tvar získava v uzavretej forme alebo vtlačením pomocou piestu do dutej formy alebo

- 2) tixotropné lisovanie v polotuhom stave, pri ktorom sa polotuhý kov privádza do dutej formy pomocou závitovky.

Oba tieto základné postupy je možné použiť pri spracovaní zliatin, získaných spôsobom podľa vynálezu, ako bude ďalej uvedené v príkladovej časti prihlášky.

Pokusy, ktorých vykonanie je opísané v nasledujúcich príkladoch 1 až 7, boli použité na získanie výliskov čistého tvaru za použitia zliatin horčíka s obsahom tuhého práškového berýlia. tieto zliatiny horčíka a berýlia boli vyrobené v polotuhom stave a použité na 1) tixotropné lisovanie, 2) zmrazenie *in situ* a 3) kovanie v uzavretej forme. Z výsledkov, uvedených v týchto príkladoch vyplýva, že zliatina horčíka s tuhými časticami berýlia je na uvedené účely použiteľná aj v prípade, že bola získaná bez strihových síl.

Pred začiatkom pokusov bolo inštalované zariadenie, zaistujúce bezpečnosť zo zdravotného a bezpečnostného hľadiska vrátane prídavnej ventilácie HEPAVAC. Periodicky boli odoberané vzorky vzduchu. Všetci, ktorí prichádzali s materiálom do styku, boli vybavení maskami s filtrami a ochranným odevom. Podrobnosti o bezpečnostných opatreniach sú k dispozícii u firmy Brush Wellman Inc., Cleveland, Ohio.

Bolo použité lisovanie v polotuhom stave, vyvinuté Thixomat Corporation, Ann Arbor, Michigan, podľa licencie na báze patentových spisov č. 4 694 881, 4 694 882 a 5 040 589 (Dow Chemical Company, Midland, Michigan). Uvedené patentové spisy sa týkajú spôsobu a zariadenia na lisovanie kovových zliatin vstrekaním. Tak, ako je uvedené v týchto patentových spisoch v odstavcoch, týkajúcich sa známeho stavu techniky, vrátane nových poznatkov, uvedených v týchto patentových spisoch, je možné dosiahnuť nedendritickú mikroštruktúru spracovaním zliatin len použitím strihových síl v kvapalných alebo v podstate kvapalných kovoch. Pre pokusy, vykonané v príklade 1 až 5, bolo zariadenie trochu modifikované, takže nedošlo k použitiu týchto častí zariadenia, ktoré sa používajú na zavedenie strihových síl v roztavených kovoch na získanie nedendritickej mikroštruktúry zliatin.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Na obr. 1 je znázornený fázový diagram, bežne uznávaný pre zliatiny horčíka a berýlia.

Na obr. 2 je znázornená mikrofotografia, uvádzajúca v žiaducom nedendritickom stave zliatinu horčíka a berýlia.

Na obr. 3 je znázornená mikrofotografia so štruktúrou zliatiny horčíka a berýlia, ktorá je totožná so zliatinou na obr. 2, po spracovaní v polotuhom stave na konečný výrobok.

Príklady uskutočnenia vynálezu

P r í k l a d 1

Príprava východiskového materiálu

Základným použitým materiálom bola vyššie uvedená zliatina AZ-91D, berýlium bolo pridané vo forme prášku S-200F. Bol použitý materiál Thixomag AZ-91D ako horčík vo forme hoblín (Dow Magnesium, Freeport, Texas). Presné zloženie AZ-91D je uvedené v nasledujúcej tabuľke II.

Berýlium bolo pridané vo forme malých častíc, pripravených na použitie 60 % berýlia lisovaním za horúca vo vákuu spolu s práškom AZ-91D (200 mesh, Reade Manufacturing Co., Lakehurst, New Jersey) a práškovým mletým berýliom S-200F (Brush Wellman Inc., Elmore, Ohio).

T a b u ľ k a II

Zloženie AZ-91D

prvok	% hmotnostné	
hliník	8,5	- 9,5
berýlium	0,0004	- 0,001
zinok	0,5	- 0,9
meď	0,00	- 0,01
nikel	0,00	- 0,001
kremík	0,00	- 0,02
mangán	0,17	- 0,32
železo	0,000	- 0,004
ostatné	0,01 maximálne	
horčík	zvyšok	

Práškové materiály boli miešané 10 minút v miešacom zariadení s dvojitou závitovkou s objemom 0,1 m³. Teplota pri lisovaní vo vákuu bola udržiavaná 4 až 6 hodín na hodnote 566 °C. Bolo dosiahnuté 86 % teoretickej hustoty. Vylisovaný materiál bol očistený od prípadnej kontaminácie uhlíkom z lisovacej formy a spracovaný na hobliny. Tieto hobliny s obsahom 62 % berýlia boli zriedené hoblinami Thixomag AZ-91D na získanie zliatin s nižším obsahom berýlia. Získané materiály potom boli miešané v miešacom zariadení Thixomat Corporation, Racine, Wisconsin.

P r í k l a d 2

Počiatočný pokus

Postup bol najskôr stabilizovaný za použitia AZ-91D bez pridania berýlia. Teploty v oblasti zásobníka a závitovky boli typické na použitie v prípade AZ-91D, teplota trysky sa pohybovala v blízkosti 577 °C. Hneď ako bol dosiahnutý stály

priebeh postupu, boli do prídavacieho zásobníka uložené hobliny s obsahom berýlia. Pri prvom pridaní bolo pridaných približne 20 kg hoblín s obsahom 60 % berýlia bez riedenia k približne 7,5 kg materiálu Thixomag v prídavacom zásobníku, vznikla teda zmes, veľmi obohatená o hobliny s obsahom berýlia, čím došlo k rýchlemu upchatiu systému. Zvýšenie teploty nad teplotu tuhnutia AZ-91D neviedlo k uvoľneniu závitovky.

Bolo potrebné celé zariadenie rozložiť, čím bolo zistené, že časti závitovky a výstupu zo závitovky boli upchaté takmer čistým práškovým berýliom. Metalografická analýza dokázala, že sa podstatný podiel berýlia nachádzal vo forme aglomerátov, ktoré vznikli zaklínením častíc pri vysokom tlaku pri príliš vysokom obsahu práškoveho berýlia. Do zariadenia bola uložená ďalšia závitovka, zariadenie bolo vyčistené a znova zostavené a boli vykonané ďalšie pokusy.

P r í k l a d 3

Druhý pokus

Rovnako ako pri prvom pokuse bol postup najskôr stabilizovaný za použitia AZ-91D pred pridaním berýlia so systému. Teploty vo všetkých oblastiach zariadenia boli udržiavané nad teplotu tuhnutia pre AZ-91D, 597 °C. Materiál Thixomag bol pridaný v 30 podieloch, potom bol prívod vypnutý a zariadenie bolo ponechané v chode až do vyprázdnenia. Potom bolo do prídavacieho zásobníka uložených 11,2 kg 30% berýlia a 4 kg čistého materiálu Thixomag, pričom zásobník už obsahoval približne 7,2 kg Thixomag. Materiál v zásobníku teda obsahoval 15 % hmotnostných berýlia. Tento materiál bol do zariadenia pridaný po 10 podieloch a bolo vykonané úspešne 20 odliatkov. Potom bolo nutné systém vypnúť z dôvodu bežnej údržby prídavného zariadenia.

P r í k l a d 4

Tretí pokus

Pokus bol zahájený zvyčajným spôsobom, pridávací zásobník obsahoval materiál s obsahom 15 % hmotnostných berýlia. Po spracovaní 30 podielov bolo do zásobníka pridaných 11 kg materiálu s obsahom 30 % hmotnostných berýlia, takže pridávací zásobník obsahoval materiál s 22 až 28 % hmotnostnými berýlia podľa účinnosti miešacieho systému. Po pridaní 58. podielu bolo do pridávacieho zásobníka pridaných ešte 8,8 kg materiálu s obsahom 30 % hmotnostných berýlia. po pridaní ešte ďalších podielov sa v závitovke začal zvyšovať tlak. Bolo možné vyrobiť ešte niekoľko odliatkov, avšak boli pozorované ťažkosti pri chode zariadenia. Teplota trysky bola zvýšená na 610 °C, avšak došlo k upchatiu. Chod zariadenia bol skončený a bolo zistené, že zliatina obsahovala približne 12,5 % berýlia.

Úspech, ktorý bol dosiahnutý pri výrobe veľkého radu odliatkov s obsahom 12,5 % hmotnostných berýlia dokázal použiteľnosť postupu a naznačil smer ďalšieho zlepšenia. Výhody uvedenej zliatiny pre mechanické aplikácie sú zrejmé z údajov, uvedených v tabuľke I. Pri obsahu berýlia 12,5 % hmotnostných je hodnota modulu pružnosti približne 93×10^6 kPa, čo znamená zlepšenie o približne 70 % v porovnaní s použitím samotného horčíka, pričom je zachovaná porovnateľná hustota a koeficient rozťažnosti teplom.

P r í k l a d 5

Lisovanie v tenkej vrstve

Bola použitá tá istá forma ako v príklade 4, opatrená úsekom s vnútorným priestorom s veľmi malou hrúbkou tak, aby bola dokázaná schopnosť polotuhej zliatiny vyplniť tento priestor a vytvoriť výrobok s malou šírkou. Bolo dokázané, že je možné úspešne získať vzorky s hrúbkou len 0,5 mm za

podmienok, použitých v príklade 4. Metalografia hotových výrobkov dokázala približne rovnaké zloženie ako v prípade pomerne väčších odliatkov z príkladu 4, išlo o rovnomernú distribúciu berýlia v horčíkovej matrici zliatiny. Je teda zrejmé, že uvedeným spôsobom je možné vyrobiť aj presné tvarové diely s malou hrúbkou.

P r í k l a d 6

Tuhnutie z polotuhého stavu *in situ*

Na obr. 2 je znázornená nedendritická mikroštruktúra, ktorá neobsahuje v zliatine horčíka a berýlia intermetalickú zlúčeninu $MgBe_3$. Zliatina tuhla na mieste po svojom získaní zlisovaním horčíka za horúca spolu s práškovým berýliom. Nedendritická štruktúra bola dosiahnutá bez použitia strihových síl vzhľadom na to, že fáza berýlia zostala v tuhom stave v priebehu celého postupu.

Štruktúra z obr. 2 bola získaná za použitia práškovej zmesi 40 % hmotnostných atomizovaného berýlia (200 mesh) a 60 % hmotnostných horčíka vo forme AZ-91D (325 mesh), prášková zmes bola zohriata vo vákuu na 593 °C, takže došlo k roztaveniu len horčíkovej zliatiny, na zlisovanie polotuhého materiálu bol použitý zvýšený tlak. Zliatina bola použitá na spracovanie v polotuhom stave podľa príkladu 7.

P r í k l a d 7

Kovanie v uzavretej forme

Z obr. 3 je zrejmé, že ani po kovaní v polotuhom stave sa nevytvorí intermetalická zlúčenina $MgBe_3$ a je zachovaná nedendritická mikroštruktúra zliatiny horčíka a berýlia, vyrobenej podľa príkladu 6. Ani pri kovaní v polotuhom stave nebolo potrebné použiť strihovú silu.

Z prekursora z príkladu 6 boli vyrobené tuhé sochory zo zliatiny horčíka a berýlia, ktoré potom boli zohriate na

566 °C v peci naplnenej argónom ako ochrannou atmosférou proti oxidácii. Predohriate sochory boli prenesené do foriem kliešťami a potom boli vložené do uzavretých dutín, kde stuhli. Na obr. 3 je znázornená výsledná mikroštruktúra po uvedenom spracovaní. Rozmery a tvar fázy berýlia sa po tomto ďalšom spracovaní nijako nezmenia vzhľadom na to, že berýlium pretrváva v tuhom stave v priebehu celého postupu.

P r í k l a d 8

Spracovanie zliatin horčíka

V tomto príklade je opísané získavanie tvarových dielov z horčíka alebo zo zliatiny horčíka a hliníka s berýliom za použitia štandardného postupu práškovej metalurgie s následným bežným spracovaním. Najskôr sa práškový horčík zmieša so 40 % hmotnostnými mletého práškoveho berýlia. Táto zmes sa potom vloží do valcového zásobníka z neoprénu alebo iného ohybného materiálu s priemerom 16,2 cm a zmes sa za studena izostaticky stlačí tlakom 138 kPa na materiál 120% obsahom pórov. Potom sa zásobník odstráni a kompaktný valec s obsahom horčíka a berýlia sa vloží na vytlačovanie do valcovej medenej nádoby.

Valcová nádoba sa spojí pomocou vhodného prídavného zariadenia na vákuové čerpadlo, vzduch a ostatné plyny sa odčerpajú a nádoba sa tesne uzavrie. Potom sa zmes vytláča pri teplote 150 až 315 °C na vytlačený materiál s priemerom 3,8 cm vo forme tuhej tyčinky, pripravenej na opracovanie na výsledný tvarový diel. Ako je zrejmé z nasledujúcej tabuľky III, modul pružnosti tohto materiálu bol $146,2 \times 10^6$ kPa a hustota tohto materiálu bola $1,787 \text{ g/cm}^3$.

Pri vykonávaní ďalšieho pokusu taktiež pri teplote 150 až 315 °C na tyčový materiál s priemerom 3,8 bol materiál rozrezaný na úseky s dĺžkou 5 až 7,5 cm. Tieto menšie valcové útvary boli zohriate na teplotu 605 °C a potom boli spracované kovaním v polotuhom stave na príslušný tvarový diel. Bol dosiahnutý rovnaký modul pružnosti a rovnakej hustoty

materiálu ako v predchádzajúcom prípade.

T a b u ľ k a III

Vlastnosti zliatin Mg/Be s rôznym obsahom Be

Be % hmot.	hustota (g/cm ³)	modul (MSI)	E/Rho (cm x 10 ⁶)	CTE (cm/cm/°Fx10 ⁻⁶)
0	1,743	6,4	259,0	14,0
5	1,743	8,2	329,9	13,6
10	1,743	10,0	400,8	13,3
15	1,743	11,8	471,7	12,9
20	1,743	13,6	542,3	12,6
25	1,770	15,4	613,2	12,2
30	1,770	17,2	684,0	11,8
35	1,770	19,0	754,9	11,4
40	1,770	20,9	825,7	11,1
45	1,770	22,8	896,6	10,7
50	1,798	24,6	965,7	10,3
62	1,798	29,2	1137,2	9,4
70	1,798	32,2	1250,7	8,8
80	1,798	36,1	1392,2	8,0
90	1,826	40,0	1533,9	7,2
100	1,826	44,0	1675,6	6,4

P r í k l a d 9

Spracovanie horčíkových zliatin v polotuhom stave

Tento príklad zhrňuje postup, ktorým je možné vytvoriť tvarové diely za použitia modifikovaného spracovania v polotuhom stave za použitia práškových zmesí s následným izostatickým lisovaním za horúca na dosiahnutie požadovanej hustoty a s následným bežným spracovaním pomocou kovania na požadovaný výsledný tvar.

Práškový horčík sa zmieša so 40 % hmotnostnými práškového berýlia a zmes sa vloží do zohriateho vákuového lisu. Lisovanie sa vykonáva pri teplote 605 °C pri tlaku 77 MPa, čím sa dosiahne hustota 95 % teoretickej hodnoty (5% porozita).

Sochor sa potom vloží do horúceho izostatického lisu a lisuje sa pri tlaku 51,7 kPa a teplote 455 °C na dosiahnutie požadovanej hustoty. Výsledný tvarový diel sa potom kuje pri teplote, pri ktorej sa nachádza v tuhom stave, napríklad pri teplote 455 °C a opracuje sa na výsledné tvarové diely s vlastnosťami, ktoré sú podobné ako v tabuľke III a sú uvedené v príklade 8.

Je tiež možné postupovať tak, že sa tvarové diely vytvoria modifikovaným spracovaním zmiešaných práškových materiálov v polotuhom stave s následným izostatickým lisovaním za horúca na dosiahnutie plnej hustoty, potom sa produkt v polotuhom stave spracuje kovaním na požadovaný tvar. Lisovanie sa horúca vo vákuu sa vykonáva pri teplote 650 °C a tlaku 7 MPa, čím sa získa 95 % teoretickej hustoty (5% porozita), potom sa sochor vykúje v polotuhom stave pri teplote 565 °C do takmer čistého tvaru, výrobok má vlastnosti, podobné tým, ktoré boli uvedené v tabuľke III.

Požadované tvarové diely je možné ľahko vyrobiť bežným spracovaním rôznymi modifikáciami spôsobu miešania horčíka alebo zliatin horčíka v práškovom stave s práškovým berýliom. Je teda možné zo zmesi práškov, stlačenej pomocou postupov, bežných v práškovej metalurgii, napríklad lisovaním vo vákuu zo horúca, VHP, izostatickým lisovaním za horúca, HIP alebo vytlačovaním získať použiteľné materiály požadovaného zloženia, vhodné na spracovanie na tvarové diely.

Spracovanie v polotuhom stave nie je nevyhnutné pre tvorbu tvarových dielov z horčíka alebo zliatin horčíka s obsahom berýlia. Je len potrebné zmes práškov horčíka alebo zliatiny horčíka a berýlia spracovávať pri teplote, ktorá je nižšia než teplota, pri ktorej dochádza k tvorbe intermetallickej zlúčeniny uvedených kovov. Táto teplota je vyššia než teplota topenia horčíka a väčšina zliatin horčíka.

Po príprave zliatiny sa zlisovaný materiál spracováva nasledujúcim spôsobom:

- i) výsledný tvarový diel sa opracováva priamo zo sochora, vytvoreného bežným miešaním a zlisovaním prášku,
- ii) sochor sa bežným spôsobom v tuhom stave vykuje, po vytvorení sochora bežným miešaním a zlisovaním prášku,
- iii) časť sochora, vytvoreného bežným miešaním a zlisovaním práškového materiálu sa v tuhom stave vytlačuje alebo
- iv) časť sochora, vytvoreného bežným miešaním a zlisovaním práškového materiálu sa bežným spôsobom valcuje.

Vopred vytvorené polotovary zo zliatiny horčíka s obsahom berýlia, získané lisovaním za horúca vo vákuu, izostatickým lisovaním za horúca alebo iným spôsobom sa ďalej spracovávajú nasledujúcimi postupmi a) až d) alebo v polotuhom stave postupmi e) až g):

- a) konečný diel sa vytvára priamo opracovaním sochora, získaného spracovaním v polotuhom stave,
- b) časť sochora získaného spracovaním v polotuhom stave sa vykuje bežným spôsobom v tuhom stave,
- c) časť sochora, získaného spracovaním v polotuhom stave sa zvyčajným spôsobom vytlačuje v tuhom stave,
- d) časť sochora, získaného spracovaním v polotuhom stave sa zvyčajným spôsobom valcuje,
- e) výsledný výrobok sa získa kovaním v polotuhom stave za použitia piesta,
- f) výsledný výrobok sa získa odlievaním vstrekom v polotuhom stave za použitia závitovky,
- g) výsledný výrobok sa získa vytlačovaním materiálu v polotuhom stave.

Je zrejmé, že je možné navrhnúť ešte celý rad modifikácií, taktiež patriacich do rozsahu vynálezu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Zliatiny horčíka ~~s obsahom berýlia~~, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú 1 až 99 % hmotnostných berýlia, zvyšok tvorí horčíková zložka, pričom zliatina je zbavená intermetallickej zlúčeniny $MgBe_{13}$.

2. Zliatiny podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú súosé tuhé častice berýlia, dispergované v horčíkovej zložke. *guľové
práškové*

3. Zliatiny podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú 5 až 80 % hmotnostných berýlia.

4. Zliatiny podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú 5 až 80 % hmotnostných súosých ^{dlh.} tuhých častíc berýlia, dispergovaných v podstate v čistom horčíku.

5. Zliatiny podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú 5 až 80 % hmotnostných súosých, ^{dlh.} tuhých častíc berýlia, dispergovaných v zložke, bohatej na horčík.

6. Zliatiny podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú podiel berýlia v zliatine s nedendritic-kou štruktúrou.

7. Zliatiny podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že sú vhodné na ďalšie spracovanie modifikovanými postupmi v polotuhom stave.

8. Zliatiny podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že sa modifikované postupy, vykonávané v polotuhom stave volia zo skupiny, tvorenej kovaním v uzavretej forme, kovaním v polotuhom stave a lisovaním v polotuhom stave.

9. Zliatiny podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že sa ^{dlh.} súosé častice berýlia volia zo skupiny, tvore-

nej mechanicky mletým práškovým berýliom a atomizovaným práškovým berýliom s časticami guľovitého tvaru.

10. Zliatiny podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že modul pružnosti zliatin je ^{min.} aspoň o 25 % vyšší než modul pružnosti horčíka.

11. Výrobok vytvorený zo zliatiny podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že

- a) jeho koeficient tepelnej rozťažnosti je v rozmedzí 6,5 až 14,4 cm/cm/°F x 10⁻⁶,
- b) jeho modul pružnosti sa nachádza v rozmedzí 43,9 až 6,8 MSI a
- c) jeho hustota je v rozmedzí 1,854 až 1,743 g/cm³.

12. Spôsob výroby zliatiny horčíka s obsahom berýlia, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa

- a) pripraví zložka s obsahom horčíka v práškovej forme a berýlium v práškovej forme,
- b) zložky s obsahom horčíka a berýlia sa zmiešajú a
- c) zložka s obsahom horčíka sa roztaví pri teplote, ktorá je vyššia než teplota tuhnutia horčíka.

13. Spôsob podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa zložka s obsahom súosých častíc tuhého berýlia disperguje v zložke s obsahom horčíka.

14. Spôsob podľa nároku 13, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa zložka s obsahom súosých častíc tuhého berýlia volí zo skupiny, tvorenej mechanicky mletým práškovým berýliom a atomizovaným práškovým berýliom s časticami guľovitého tvaru.

15. Spôsob podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zložka s obsahom horčíka je tvorená v podstate čistým horčíkom.

16. Spôsob podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zložka s obsahom horčíka je tvorená materiálom, bohatým na horčík.

17. Spôsob podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa stupeň, v ktorom dochádza k roztaveniu zložky s obsahom horčíka ~~voľí zo skupiny~~ ^{je tvorený} tvorených lisovaním za horúca vo vákuu, izostatickým lisovaním pri zvýšenej teplote a vytlačovaním.

18. Spôsob podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že následné spracovanie ~~sa voľí zo skupiny~~ ^{je} tvorených kovaním v uzavretej forme, kovaním v polotuhom stave a lisovaním v polotuhom stave.

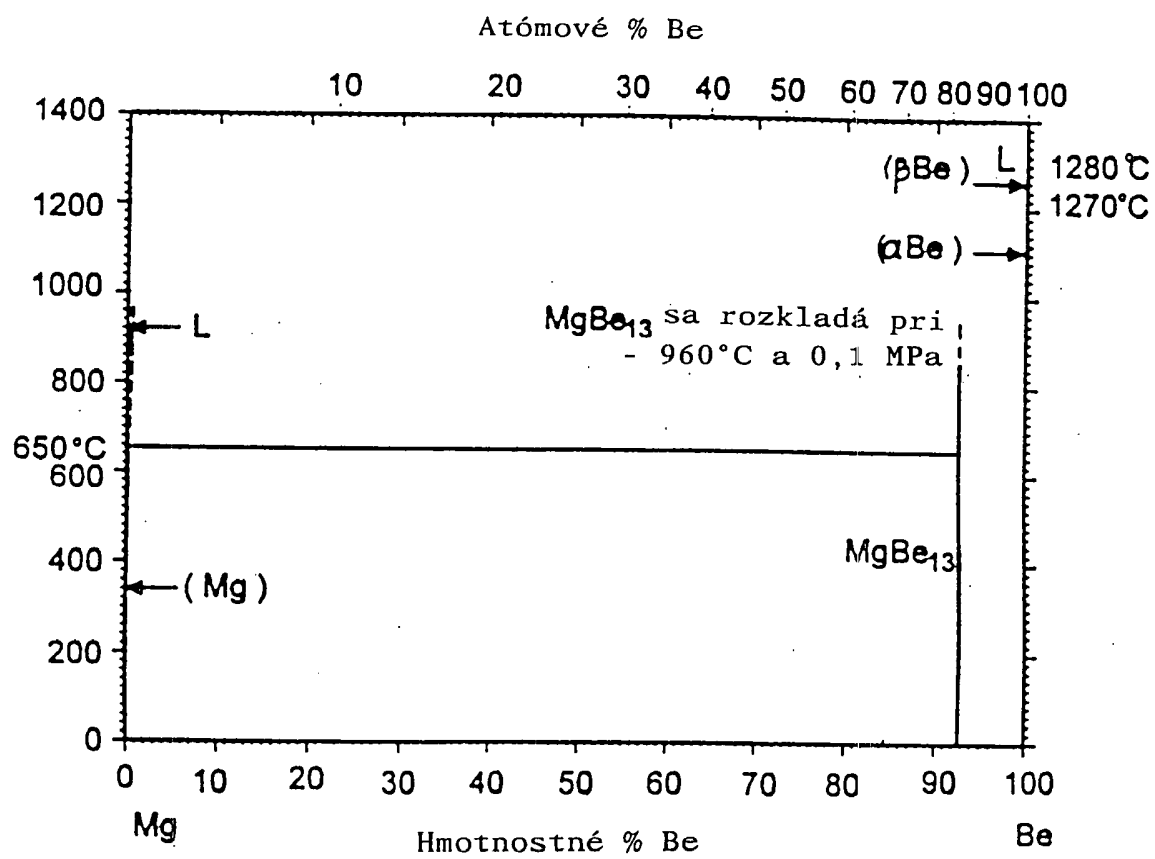
19. Spôsob výroby zliatiny horčíka s obsahom berýlia, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa

- a) vytvorí zložka s obsahom horčíka v práškovej forme a zložka s obsahom berýlia v práškovej forme,
- b) zložka s obsahom horčíka a zložka s obsahom berýlia sa zmieša,
- c) zložka s obsahom horčíka sa roztaví pri teplote, ktorá je vyššia než teplota tuhnutia zložky s obsahom horčíka za vzniku polotuhej suspenzie tuhých častíc berýlia, ktoré sú dispergované v kvapalnom horčíku,
- d) ~~takto vzniknutá polotuhá suspenzia z predchádzajúceho stupňa~~ sa spracováva odliatím.

19.

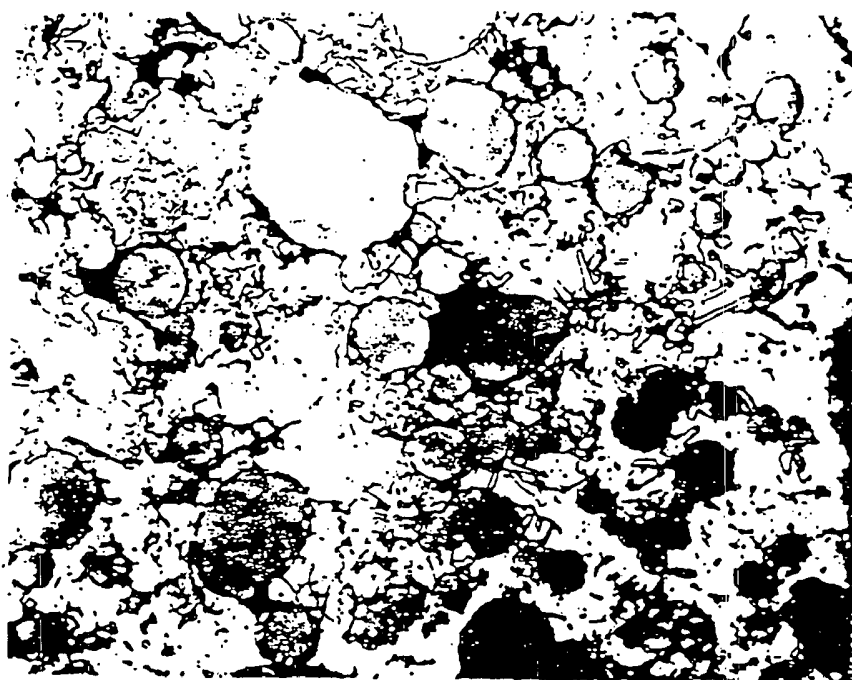
...tým, že sa vytvorí zložka s obsahom horčíka v práškovej forme a zložka s obsahom berýlia v práškovej forme, ktoré sa zmieša a roztaví pri teplote vyššej ako je teplota tuhnutia zložky s obsahom horčíka za vzniku polotuhej suspenzie tuhých častíc berýlia, ktoré sú dispergované v kvapalnom horčíku, spracovávané odlietavaním.

1 / 2

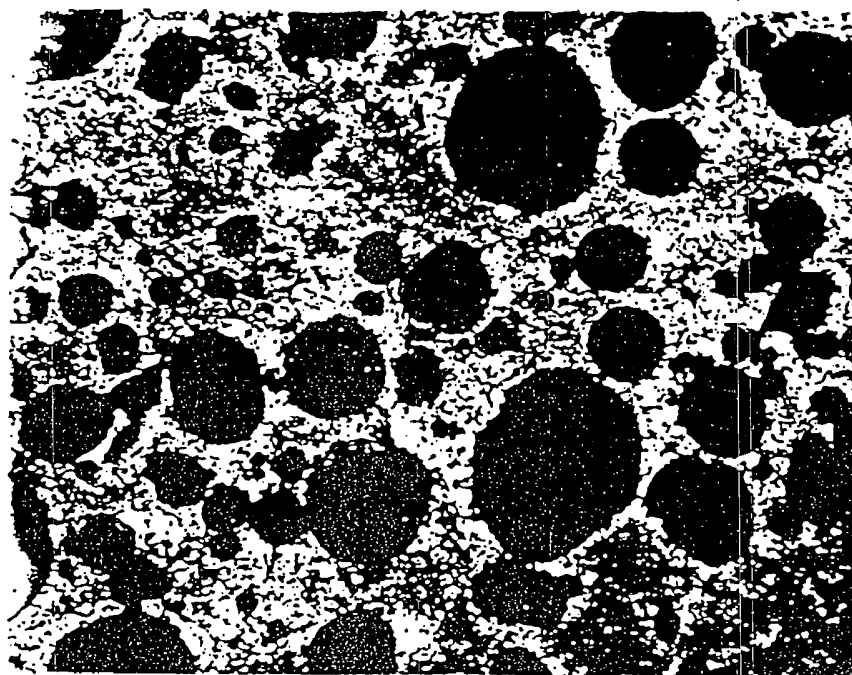


OBR. 1

2/2



OBR. 2 400X



OBR. 3 400X